

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR KATKILI CdS İNCE FİMLERİNE ve CdS/Cu₂S GÜNEŞ
PİLLERİNİN FOTOVOLTAİK PARAMETRELERİNE
ULTRAVİYOLE IŞINIMININ ETKİSİ**

GÖKÇEHAN KARACA

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. VAGİF NEVRUZOĞLU
TEZ JÜRİSİ
DOÇ. DR. MURAT TOMAKİN
YRD. DOÇ. DR. EYÜP FAHRİ KESKENLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI




RİZE-2015

Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR KATKILI CdS İNCE FİLMLERİNE ve CdS/Cu₂S GÜNEŞ PİLLERİNİN
FOTOVOLTAİK PARAMETRELERİNE ULTRAVİYOLE IŞINIMININ ETKİSİ**

Doç. Dr. Vagif Nevruzoğlu danışmanlığında, Gökçehan Karaca tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/05/2015 tarihinde Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı Adı Soyadı	İmzası
Başkan :	Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU	
Üye :	Doç. Dr. Murat TOMAKİN	
Üye :	Yrd. Doç. Dr. Eyüp Fahri KESKENLER	


Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU danışmanlığında hazırlanarak Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalına Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım süreci boyunca bilgi, öneri ve yardımlarıyla beni destekleyen danışman hocam Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU'na, Fizik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Murat TOMAKİN ve Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Eyüp Fahri KESKENLER'e teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Ayrıca bana maddi ve manevi her türlü destek sağlayan annem Kurthanım KARACA'ya, babam İsmet KARACA'ya, ve sevgili nişanlım Halil BULUT'a da teşekkür ederim.

GÖKÇEHAN KARACA

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan Bor katkılı CdS ince filmlerine ve CdS/Cu₂S güneş pillerinin fotovoltaiik değerlerine ultraviyole ışınımının etkisi başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etięi Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemleri kabul ettiğimi beyan ederim. 03/06/2015



GÖKÇEHAN KARACA

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

ÖZET

BOR KATKILI CdS İNCE FİLMLERİNE ve CdS/Cu₂S GÜNEŞ PİLLERİNİN FOTOVOLTAİK PARAMETRELERİNE ULTRAVİYOLE IŞINIMININ ETKİSİ

Gökçehan KARACA

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışmanı: Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU

Farklı yoğunluklarda bor (B) ile katkılandırılan CdS ince filmler, kimyasal püskürtme yöntemi ile cam ve SnO₂ altlıklar üzerine büyütüldü. Bor katkılı CdS ince filmlerinin kristal yapılarına, elektriksel ve optik özelliklerine ultraviyole (UV) ışığının etkisi B/Cd oranının bir fonksiyonu olarak incelendi. X-ışını kırınımı çalışmaları tüm örneklerin hegzagonal yapıda olduğunu gösterdi. Işınlandırılmış ve ışınlandırılmamış örneklerin tercihli yönelimi bor katkısı ile (101) düzleminden (002) düzlemine değiştiği tespit edildi. Bor katkısı ile (002) düzlemindeki pik şiddetinin artışı, kristal yapıdaki B₂O₃ fazından kaynaklanmaktadır. Bor katkılı örneklerde örgü parametreleri ışınlandırmadan sonra sabit kaldı. Ayrıca bor katkılı örneklerin UV ile ışınlandırmadan önce ve sonra optik geçirgenlik, fotoluminesans spektrumları, özdirenç ve taşıyıcı yoğunlukları bulundu ve elde edilen sonuçlar yorumlandı. Bor katkılı CdS/Cu₂S güneş pillerinde UV ışınımının etkisi araştırıldı ve bor katkılı güneş pillerinin fotovoltaik parametrelerinin UV ışığına karşı daha dayanıklı olduğu tespit edildi.

2015, 87 sayfa

Anahtar Kelimeler: CdS; Bor; UV Işınımı; Güneş Pili

ABSTRACT

EFFECTS of ULTRAVIOLET LIGHT on B-DOPED CdS THIN FILMS and PHOTOVOLTAIC PARAMETERS of CdS/Cu₂S SOLAR CELLS

Gökçehan KARACA

Recep Tayyip Erdoğan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
Master Thesis
Supervisor: Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU

CdS thin films of different concentrations doping with boron (B) were deposited by spray pyrolysis method on glass and SnO₂ substrates. The effects of ultraviolet light on the crystal structures, electrical and optical properties of B-doped CdS thin films were investigated as a function of (B/Cd). X-ray diffraction studies showed that all samples were in a hexagonal structure. It was determined that the preferred orientation of illuminated and non-illuminated samples changed from (101) plane to (002) plane with B doping. The increase of the peak intensity in the (002) plane with boron doping is due to B₂O₃ phase in the crystal structure. The lattice parameters of B-doped samples remained constant after illumination. Further, it was found that the optical transmittance, photoluminescence spectra, resistivity and carrier concentration of the B-doped samples before and after the illumination with UV light and the obtained results were interpreted. The effects of UV light on B-doped CdS/Cu₂S solar cell were investigated and it was determined that photoelectrical parameters of B-doped solar cells were more durable against the UV light.

2015, 87 pages

Keywords: CdS; Boron; UV Light; Solar Cell

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Yarıiletkenler Hakkında Bilgiler	1
1.3. Yarıiletken Türleri	5
1.3.1. Özden yarıiletkenler	5
1.3.2. Katkılı yarıiletkenler.....	7
1.4. Yarıiletkenlerde Bant Teorisi	9
1.4.1. Yarı Serbest Elektron Modeli	10
1.4.2. Katılarda Enerji Aralığının Oluşumu	12
1.5. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik.....	14
1.6. Katılarda Hall Olayı.....	15
1.7. Yarıiletkenlerde Fotouyarmalı Süreçler	19
1.7.1. Fotouyarmalı Süreçlerde İç Elektriksel Alanın Oluşumu.....	20
1.7.2. Fotouyarmalı Süreçlerde Hacimsel Difüzyon	22
1.7.3. Fotouyarmalı Süreçlerde Yüzeysel Difüzyon.....	25
1.8. CdS/Cu ₂ S İnce Film Güneş Pilleri.....	25
1.9. Yarıiletken İnce Film Üretim Yöntemleri	28
1.9.1. Fiziksel buharda çökeltme yöntemi	28
1.9.2. Kapalı hacimde çökeltme (close-space sublimation) yöntemi	29
1.9.3. Lazerle buharlaştırma yöntemi	29
1.9.4. Kimyasal banyo yöntemi	30
1.9.5. Kimyasal püskürtme yöntemi.....	31
1.10. Bor (B).....	34

2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	36
2.1.	Bor Katkılı CdS ve CdS/Cu ₂ S İnce Film Güneş Pillerinin Üretimi	37
2.2.	X-Işını Kırınım Analizi	38
2.2.1.	Örneklerin örgü parametrelerinin ve tane boyutunun hesaplanması	39
2.3.	Elektriksel Özdirenç Ölçümleri	40
2.4.	Hall Ölçümü	42
2.5.	Optik Özelliklerin Ölçümü	43
2.5.1.	Yasak enerji aralıklarının hesaplanması	44
2.6.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümleri	44
2.7.	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Ölçümleri	45
3.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	45
3.1.	Bor Katkılı CdS Filmlerinin Yapısal Özellikleri	45
3.2.	Bor Katkılı CdS Filmlerin Optik Özellikleri	60
3.3.	Bor Katkılı CdS Filmlerin Elektriksel Özellikleri	67
3.4.	CdS/Cu ₂ S Heterogeçit Güneş Pili'nin Fotovoltaik Ölçümleri.....	69
4.	ÖNERİLER	70
	KAYNAKLAR	71
	ÖZGEÇMİŞ	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. a) Temiz (özden) yarıiletkenin enerji bantlarının ve b) enerji bandı diyagramının şematik gösterimi	4
Şekil 2. Elmas tipli kristal örgü	6
Şekil 3. Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi a) $T = 0$ ve b) $T > 0$	7
Şekil 4. Silisyumdaki (a) donör (b) akseptör tipli katkı atomunun şematik görünümü....	8
Şekil 5. a) Donör ve b) akseptör tipli yarıiletkenlerin band diyagramları	8
Şekil 6. Yalıtkan, metal, yarımetal ve yarıiletkenlerde izinli enerji bantlarındaki elektron doluluk şeması	10
Şekil 7. a) Serbest elektronda ϵ enerjisinin k dalga vektörüyle değişimi ve b) örgü sabiti a olan tek atomlu doğrusal örgüde elektron enerjisinin dalga vektörüyle değişimi	11
Şekil 8. a) Doğrusal bir örgüdeki iyon merkezlerinin etkisi altındaki bir iletkenlik elektronunun potansiyel enerjisi ve b) $\Psi(-)^2 \approx \sin^2 \pi x/a$, $\Psi(+)^2 \approx \cos^2 \pi x/a$ ve ilerleyen bir dalga için ρ olasılık yoğunluğu	13
Şekil 9. Hall olayının geometrik modeli.....	18
Şekil 10. Işınlandırma sonucu atomların yüklerinin değişimi ile potansiyel kuyunun görüntüsü	20
Şekil 11. Kıızıl ötesi soğurmada foton-fonon etkileşmesi.....	23
Şekil 12. İnce film polikristal yapılı CdS/Cu ₂ S heterogeçit yapısı.....	26
Şekil 13. a) CdS/Cu ₂ S yapıların temastan önceki ve b) CdS/Cu ₂ S yapılarının temastan sonraki enerji bant diyagramları	27
Şekil 14. Vakumda buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi.....	29
Şekil 15. Kapalı hacimde buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi	29
Şekil 16. Lazerle buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi	30
Şekil 17. Kimyasal banyo yönteminin şematik gösterimi	31
Şekil 18. Kimyasal püskürtme yöntemi için kullanılan deneysel düzenek	33
Şekil 19. Sciencetech marka SF150C model güneş simülatörü	38
Şekil 20. Rigaku marka SmartLab X-ışını difraktometresi	39
Şekil 21. a) Van der Pauw yöntemi için kullanılan omik kontak şematik gösterimi ve b) Hall katsayısı ölçümü için kullanılan omik kontaklar	42
Şekil 22. SpektraMax M5 UV-Vis. Spektrofotometresi.....	44
Şekil 23. JEOL marka JSM-6610 Taramalı elektron mikroskobu	45
Şekil 24. UV uygulanmamış saf ve farklı B yoğunluklarındaki CdS ince filmlerine ait XRD deseni a) Saf, b) B/Cd = 10^{-3} , c) B/Cd = 10^{-2} ve d) B/Cd = 10^{-1}	47

Şekil 25. UV uygulanmış saf ve farklı B yoğunluklarındaki CdS ince filmlerine ait XRD deseni a) Saf, b) B/Cd = 10^{-3} , c) B/Cd = 10^{-2} ve d) B/Cd= 10^{-1}	48
Şekil 26. UV uygulanmış ve uygulanmamış CdS ince filmlerinin tane boyutları	50
Şekil 27. UV uygulanmamış saf CdS ince filminin SEM görüntüsü	51
Şekil 28. UV uygulanmış saf CdS ince filminin SEM görüntüsü	51
Şekil 29. UV uygulanmamış B/Cd = 10^{-3} katkılı CdS ince filminin SEM görüntüsü.....	52
Şekil 30. UV uygulanmış B/Cd = 10^{-3} katkılı CdS ince filminin SEM görüntüsü.....	52
Şekil 31. UV uygulanmamış B/Cd = 10^{-2} katkılı CdS ince filminin SEM görüntüsü.....	53
Şekil 32. UV uygulanmış B/Cd = 10^{-2} katkılı CdS ince filminin SEM görüntüsü.....	53
Şekil 33. UV uygulanmamış B/Cd = 10^{-1} katkılı CdS ince filminin SEM görüntüsü.....	54
Şekil 34. UV uygulanmış B/Cd = 10^{-1} katkılı CdS ince filminin SEM görüntüsü.....	54
Şekil 35. a) UV uygulanmamış saf CdS ince filminin AFM görüntüsü ve b) UV uygulanmış saf CdS ince filmin AFM görüntüsü.....	56
Şekil 36. a)UV uygulanmamış B/Cd = 10^{-3} katkılı CdS ince filminin AFM görüntüsü ve b) UV uygulanmış B/Cd = 10^{-3} katkılı CdS ince filminin AFM görüntüsü	57
Şekil 37. a) UV uygulanmamış B/Cd = 10^{-2} katkılı CdS ince filminin AFM görüntüsü ve b) UV uygulanmış B/Cd = 10^{-2} katkılı CdS ince filminin AFM görüntüsü	58
Şekil 38. a) UV uygulanmamış B/Cd = 10^{-1} katkılı CdS ince filminin AFM görüntüsü ve b) UV uygulanmış B/Cd = 10^{-1} katkılı CdS ince filminin AFM görüntüsü ..	59
Şekil 39. Saf CdS ince filminin UV uygulanmış ve UV uygulanmamış optik geçirgenliği.....	60
Şekil 40. B/Cd = 10^{-3} katkılı CdS ince filminin UV uygulanmış ve UV uygulanmamış optik geçirgenliği.....	61
Şekil 41. B/Cd= 10^{-2} katkılı CdS ince filminin UV uygulanmış ve UV uygulanmamış optik geçirgenliği.....	61
Şekil 42. B/Cd = 10^{-1} katkılı CdS ince filminin UV uygulanmış ve UV uygulanmamış optik geçirgenliği.....	62
Şekil 43. Farklı B yoğunluklarındaki CdS ince filmlerinin absorpsiyon grafiği a) Saf b) B/Cd = 10^{-3} c) B/Cd = 10^{-2} ve d) B/Cd = 10^{-1}	63
Şekil 44. UV Uygulanmamış farklı bor yoğunluklarındaki CdS fotolüminesans grafiği a) Saf b) B/Cd = 10^{-3} c) B/Cd = 10^{-2} ve d) B/Cd = 10^{-1}	65
Şekil 45. UV uygulanmış farklı bor yoğunluklarındaki CdS fotolüminesans grafiği a) Saf b) B/Cd = 10^{-3} c) B/Cd = 10^{-2} ve d) B/Cd = 10^{-1}	66
Şekil 46. CdS/Cu ₂ S yapısının UV ışığı altında kısa devre akımı–ışınlandırma süresi grafiği	69

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Ge, Si, GaAs ve CdS yarıiletkenlerinin bazı özellikleri	2
Tablo 2. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	35
Tablo 3. Saf ve bor katkılı CdS ince filmlerinin kristal örgü parametreleri	49
Tablo 4. CdS filmlerine ait AFM verilerinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri.....	55
Tablo 5. Farklı oranlarda B katkılı ve katkısız CdS ince filmlerinin taşıyıcı yoğunluk değerleri.....	67
Tablo 6. Farklı oranlarda B katkılı ve katkısız CdS ince filmlerinin öz direnç değerleri.....	68

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

B	Manyetik alan
E	Elektrik alan
E_A	Alıcı enerji düzeyi
E_{be}	Eksiton bağlanma enerjisi
E_D	Verici enerji düzeyi
E_G	Bant aralığı enerjisi
E_H	Hall elektrik alanı
$f(\epsilon)$	Fermi fonksiyonu
g	Elektron oluşum hızı
$g(\epsilon)$	Durum yoğunluğu fonksiyonu
h	Planck sabiti
j	Akım yoğunluğu
k	Dalga vektörü
k_B	Boltzman sabiti
k_e	Elektron dalga vektörü
k_h	Boşluk dalga vektörü
m_e	Elektron etkin kütlesi
m_h	Boşluk etkin kütlesi
n	Elektron yoğunluğu
n_0	Dengedeki elektron yoğunluğu
N_A	Birim hacim başına alıcı yoğunluğu
N_C	İletim bandındaki birim hacim başına durumların etkin sayısı
N_D	Birim hacim başına verici yoğunluğu
n_i	Özden elektron yoğunluğu
N_V	Değerlik bandındaki birim hacim başına durumların etkin sayısı
p	Boşluk yoğunluğu
p_0	Dengedeki boşluk yoğunluğu
p_i	Özden boşluk yoğunluğu
R_H	Hall sabiti
v_e	Elektronun hızı
v_h	Boşluğun hızı

σ	Elektriksel iletkenlik
ν	Frekans
ϵ	Kristalin dielektrik katsayısı
α	Soğurma katsayısı
τ	Taşıyıcı ömrü
$\epsilon_{(k)}$	Enerji dağılımı
$\mu_{(T)}$	Kimyasal potansiyel
ϵ_0	Boşluğun dielektrik katsayısı
σ_0	Karanlık iletkenlik
μ_e	Elektron hareketliliği
τ_e	Elektron sürüklenme zamanı
ϵ_e	Elektronun enerjisi
ϵ_F	Fermi enerji düzeyi
ϵ_h	Boşluğun enerjisi
τ_h	Boşluğun sürüklenme zamanı
μ_h	Boşluğun hareketliliği
ρ	Yoğunluk

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Günümüzde üzerinde yoğun olarak çalışılan konulardan bir tanesi fotovoltaik piller (güneş pilleri)'dir. Fosil yakıtların giderek azalması ve karbondioksit salınımının sebep olduğu problemlerin en aza indirilmesi gerekliliği, alternatif enerji kaynaklarının kullanımını zorunlu kılmaktadır. Yapılan tahminlere göre 2050 yılında, 30 TW (10^{12})'lık yeni enerji kaynağına ihtiyaç duyulacaktır. Bu sebeplerle artan enerji ihtiyacının karşılanması üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalar arasında güneş enerjisi dolayısıyla fotovoltaik piller öne çıkan kaynaklardan biridir. Bununla birlikte güneş pillerinde yaygın olarak kullanılabilmesi için seri üretime geçilmesinde aşılması gereken bazı önemli sorunlar vardır. Bunlar güneş pillerinin üretim maliyetlerinin pahalı, yaşam sürelerinin az ve verimlerinin düşük olmasıdır. Bu olumsuzluklar güneş pillerinde meydana gelen fiziksel süreçlerden (kristal kusurlar, kirlilikler vb.) ve dış etkiler (elektromanyetik radyasyon, elektrik alan vb.) olarak ikiye ayrılabilir. Örneğin; bazı heteroçeritlerde (CdTe/CdS, Si/CdS) optik pencere katmanı olarak kullanılan CdS' ün sürekli olarak dış etkilere maruz kalması ve buna bağlı olarak kristal yapıdaki değişimler gösterilebilir. Günümüzde CdS'e farklı safsızlık atomları difüz edilerek dış etkilerin etkisini azaltma çalışmaları yoğun bir şekilde yürütülmektedir.

1.2. Yarıiletkenler Hakkında Bilgiler

Katı cisimler elektrik özelliklerine (özdirence) göre üç gruba ayrılırlar: metallar (veya iletkenler), yalıtkanlar ve yarıiletkenler. Üstün iletkenler oda sıcaklığında metal özelliği göstermektedirler ve düşük sıcaklıklarda (1-120 K) üstün iletkenliğe sahiptirler. Katı cisimlerin sınıflandırılması şöyledir:

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

Elektrik akımını geçiren iki tür iletken vardır: elektronik geçişli ve iyonik geçişli iletkenler. Metallerde elektrik akımı taşıyıcıları elektronlar olduğu için metaller elektronsal iletkenlerdir. İyonik iletkenlerde elektrik akımı malzemenin iyonları ile taşınır ve iyonik iletkenin kompozisyonu akımın geçtiği zamanla değişmektedir. Elektrolitler iyon iletkenler grubunda olabilirler. Yarıiletken malzemeler hem elektron hem de iyon iletkenliğine sahip olabilirler. Yarıiletkenlerin çoğunluğu, silisyum (Si), germanyum (Ge), selenyum (Se), telluryum (Te) ve bileşik yarıiletkenler GaAs, GaP, InSb, InP, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, PbS, PbSe, SiC vb, elektron iletkenliğine sahiptirler. Tablo 1’de Ge, Si, GaAs ve CdS yarıiletkenlerinin bazı özellikleri verilmektedir.

Tablo 1. Ge, Si, GaAs ve CdS yarıiletkenlerinin bazı özellikleri

Özellikler	Ge	Si	GaAs	CdS
Ergime noktası (°C)	936	1420	1238	1475
Örgü parametresi (nm)	0,565	0,543	0,565	0,583
Yoğunluk (g/cm ³)	5,33	233	5,32	4,82
Elektron mobilitesi (300K)	3800	1350	6700	400
Delik mobilitesi (300K)	1800	480	400	15
Taşıyıcı yoğunluğu	2,4x10 ¹³	1,5x10 ¹⁰	1,5x10 ⁶	
Dielektrik katsayısı	16	12	10,9	9
Kırınım indisi	4	3,9	3,4	2,5
Yasak band aralığı (eV)	0,67	1,1	1,41	2,42

Isı enerjisi etkisiyle yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcılarının (elektronların ve boşlukların) yoğunlukları artmaktadır. Bu yöntemle meydana gelen yük taşıyıcılarına ısıl veya dengeleyici yük taşıyıcıları denir. Bundan başka, serbest yük taşıyıcıları ışık, elektrik alan, basınç, γ -ışınları, hızlı parçacıkların (elektronların, protonların, nötronların, iyonların vb bombardımanı) etkisiyle oluşabilir. Bu yöntemlerle meydana gelen yük taşıyıcıları denkleştirilmemiş yük taşıyıcıları olarak tanımlanırlar.

Yarıiletkenlerin karakteristik özelliklerinin dış etkenlere karşı tepkisini nasıl açıklayabiliriz? Metallerde atomlar tam olarak iyonlanmış durumdadır ve serbest elektronların yoğunluğu ($n \approx 10^{22} \text{cm}^{-3}$) atomların yoğunluğuna eşittir. Bir başka

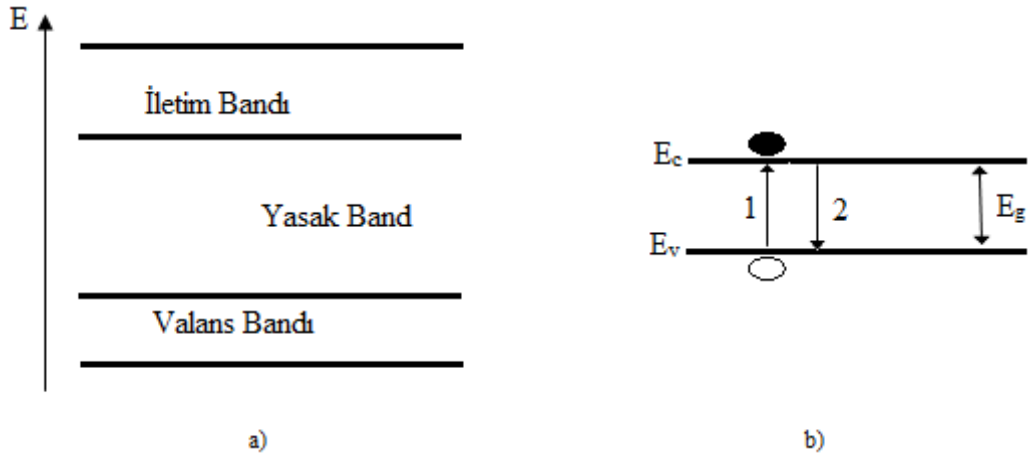
yaklaşım ile metalik yapıları pozitif iyon ortamında bulunan negatif elektron bulutu olarak düşünebilir. Bu nedenle metallerin özellikleri dış etkilerle çok az değişmektedir. Katkılandırılmamış yarıiletkenlerde ise serbest elektronların yoğunluğu ($n=10^{13}-10^{15} \text{ cm}^{-3}$) ana atomların yoğunluğundan (10^{22} cm^{-3}) çok azdır. Yarıiletken atomların dış etkilerle (ışık, elektrik alanı, basınç, hızlı parçacıklarla bombardıman vb.) iyonlaşması ve serbest elektron yoğunluğunu keskin değiştirmek mümkündür. Bunun neticesinde yarıiletken özellikleri dış etkilere bağlı olarak değişebilmektedir.

Diğer yandan serbest yük taşıyıcıların oluşma yöntemleri yarıiletken kristal yapısına, kompozisyonuna ve katkı atomlarının bulunmasına bağlıdır. Çok az miktardaki ($\% 10^{-3}-10^{-8}$) katkı atomları yarıiletkenin iletkenliğini keskin (10^8 kata kadar) değiştirebilir.

Böylece, yarıiletkenin özdirenci (iletkenlik) oda sıcaklığında $\rho=10^{-4}-10^{10} \text{ Ohm.cm}$ (veya iletkenliği $\sigma= 10^{-4}-10^{10} \text{ Ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) aralığında olabilir. Özdirencin katkılamayla veya dış etkilere (ısı, ışınlanma, elektrik ve manyetik alanlar, basınç, γ -ışınları, hızlı parçacıklarla bombardıman, fotouyarmalı süreçler vb.) kuvvetli bağımlılığı yarıiletkenin esas niteliğidir.

Kuantum teorisine göre izole edilmiş atomda elektronların enerjisi uzayda bulunan serbest elektronlardan farklı olarak kesikli olarak değişebilir. Bu kesintilerin ana kaynağı kristal içerisinde bulunan serbest elektron ve fonon etkileşmesidir. Bilindiği üzere Pauli ilkesine göre atomların her enerji düzeylerine ters yönlendirilmiş spinlere sahip en çok iki elektron yerleşebilir. Bir kristal yapı oluşum sürecinde atomlar birbirine çok yaklaşarak (yaklaşık 10^{-8} cm), Coulomb etkileşmesine maruz kalmaktadır. Atomlar arası bu etkileşmeler sonucu enerji spektrumları bantlara ayrılmaktadır. Bu bantlar valans bandı, iletim bandı ve yasak bandı olarak adlandırılmaktadır. Valans elektronlarından oluşan enerji bandına valans bandı denir (Şekil 1.a). Atomlardaki valans elektronlarının uyarılma düzeylerinden oluşan bant serbest veya iletim bandı olarak adlandırılır. İletim ve valans bandları arasında yasak band bulunmaktadır. Saf (özden) yarıiletkenin enerji band diyagramı Şekil 1.b'de gösterilmektedir. Burada E_c iletim bandındaki en küçük enerji düzeyini ifade etmektedir. Bu enerji düzeyine iletim bandının dibi denir. E_v valans bandındaki elektronların en büyük enerjisidir ve bu enerji

düzeıı valans bandının tavanı olarak adlandırılır. İletim bandının dip ve valans bandının tavan aralarının farkı $E_g = E_c - E_v$ yarıiletkenin yasak enerji band genişliğini karakterize eder. Kusursuz ve katkısız yarıiletkenlerde elektronlardan kaynaklanan enerji seviyeleri yasak bant aralığında olamaz. Yasak bant genişliği yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve atomların türü ile belirlenir. Bundan dolayı farklı yarıiletkenlerin yasak bant genişliği 0,1 eV'dan 5 eV'a kadar değişebilir.



Şekil 1. a) Temiz (özden) yarıiletkenin enerji bantlarının ve b) enerji bandı diyagramının şematik gösterimi

Yarıiletkenlerin yasak bant genişliği sıcaklık arttıkça değişir. Bu olayın nedenleri kristaldeki atomların ısısal titreşim genliğinin ve atomlar arası uzaklığın sıcaklıkla değişmesine bağlıdır. Yarıiletkenlerin çoğunda sıcaklık arttıkça yasak bant genişliği küçülmektedir.

Isı enerjisinin belli değerlerinde kristaldeki atomlar arası bağlar kopabilir ve bu bağın içerdiği elektron serbest kalabilir. Atomlar arası bağdan kopan elektronun yerinde boşluk meydana gelir. Bu olay elektron-boşluk çiftlerinin oluşması (veya jenerasyonu) olarak tanımlanır. Bu olayın sonucunda iletim bandında serbest elektron ve valans bandında serbest boşluk meydana gelerek yapıyı dinamik bir hale getirmektedir. Aynı zamanda yarıiletkende bu olayın tersi olayını da gözlemlemek mümkündür. Bu olaya elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi (veya rekombinasyonu) denir. Şekil 1.b'de bu iki olay, elektron-boşluk çiftlerinin oluşması ve birleşmesi, şematik olarak 1 ve 2 geçişleriyle gösterilmektedir. Termodinamik denge durumunda yük taşıyıcılarının (elektronların ve boşlukların) oluşma ve birleşme olayları karşılıklı denkleştirilmiştir.

Bu durumda yarıiletkende dengeleyici elektronlar (n_o yoğunluklu) ve boşluklar (p_o yoğunluklu) gözlemlenmektedir. Ayrıca ısısal olmayan etkiyle de (ışık, elektrik alanı, basınç, hızlı iyonlar, protonlar ve elektronlarla bombardıman vb.) yarıiletkende yeni yük taşıyıcılar meydana getirilebilir. Bu durumda elektronların (n) ve boşlukların (p) dengeleyici olmayan yoğunluğunu, dengeleyici yoğunluklarından (n_o ve p_o) daha fazladır. Yani $\Delta n = n - n_o$ ve $\Delta p = p - p_o$ dir.

1.3. Yarıiletken Türleri

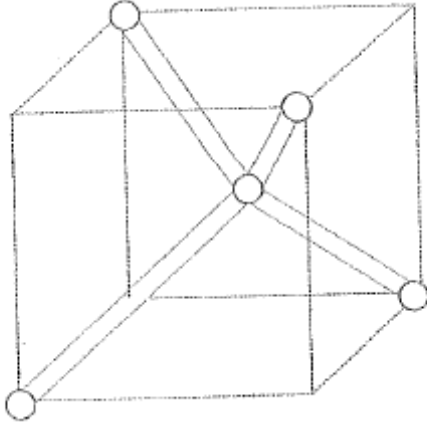
Yarıiletkenler katkı durumlarına göre özden yarıiletkenler ve katkılı yarıiletkenler olmak üzere iki başlık altında incelenmektedir. Özden yarıiletkenlerde, iletkenlik bandındaki elektronların yoğunlukları ile valans bandındaki serbest boşlukların yoğunlukları eşittir. İçerisinde belirli oranlarda katkı içeren yarıiletkenlere de katkılı yarıiletkenler denir.

1.3.1. Özden yarıiletkenler

Temiz (yani katkısız ve kusursuz) silisyum yarıiletken örneğinde özden yük taşıyıcılarının üretimini göz önüne alalım. Silisyum atomu periyodik cetvelin dördüncü grubunda bulunmaktadır ve atom kabuklarında elektron dağılımı şöyledir: ${}_{14}\text{Si}$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$). Silisyum atomunun dış (veya valans) kabuğunda dört elektron ($3s^2 3p^2$) yerleşmektedir. Silisyum kristali oluştuğunda, her silisyum atomunun dört valans elektronları ($3s^2 3p^2$) durumundan (sp^3) durumunda geçmektedirler. Silisyum örgüsünde her atom tetrahedron merkezinde yerleşmektedir ve etrafında dört komşu bulunmaktadır. Yarıiletken silisyum yapısı elmas (karbon) kristalin yapısına benzemektedir. Elmas yapıya benzer tipteki kristal örgüsü kübik yapıya sahiptir ve bu yapıda her silisyum atomunun dört valans elektronu komşu atomlarla kovalent bağla birleşirler (Şekil 2). Silisyum her kovalent bağında iki elektron bulunmaktadır (Şekil 2'de kovalent bağlar çift çizgilerle işaretlenmektedir).

Silisyum örgüsündeki kovalent bağların iki boyutta gösterimi Şekil 3'te verilmektedir. Burada örgü düğümlerinde +4 yüklü silisyum iyonları yerleşmektedir.

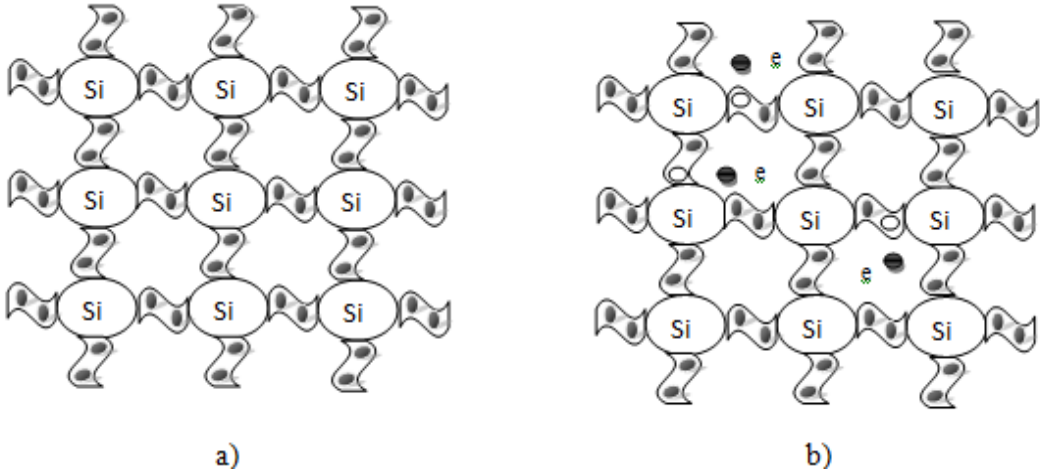
Her silisyum iyonu dört valans elektronuna sahiptir. kovalent bağı oluşturan valans elektronları (her bağda iki elektron) Şekil 3'te koyu noktalarla gösterilmektedir.



Şekil 2. Elmas tipli kristal örgü

Mutlak sıfırda kovalent bağlarda hiçbir elektron eksikliği söz konusu değildir (Şekil 3. a). Isısal enerjinin etkisiyle bazı kovalent bağlarda kopma meydana gelebilir. Bunun sonucunda kopan elektron serbest kalır ve elektronun boş yerinde boşluk oluşur (Şekil 3. b). Böylece ısının etkisiyle silisyumda elektron ve boşluk çifti oluşur. Özden yarıiletkenlerde, valans bağların kopması nedeniyle, eşit sayıda serbest elektronlar ve boşluklar oluşması ile tanımlanır. Özden yarıiletkenlerde yasak band enerjisi (E_g) ana atomlar arası bağların kopma enerjisinin veya elektron-boşluk çiftlerinin aktivasyon enerjisini karakterize eder. Dış elektrik alan özden yarıiletkene uygulandığında, elektrik akımı elektron ve boşluk yönlenmiş hareketinden meydana gelir.

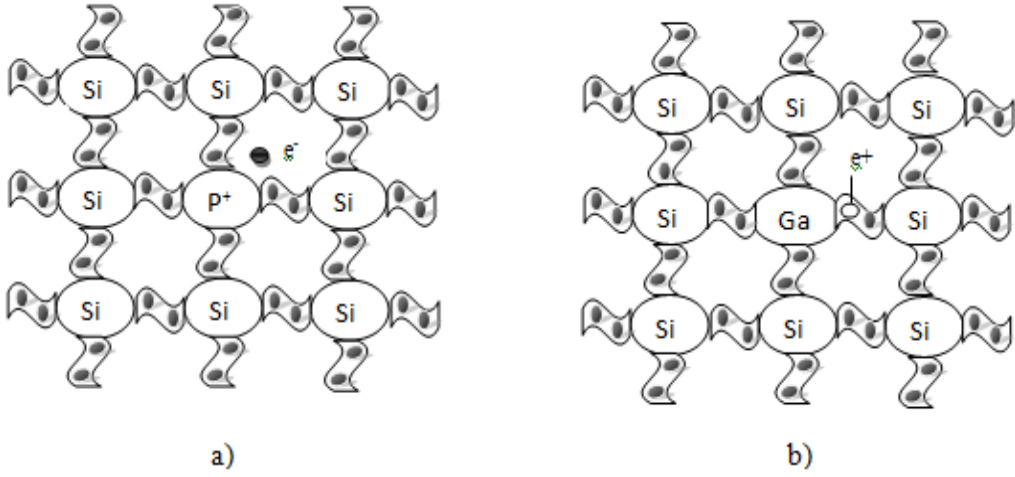
Özden yarıiletkende iletkenliğe katkı atomlarının etkisini ihmal edebiliriz. Mutlak sıfırda özden yarıiletkende serbest yük taşıyıcıları bulunmamaktadır yani valans bandı elektronlarla tam olarak doldurulmuştur (boşluklar yok) ve iletim bandında serbest elektronlar bulunmamaktadır. Sıcaklık arttıkça kırılmış valans bağların sayısı artar ve bu nedenle serbest elektronların ve boşlukların yoğunluğu artar. Özden yarıiletkenin band diyagramında serbest elektron ve boşlukların ısısal yöntemle oluşturulması, elektronların valans bandından iletim bandına geçişlerle ve boşlukların valans bandında oluşması ile şematik olarak gösterilebilir (Şekil 1.b).



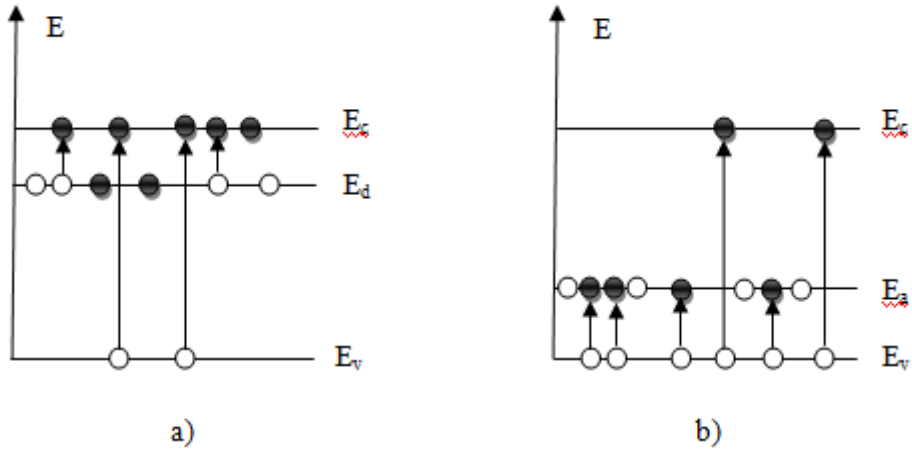
Şekil 3. Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi a) $T = 0$ ve b) $T > 0$

1.3.2. Katkılı yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin çoğunda oda sıcaklığındaki iletkenliği, katkı atomlarının etkisiyle değişir. İletkenliği katkılarla belirlenen yarıiletkenlere katkı yarıiletken denir. Yüksek sıcaklıklarda, katkıyla belirlenen iletkenlik özden iletkenliğe geçebilir. Silisyum yarıiletkeninde katkı yarıiletkenliğinin meydana gelme mekanizmasını göz önüne alalım. Silisyum örgüsünün bir düğümüne beşinci grup atomu olan fosforun (P) yerleştiğini kabul edelim. Elektronların fosfor atomunun kabuklarındaki dağılımı $_{15}\text{P}$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$) şeklindedir ve dış (valans) kabuğunda beş elektron ($3s^2 3p^3$) durumunda yerleşmektedir. Fosfor atomu silisyum örgüsünün bir düğümünü işgal ettiğinde, fosforun dört valans elektronu komşu dört silisyum atomlarıyla kovalent bağlar oluşturmaktadır (Şekil 4.a). Fosforun beşinci elektronunun kovalent bağ kurmaya imkanı yoktur; çünkü komşu silisyum atomlarının tüm elektronları bağlara yerleşmiştir. Bu nedenle beşinci elektron fosfora zayıf bağlıdır, zira bu elektron komşu pozitif yüklü silisyum iyonlarının etkisi altındadır. Düşük sıcaklıklarda beşinci elektron fosfor atomunun etrafında bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise bu elektron fosforun etkisinden ayrılabilir ve sonra kristalde serbest hareket edebilir.



Şekil 4. Silisyumdaki (a) donör (b) akseptör tipli katkı atomunun şematik görünümü



Şekil 5. a) Donör ve b) akseptör tipli yarıiletkenlerin band diyagramları

Fosforun iyonlaşma süreci nedeniyle, fosfor atomu pozitif yüklü iyonla çevrilir. Yarıiletkende elektron veren katkı atomuna verici veya donör denir. İletkenliği donör katkısıyla karakterize olunan yarıiletken elektron veya n-tipi yarıiletken denir. n-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar ve azınlık yük taşıyıcıları boşluklardır.

Donör tipli katkı, yarıiletkenin yasak bandının içinde izin verilmiş enerji düzeyinin oluşmasına yol açar (Şekil 5. a). Bu enerji düzeyi iletim bandının dibinden biraz aşağıda yerleşmektedir. Zira donör tipli fosfor atomunun iyonlaşma enerjisi (ΔE_d), yarıiletkenin ana silisyum atomları arası kovalent bağların kopma enerjisinden (E_g) çok küçüktür.

Şimdi periyodik cetvelin üçüncü grubunda bulunan galyum (Ga) atomunun silisyumdaki değişikliklerini göz önüne alalım. Galyum atom kabuklarında elektron dağılımı ${}_{31}\text{Ga} (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^{10} 4s^2 4p^1)$ şeklindedir ve valans kabuğunda üç elektron ($4s^2 4p^1$) durumlarında yerleşmektedir. Dört değerlikli silisyum yarıiletkenine üç değerlikli galyum atomu girdiğinde, komşu silisyum atomlarının birinin bandı dolmamaktadır (Şekil 5b). Galyum atomunun dolmamış bağına komşu silisyum atomundan bir elektron geçebilir. Bunun sonucunda, negatif yüklü galyum iyonu oluşur ve silisyum bağlarıyla hareket eden boşluk meydana gelir.

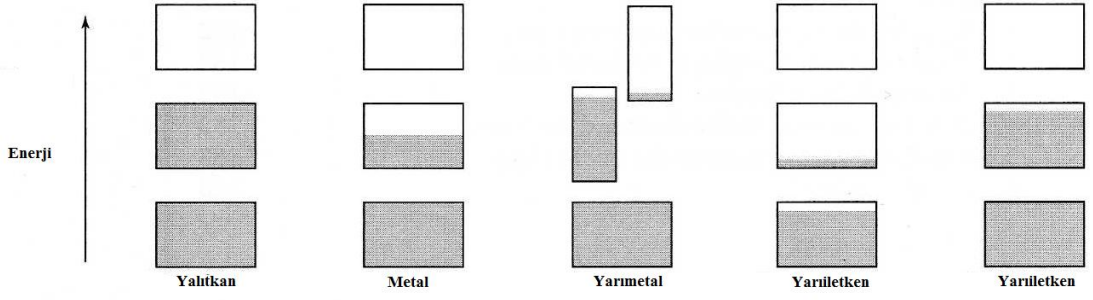
Yarıiletkenlerde elektronları alan katkı atomlarına alıcı veya akseptör denir ve iletkenliği akseptör tipi katkıyla belirlenen yarıiletken, boşluk veya p-tipi yarıiletken olarak tanımlanır. p-tipi yarıiletkeninde çoğunluk yük taşıyıcıları boşluklardır ve azınlık yük taşıyıcıları elektronlardır.

Akseptör tipli katkı, yarıiletkenin yasak bandı içinde (valans bandının tavanın üstünde) enerji düzeyi (E_a) oluşturur. ((Şekil 5.b)'de küçük oklarla gösterilmektedir.) İyonlaşma sonucunda valans bandında serbest boşluklar oluşur (Caferov, 1998).

1.4. Yarıiletkenlerde Bant Teorisi

Serbest elektron modeli bize katıların ısı sığası, termal iletkenlik, elektrik iletkenlik, magnetik geçirgenlik elektrodinamiği hakkında çok iyi bilgi vermektedir. Ancak bu modelin en önemli dezavantajı metal, yarımetal ve yarıiletkenler arasındaki farkı, Hall katsayılarının pozitif değerler alabilmesini, serbest atomlardaki valans elektronlarıyla metaldeki iletkenlik elektronları arasındaki ilişkiyi ve özellikle magnetik transport konusunda olduğu gibi birçok transport özelliklerini açıklayamamaktadır.

Her katı maddenin yapı taşları atom ve elektronlardır. Elektrik iletkenliği açısından önemli olan konu uygulanan bir elektrik alanda elektronların nasıl davrandığıdır. Elektrik alan uygulandığında kristaldeki elektronlar, daha önce var olmayan kesikli yörüngelere yerleşerek enerji bantları içinde yer alırlar. Enerji aralıkları veya bant aralıkları denilen bu yasak bölgeler iletkenlik elektron dalgalarının kristal iyonları ile etkileşmesi sonucu oluşur.



Şekil 6. Yalıtkan, metal, yarımetal ve yarıiletkenlerde izinli enerji bantlarındaki elektron doluluk şeması

İzinli enerji bantları tamamen dolu veya tamamen boş ise kristal, bir yalıtkan gibi davranır, çünkü elektronlar bir elektrik alanda hareket edemezler. Bir veya daha çok bant yarı dolu ise kristal, bir metal gibi davranır. Bir veya daha çok bant zayıf oranlarda dolu veya boş ise kristal, bir yarımetal veya yarıiletken olur.

İletken ve yalıtkanlar arasında farkı anlamak için, serbest elektron modelini genişletmek ve kristaldeki periyodik örgü yapısını hesaba katmak gerekir. Bu yeni durumda ortaya çıkan en önemli özellik, bant aralıklarının oluşabileceği kavramıdır (Kittel, 1976).

1.4.1. Yarı Serbest Elektron Modeli

Serbest elektron modelinde, elektronun alabileceği enerji değerleri sıfırdan sonsuza kadar dağılmıştır. Serbest elektron modelinde, elektronun alabileceği enerji değerleri;

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (1)$$

şeklinde sürekli bir dağılımına sahiptir. Bir kenarı L uzunlukta bir kübün periyodik sınır koşulları için dalga sayıları;

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L} ; \pm \frac{4\pi}{L} ; \dots$$

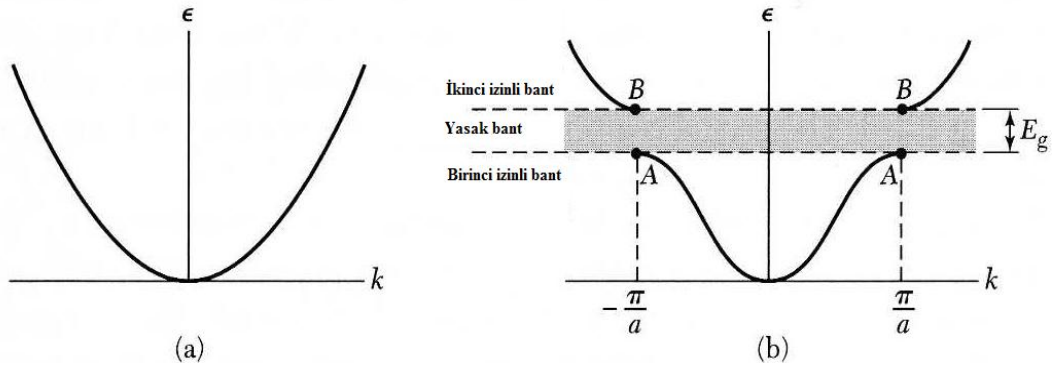
olur. Serbest elektron dalga fonksiyonları ise,

$$\psi_r = e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2)$$

şeklinde $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ momentuma sahip ilerleyen dalga yapısındadır.

Yarı serbest elektron modelinde bir kristalin band yapısı, band elektronları ile periyodik iyon potansiyelleri arasındaki zayıf etkileşme ile açıklanabilir. Bu model metallerde elektron davranışı konusundaki tüm soruları kalitatif olarak açıklayabilmektedir.

Bir kristalde dalga ilerlemesinin karakteristik özelliğinin Bragg yansıması olduğu bilinir. Enerji aralıkları oluşmasının nedeni kristalde elektron dalgalarının Bragg yansımasıdır. Bu enerji aralıkları bir katının yalıtkan veya iletken olmasının başlıca nedenidir.



Şekil 7. a) Serbest elektronda ϵ enerjisinin k dalga vektörüyle değişimi ve b) örgü sabiti a olan tek atomlu doğrusal örgüde elektron enerjisinin dalga vektörüyle değişimi

Enerji bandlarının oluşmasını basit olarak açıklayabilmek için, örgü sabiti a olan doğrusal kristal problemine bakarsak, bant yapısının alt bölgesi Şekil 7.a'da tamamen serbest elektronlar için Şekil 7.b'de yarı serbest fakat $k = \pm\frac{\pi}{a}$ değerinde bir enerji aralığı olan elektronlar için gösterilmiştir. \vec{k} dalga sayılı bir dalganın kırınımı için $(\vec{k}+\vec{G})=k^2$ Bragg koşulu tek boyutta yazılırsa

$$k = \pm \frac{1}{2}G = \pm n \frac{\pi}{a} \quad (3)$$

olur. Burada $G = \frac{2\pi N}{a}$ ters örgü vektörü ve n bir tam sayıdır. İlk yansımalar ve ilk enerji aralığı $k = \pm \frac{\pi}{a}$ da oluşur. k uzayında $-\frac{\pi}{a}$ ile $+\frac{\pi}{a}$ arasındaki bölgeye bu örgünün birinci Brillouin bölgesi denir. n tam sayısının diğer değerleri için başka enerji aralıkları oluşur. Verilen $k = \pm \frac{\pi}{a}$ değerlerindeki dalga fonksiyonları $e^{i\pi x/a}$ veya $e^{-i\pi x/a}$ şeklinde ilerleyen serbest elektron dalgası şeklinde değildir. Bu özel k değerlerinde dalga fonksiyonları sağa veya sola eşit ilerleyen eşit miktarda bileşenlerden oluşur. $k = \pm \frac{\pi}{a}$ Bragg koşulu sağlandığı zaman, sağa ilerleyen bir dalga Bragg etkisi ile sola, sola ilerleyen dalga ise sağ yöne yansır. Ardışık her Bragg yansıması dalganın ilerleme yönünü tersine çevirir. Ne sağa nede sola ilerleyebilen durağan bir dalga oluşur.

Elektronun zaman içinde kararlı durumu durağan dalgalarla temsil edilir. $e^{\pm i\pi x/a}$ gibi ilerleyen iki dalga kullanarak durağan iki dalga şöyle kurulabilir:

$$\Psi(+)= e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} = 2 \cos \pi x/a \quad (4)$$

$$\Psi(+)= e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} = 2i \sin \pi x/a \quad (5)$$

Durağan dalgalar, $x \rightarrow -x$ yapıldığında işaret değiştirme özelliklerine göre (+) veya (-) ile gösterilmişlerdir. Her ikisi de eşit miktarda sağa veya sola ilerleyen bileşenlere sahiptirler (Kittel, 1976).

1.4.2. Katılarda Enerji Aralığının Oluşumu

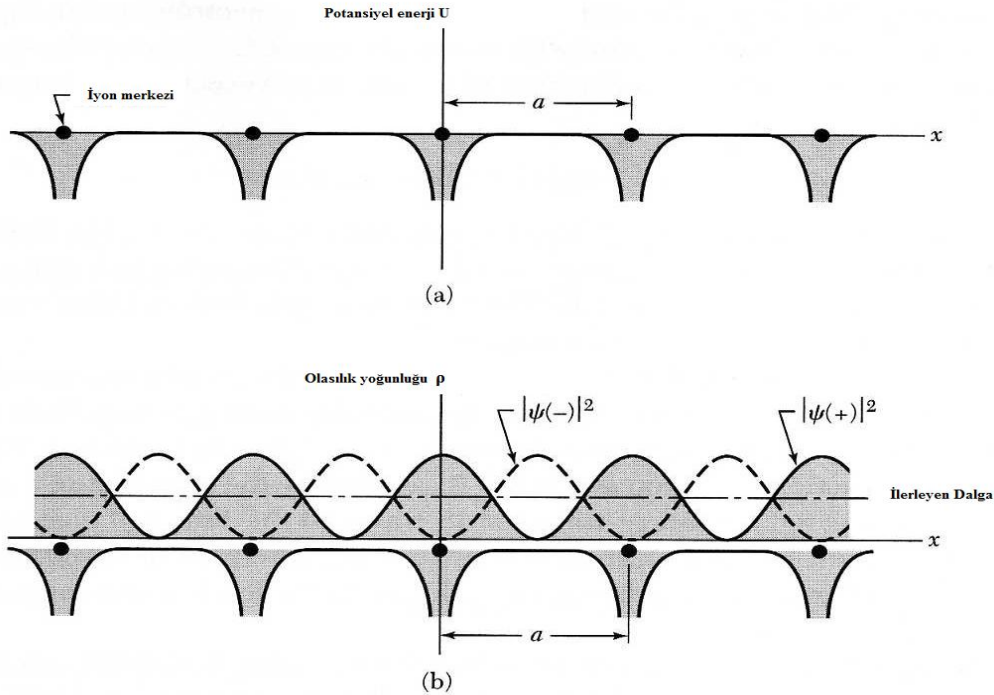
Durağan $\Psi(+)$ ve $\Psi(-)$ dalgaları elektronların kristal yapıda farklı düzlemlerde yığılmalarına yol açar. Farklı potansiyel enerjilere sahip meydana gelen bu iki dalga enerji aralığının kaynağı olarak tanımlanmaktadır. Bir parçacığın kristal yapıda bulunma olasılık yoğunluğu $\rho = \Psi^* \Psi = |\Psi|^2$ ile verilir. Salt bir ilerleyen dalga için $\rho = e^{ikx} e^{-ikx} = 1$ olacağından yük yoğunluğu düzgün dağılmış olur. Düzlem

dalgalarının lineer toplamında yük yoğunluğu homojen olarak dağılım sergilemez. Örneğin denklem (4)'deki $\Psi(+)$ durağan dalgası için:

$$\rho(+)=|\Psi(+)|^2 \approx \cos^2 \pi x/a \quad (6)$$

olur. Şekil 8'de görüldüğü gibi elektron yığılması $x=0,a,2a, \dots$ noktalarındaki iyonlar üzerinde oluşur ve buralarda potansiyel enerji en düşük değerdedir.

Şekil 8a'da pozitif iyon merkezlerinin oluşturduğu alanda iletkenlik elektronlarının elektrostatik potansiyel enerji değişimi görülmektedir. İyon merkezleri net pozitif yük taşırlar çünkü bir metalde atomların valans elektronları serbest hale geçip iletkenlik bandını oluştururlar pozitif bir iyonun oluşturduğu alanda bir elektronun potansiyel enerjisi negatif olacağından elektron iyon etkileşmesi çekicidir.



Şekil 8. a) Doğrusal bir örgüdeki iyon merkezlerinin etkisi altındaki bir iletkenlik elektronunun potansiyel enerjisi ve b) $|\Psi(-)|^2 \approx \sin^2 \pi x/a$, $|\Psi(+)|^2 \approx \cos^2 \pi x/a$ ve ilerleyen bir dalga için ρ olasılık yoğunluğu

Diğer durağan dalga $\Psi(-)$ için olasılık yoğunluğu:

$$\rho(-) = |\Psi(-)|^2 \approx \sin^2 \pi x / a \quad (7)$$

olur ve elektronlar iyon merkezlerinden uzakta bulunurlar. Şekil 8.b de $\Psi(+)$ ve $\Psi(-)$ durağan dalgaları ve ilerleyen bir dalga için elektron yoğunlukları gösterilmiştir.

Bu üç yük dağılımı için potansiyel enerjinin ortalama veya beklenen değerinin hesapladığımızda $\rho(+)$ nın ilerleyen dalganınkinden daha küçük, $\rho(-)$ ise ilerleyen dalganınkinden daha büyük olduğu bulunur. $\rho(-)$ ve $\rho(+)$ dağılımlarının enerjileri arasındaki fark E_g ise genişliği E_g olan bir enerji aralığı oluşur. Şekil 8 de enerji aralığının hemen altındaki A noktasında dalga fonksiyonu $\Psi(+)$, hemen üstündeki B noktasında ise $\Psi(-)$ olur (Kittel, 1976).

1.5. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik

Taşıyıcıların elektrik ve manyetik alanlardaki hareketini açıklamak amacıyla, elektronlar ve boşluklar için aşağıdaki ifadeler kullanılmaktadır.

$$m_e \left(\frac{d\vec{v}_e}{dt} + \frac{\vec{v}_e}{\tau_e} \right) = -e\vec{E} - e\vec{v}_e \times \vec{B} \quad (8)$$

$$m_h \left(\frac{d\vec{v}_h}{dt} + \frac{\vec{v}_h}{\tau_h} \right) = +e\vec{E} + e\vec{v}_h \times \vec{B} \quad (9)$$

Doğru akım uygulamasında elektrik alanı bulunduğunda denklem (8) ve (9)'un çözümleri aşağıdaki gibi olmaktadır.

$$\vec{v}_e = -\frac{e\tau_e}{m_e} \vec{E} = -\mu_e \vec{E} \quad (10)$$

$$\vec{v}_h = \frac{e\tau_h}{m_h} \vec{E} = -\mu_h \vec{E} \quad (11)$$

Burada \vec{v}_e ve \vec{v}_h sırası ile elektron ve boşlukların sürüklenme hızlarıdır. Burada elektron ve boşlukların hareketlilikleri ise;

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e} \text{ ve } \mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h} \quad (12)$$

ile verilmektedir. Elektron ve boşluk yüklerinin toplam oluşturduğu elektrik akım yoğunluğu,

$$\vec{j} = -ne\vec{v}_e + pe\vec{v}_h = \left(\frac{ne^2\tau_e}{m_e} + \frac{pe^2\tau_h}{m_h} \right) \vec{E} \quad (13)$$

$$\vec{j} = (ne\mu_e + pe\mu_h) \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (14)$$

dir. Bu bağıntı, σ elektriksel iletkenliği ile verilen Ohm yasasıdır.

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h \quad (15)$$

Elektron ve boşluk hareketlilikleri çoğunlukla karşılaştırılabilir olduklarından, bağıl taşıyıcı yoğunlukları, elektronların ve boşlukların iletkenliğe yaptıkları bağıl katkıları belirlerler. Özden yarıiletkenlerde bu iki katkı, çoğunlukla birbirine yakın olup, katkılı yarıiletken olan sıcaklık bölgesinde ise normal olarak çoğunluk taşıyıcıları hakimdir (Öncel, 2014).

1.6. Katılarda Hall Olayı

Bir metal \vec{B} manyetik alanı içine yerleştirildiğinde ve içinden \vec{j} akım yoğunluğu geçirildiğinde aşağıdaki bağıntı ile verilen enine bir \vec{E}_H elektrik alanı meydana gelir;

$$\vec{E}_H = R_H \vec{B} \times \vec{j} \quad (16)$$

Bu Hall olayıdır ve R_H Hall sabiti olarak bilinir. Hall olayı ölçümlerinde kullanılan deneyin geometrisi Şekil 9'da gösterilmiştir. Olayın başlangıcı manyetik alan içinde iletim elektronlarına etkiyen $-e\vec{v} \times \vec{B}$ Lorentz kuvvetidir. Şekil 9'da, x yönünde \vec{j} akımına karşılık gelen elektronların \vec{v} sürüklenme hızının yönünü göstermektedir. Lorentz kuvveti elektronları aşağıya doğru saptırma eğilimi gösterir ve bu da metalin alt yüzünde negatif yük yoğunluğunun hızlı birikimine sebep olur. Sonuçta -y yönünde meydana gelen \vec{E}_H elektrik alanı, uçlarında elektriksel bağlantıları olan uzun bir çubukta olduğu gibi, akımın x yönünde akmasının devamına neden olur.

Böylece, $v_y = 0$ olan kararlı durumda, bu geometride (8) hareket denkleminin x ve y bileşenleri,

$$\begin{aligned} m_e v_x / \tau &= -eE_x \\ 0 &= -e(E_y - v_x B) \end{aligned} \quad (17)$$

biçimindedir. Bu denklemlerin ilki, σ elektriksel iletkenliğinin manyetik alanın varlığından etkilenmediğini gösterir. İkinci denklemden

$$E_y = v_x B = j_x B / (-ne) \quad (18)$$

elde edilir. Bu denklem, denklem (16) ile karşılaştırılırsa,

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (19)$$

sonucuna ulaşılır.

İki tip taşıyıcı bulunduran bir yarıiletken, hesaplama daha karmaşıktır. Bununla birlikte, taşıyıcının bir tipinin yoğunluğu çoğunlukla ötekenden çok daha büyüktür ve böylece n-tipi yarıiletken ($n \gg p$)

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (20)$$

ve p-tipi yarıiletken ($p \gg n$)

$$R_H = +\frac{1}{pe} \quad (21)$$

ifadeleri kullanılabilir. Hall olayının işareti çoğunluk yük taşıyıcının işareti ile belirlenir ve R_H 'ın ölçülmesi taşıyıcı yoğunluğunun belirlenmesini mümkün kılar. Denklem (15), (17) ve (18) birleştirilirse ve iletkenlikte çoğunluk taşıyıcılarının baskın olduğu varsayılırsa taşıyıcı hareketliliği için,

$$\mu = |R_H| \sigma \quad (22)$$

ifadesine ulaşılır.

Kristalde hem elektronların ve hem de boşluklerin önemli oranlarda var olduğu durumda Hall katsayısının hesaplanması daha karmaşıktır. Denklem (14) ve (15)'un kararlı durum çözümleri,

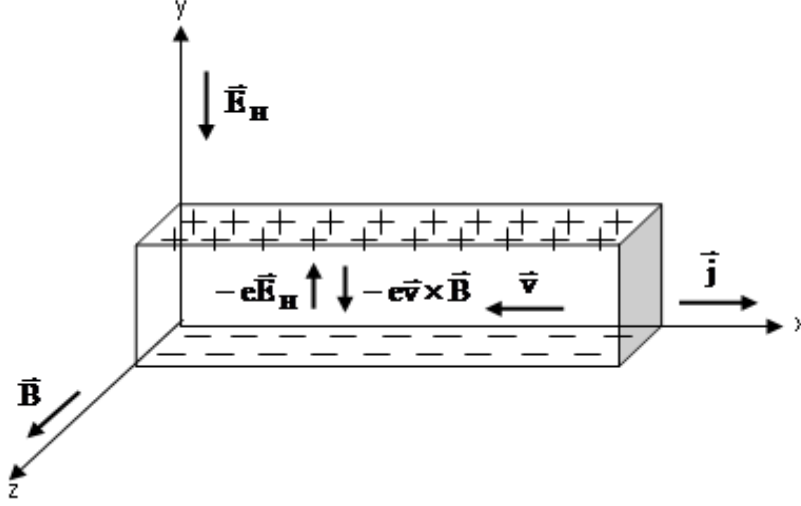
$$\vec{v}_e = -\frac{e\tau_e}{m_e} (\vec{E} + \vec{v}_e \times \vec{B}) = -\mu_e (\vec{E} + \vec{v}_e \times \vec{B}) \quad (23)$$

$$\vec{v}_h = \frac{e\tau_h}{m_h} (\vec{E} + \vec{v}_h \times \vec{B}) = \mu_h (\vec{E} + \vec{v}_h \times \vec{B}) \quad (24)$$

dir. Bu durumda \vec{j} akım yoğunluğu,

$$\vec{j} = -ne\vec{v}_e + pe\vec{v}_h = ne\mu_e(\vec{E} + \vec{v}_e \times \vec{B}) + pe\mu_h(\vec{E} + \vec{v}_h \times \vec{B}) \quad (25)$$

olur. Şekil 9'daki deneysel geometri ele alınır, bu geometri için sınır koşulları, $j_y = 0$ olmasını gerektirir.



Şekil 9. Hall olayının geometrik modeli

Taşıyıcı hızlarının y bileşenlerinin B 'ye göre lineer olduğu ve B 'ye göre sadece birinci mertebeye kadar terimlerin tutulduğu dikkate alınır,

$$j_x = eE_x(n\mu_e + p\mu_h)$$

ve

$$j_y = 0 = eE_y(n\mu_e + p\mu_h) - eB_z(n\mu_e v_{ex} + p\mu_h v_{hx}) \quad (26)$$

denklem (25) ve (26) kullanılırsa

$$j_y = eE_y(n\mu_e + p\mu_h) + eB_z E_x (n\mu_e^2 - p\mu_h^2) \quad (27)$$

ifadeleri elde edilir. Bu iki denklem arasında E_x yok edilirse

$$E_y = -\frac{j_x B_z (n\mu_e^2 - p\mu_h^2)}{e(n\mu_e + p\mu_h)^2} \quad (28)$$

ifadesi elde edilir. Hall katsayısının tanımından (denklem (16))

$$R_H = \frac{(p\mu_h^2 - n\mu_e^2)}{e(p\mu_h + n\mu_e)^2} \quad (29)$$

elde edilir. Böylece azınlık taşıyıcıları, hareketlilikleri yeterince yüksekse, Hall katsayısının işaretini belirleyebilirler (Öncel, 2014).

1.7. Yarıiletkenlerde Fotouyarmalı Süreçler

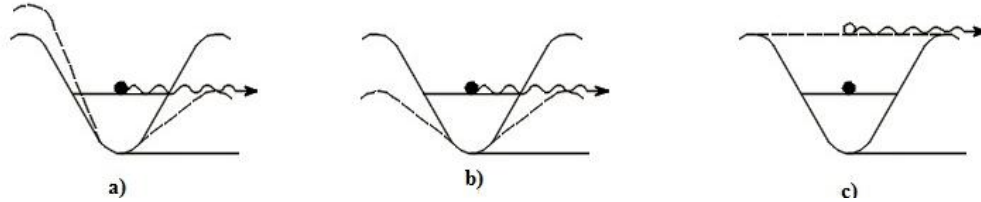
Yarıiletkenlerde difüzyon işlemleri farklı yöntemlerle yapılmaktadır. Bunlar ısısal ve ısısal olmayan yöntemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Yüksek buhar basıncı içeren (kükürt, telluryum, selenyum gibi) yarıiletken yapılarda difüzyon işlemlerinde ağırlıklı olarak ısısal olmayan fotouyarmalı süreçler tercih edilmektedir.

Yarıiletken malzemelerin ışınlandırılması sürecinde, yapıda yoğunluk gradyanı oluşması iç elektriksel alan meydana gelmesine sebep olmaktadır. Işınlandırma sonucu kristal kafeste oluşan kusurlar ve yapıdaki atomların yer değiştirmesi 4 farklı mekanizma ile açıklanabilir.

1. Elektrik alan altında iyonların hareketliliği
2. Atomların yüklerindeki işaret değişimi
3. Atomlarda titreşim hareketlerin oluşumu
4. Foton ve fonon etkileşmesi

Işınlanmanın etkisi ile yarıiletkenlerde iç elektriksel alan oluşmasının nedeni ışınlanmanın etkisi ile difüzyon sonucu yük taşıyıcılarının homojen dağılmamasıdır. İç elektriksel alan kristal kafeste potansiyel kuyuların boyutlarını küçültmektedir. Ayrıca bu küçülmenin yönü elektriksel alan yönündedir. Bu fiziksel olay sonucu olarak alan doğrultusunda iyonların geçidi daha kolay sağlanmaktadır. Örneğin iç elektriksel alan $E=10^6$ V/cm ise, potansiyel kuyu yüksekliğindeki azalma 0,1 eV olmaktadır. Atomların yük işaretindeki değişimler, atomların kristal kafesteki durumlarını da etkiler. Örgü

noktalarından arayerlerine veya yeni bir kompleks oluşturarak atomların hareketindeki hızı kısıtlar.



Şekil 10. Işınlandırma sonucu atomların yüklerinin değişimi ile potansiyel kuyunun görüntüsü

Şekil 10'da ışınlandırma sonucu atomların yüklerindeki işaret değişimini ve bunun sonucu olarak potansiyel kuyudaki değişim verilmiştir. Kesikli çizgiler ışınlandırma sonrası potansiyel kuyunun görüntüsüdür. Şekil 10.a'da iyonların hareket mekanizması, 10.b'de yük değişimi mekanizması, 10.c'de ise titreşim mekanizması gösterilmektedir. Görüldüğü gibi tüm mekanizmalarda potansiyel kuyunun değişimi iyonların geçidine kolaylık sağlamaktadır. Ayrıca bu kolaylığın yönü elektriksel alan yönündedir. Üçüncü mekanizma diğer mekanizmalardan farkı bu geçit esnasında rekombinasyona uğrayan parçacıkların foton üretmemesidir. Bu mekanizmada potansiyel değişim serbest elektron ile rekombinasyona uğrayan elektronların enerjileri eşittir.

Dördüncü mekanizmada ise atomların titreşiminden (uyarılmış atomların) fotouyarmalı hareketlilik meydana gelmektedir. Yani foton enerjisi fonon enerjisine dönüşmektedir (Caferov, 1984).

1.7.1. Fotouyarmalı Süreçlerde İç Elektriksel Alanın Oluşumu

Lazer ışınlarının etkisi yarıiletkenlerin yüzeye yakın bölgesinde yaklaşık 10^7 V/cm değerinde bir iç elektriksel alan oluşturur. Bu iç elektriksel alan iyonların absorpsiyon ve desorpsiyonlarına neden olmakta veya bu parçacıkların kristalin hacmine doğru hareketliliğini sağlamaktadır. Ayrıca bu iç elektriksel alan yüzeyde elektron yapısını etkileyerek yüzeye yakın bölgede kristalin enerji spektrumlarının kaymasına sebep olur. Eğer uygulanan lazer ışınlarının enerjisi kristalin yasak bant

aralığından büyük ise oluşan elektriksel alan kristalin kalınlığı boyunca homojen olmayan soğrulmadan kaynaklanmaktadır.

Işınlanma sonucu yüklü parçacıkların difüzyon yoğunluğu, kristalde var olan elektronötrlüğü bozar ve böylece kristal içerisinde hacimsel yükün oluşumuna ve iç elektriksel alanın oluşumuna neden olur. Meydana gelen bu süreçler hareketliliği kısıtlar ve elektronötrlüğün daha fazla bozulmasını önler.

Lazer ışınları ile uyarılmış parçacıkların yaşam süreleri veya onların oluşturduğu elektriksel alan ($W_{iç}$) elektromanyetik dalganın frekansından (W_e) küçüktür.

$$W_e = W_{iç}^{-1} \quad (30)$$

Bundan dolayı meydana gelen elektriksel alanı, statik alan olarak alabiliriz.

Işınlandırma sonucu oluşan elektron-boşluk çiftlerinin yüzeye yakın bölgesinde oluşturduğu akım, elektronların ve boşlukların oluşturduğu akıma eşittir.

$$J_n = -\mu_n KT \frac{\partial n}{\partial x} + e\mu_n nE \quad (31)$$

$$J_p = -\mu_p KT \frac{\partial p}{\partial x} - e\mu_p pE \quad (32)$$

Denklem (31) ve (32)'de, μ_n elektronun mobilitesi, μ_p boşluğun mobilitesi, n elektron yoğunluğu, p boşluğun yoğunluğu, E elektron ve boşlukların arasında olan farktan oluşan aktivasyon enerjisi (E_a)'dir.

Eğer $J_n=J_p$ olursa bu elektriksel alan şu şekilde hesaplanır:

$$E = \frac{KT(\mu_n \frac{\partial n}{\partial x} - \mu_p \frac{\partial p}{\partial x})}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (33)$$

Denklem (33)'den de görüldüğü gibi elektriksel alanın değeri elektron boşluk farkı büyüdükçe büyür ve iletkenlikle ters orantılıdır.

Ayrıca bu elektriksel alan koordinatlarından bağımsızdır. Diğer bir deyişle E_a kalınlığın bir fonksiyonudur. Bu problemi çözmek için J_n ve J_p denklemlerinin yanında Poisson denkleminde kullanmak gerekir.

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \rho_q \quad (34)$$

Burada ρ_q hacimsel yük yoğunluğu, ε maddesinin dielektrik sabitidir (Caferov, 1984).

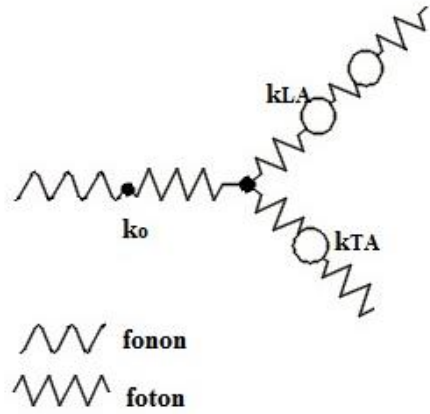
1.7.2. Fotouyarmalı Süreçlerde Hacimsel Difüzyon

Katılarda atomların sıcaklıkla difüzyonu Arrhenius denklemi ile ifade edilmektedir.

$$D = D_o \exp\left(-\frac{W}{KT}\right) \quad (35)$$

Denklem (35)'de görüldüğü gibi difüzyon hızını arttırmak için ya sıcaklığın artırılması ya da aktivasyon enerjisinin (W) düşürülmesi gerekir. Burada D_o bir katsayıdır.

Fotouyarmalı süreçle difüzyon yapıldığında katılarda atomların difüzyonu ağırlıklı olarak elektromanyetik etkileşimlerden doğmaktadır. Bu süreçte foton enerjisi fonon enerjisine dönüşmektedir. Böyle bir geçidin oluşumu için yapıda kızılötesi soğurma sürecinin saçılmanın ve kusur merkezlerinde soğurma sürecinin gerçekleşmesi gerekiyor. Foton fonon dönüşümü Şekil 11'de gösterilmiştir.



Şekil 11. Kızıl ötesi soğurmada foton-fonon etkileşmesi

Foton fonon dönüşümünün ilk sürecinde fonon dalga vektörü k_0 olan dalga vektörüne dönüşmektedir. İkinci etkileşme sürecinde fonon iki bileşeni boyunca k_{LA} ve enine k_{TA} akustik fonon dalgasına dönüşüyor. Bu fonon dalgalarını k_{LA} ve k_{TA} olarak ifade ediyoruz. Üçüncü aşamada ise bu enine ve boyuna oluşmuş akustik dalgaların oluşturduğu momentum atomlara dağılmaktadır. Optik fononların yaşam süreleri çoğu kristallerde etkileşme sürecine bağlıdır. Genelde enine oluşan akustik fononların frekansı ω ve momentini $\hbar k=0$, iki farklı frekansa sahip akustik frekansa dönüşür. Bunlar $\omega_{2(LA)}$, $\omega_{3(TA)}$ dir. Genelde $\vec{k}_3 = -\vec{k}_2$ dir. Böylece foton fonon etkileşmesi sonucu elektromanyetik dalganın taşıdığı enerji fonon aktarılmakta ve atomların titreşim genliğini arttırmaktadır. Bu ise atomların yapı içerisinde daha kolay hareket etmesini sağlar. Diğer yandan fotouyarma ile titreşim genliğinin artırılması sıcaklığı da değiştirmektedir. Bu sıcaklığa efektif sıcaklık denilmektedir.

$$\frac{\omega}{kT_{ef}} = \frac{1}{\sum_s \hbar [2(n_s + n_e) + 1]} \quad (36)$$

Denklem (36)'de n_s , sıcaklığın oluşturduğu parçacık yoğunluğu n_e , ışınlandırmanın oluşturduğu parçacık yoğunluğudur. Denklemden görüldüğü gibi elektromanyetik dalganın oluşturduğu n_e yoğunluk, T_{ef} değerini arttırarak atomların difüzyon katsayısını da arttırmaktadır.

Denklem (37)'de fotouyarma ile oluşturulmuş fononların difüzyon katsayısının (D_e), sıcaklarla oluşturulmuş fononlarının difüzyon katsayısına (D) oranı verilmiştir.

$$\frac{D_e}{D} = \exp \frac{W}{K} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ef}} \right) \quad (37)$$

Denklem (37)'de T, ısısal sıcaklık, T_{ef} fotouyarmalı süreçte kazanılan sıcaklıktır. Kızılötesi soğurmanın difüzyon katsayısına olan etkisini görebilmemiz için n_e yoğunluğunu bilmemiz gerekir. Bu yoğunluk:

$$n_e = n_{ec} \frac{c}{v} \approx 10^{26} - 10^{27} \text{ foton/cm}^2 \cdot s$$

dir. Burada n_{ec} kritik sayıda olan fononlardır, c ses hızı, V ise atomun hacmidir. Örnek olarak gücü 10⁸W/s.cm olan bir lazerin oluşturduğu foton yoğunluğu 3×10²⁶ foton/cm².s'dir. Işık, kristalin kalınlığına göre homojen bir şekilde soğrulmaması, fononlarında kristal içerisinde homojen dağılımını sağlamamaktadır. Yüksek sıcaklıklarda kristal kalınlığına göre difüzyon şu şekilde ifade edilir:

$$J = -D \frac{KN}{RT^2} \left(\frac{hW_e}{K} \right) \frac{dn_e}{dx} \quad (38)$$

K burada ısısal iletkenlik katsayısı, N hareketli parçacıkların yoğunluğu, W_e akustik fononların frekansı olarak ifade edilmektedir.

Düşük sıcaklıklarda ise bu difüzyon yoğunluğu:

$$J = -KAT \quad (39)$$

$$K_{ij} = D_{ij} \left(\frac{K}{RT^2} \right) \quad (40)$$

olarak ifade edilmektedir (Caferov, 1984).

1.7.3. Fotouyarmalı Süreçlerde Yüzeysel Difüzyon

Deneyssel olarak kanıtlanmıştır ki çok küçük ışınlanma güçlerinde bile katıların yüzeyinde atomlar hareketlilik kazanmaktadır. Bu hareketlilik, sıcaklıkla elde edilen hareketlilikten farklıdır. Titreşim frekansı ω_A olan optik fononların bir katı yüzeyine uygulandığını ele alalım. Bu uygulamada oluşan elektromanyetik dalganın zamana göre değişimi şu şekilde yazabilir:

$$V(t) = \frac{\omega_R}{2} \exp(i\omega_L t) \quad (41)$$

ω_L yüzeye düşen elektromanyetik dalganın frekansı, ω_R Rabi frekansıdır. Aynı zamanda yüzeye düşen ışınlar kristalleri ısıtmamaktadır. $\omega_L = \omega_A$ durumunda difüzyon katsayısı aşağıdaki denklem ile hesaplanır:

$$D_L = 4\gamma d^2 \left(\frac{\omega_R}{\gamma}\right)^2 \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_A}{KT} - 1\right) \right]^{-1} \quad (42)$$

$$\gamma = \gamma_V + \gamma_T \quad (43)$$

Denklem (42)'de d iki komşu atom arası mesafe, γ soğurulmuş iki atomun titreşim katsayılarını, denklem (43)'de, γ_V sönmekte olan titreşim katsayısı, γ_T hacimsel enerjilerin alışverişinden kaynaklı titreşim sönme katsayısıdır (Caferov, 1984).

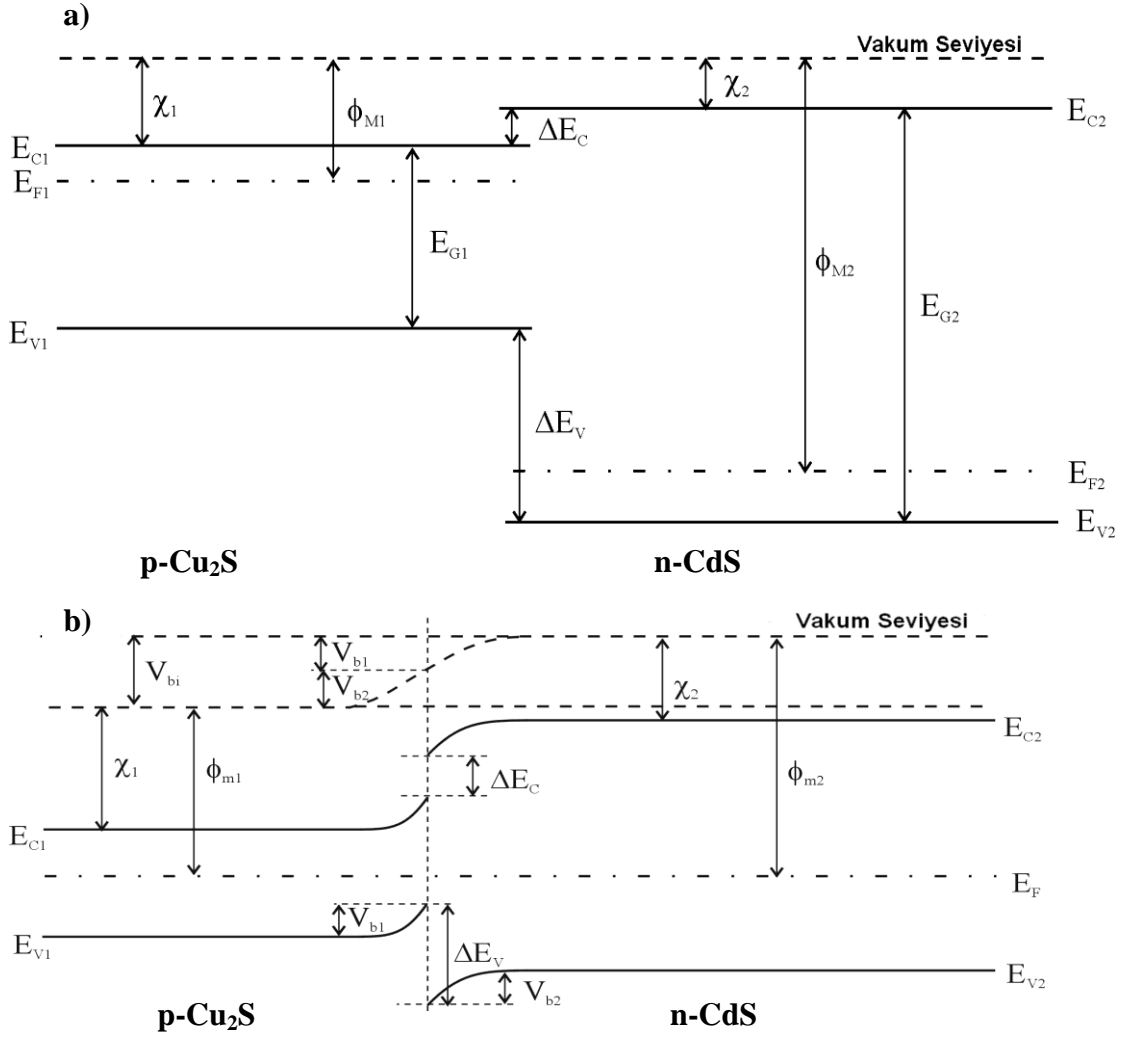
1.8. CdS/Cu₂S İnce Film Güneş Pilleri

Fotovoltaik piller, üzerlerine düşen güneş ışınlarını doğrudan elektrik enerjisine çeviren yapılar olup ağırlıklı olarak A_3B_5 ve A_2B_6 grubuna ait yarıiletkenlerden üretilmektedirler. Güneş enerjisinin yaygın olarak kullanımı önünde en büyük engel güneş pillerinin maliyetlerinin yüksek, verimlerinin ise düşük olmasıdır. En uygun maliyetli güneş pilleri A_2B_6 tipi (CdS/Cu₂S, CdS/CdTe, Cu₂S/ZnS vb.) yarı iletken grubu temelinde oluşturulmuş güneş pilleridir. Fakat mevcut teknolojik yöntemlerle bu güneş pillerinin teorik verim değerleri ile deneysel verim değerleri örtüşmemektedir.

Örneğin CdS/CdTe güneş pilinin teorik verim değeri %26-%28 olmasına rağmen (Sze, 1981) deneysel olarak elde edilen en yüksek verim %16,5' dir (Meyers, 2000). Teorik ve deneysel verim farkı CdS ile CdTe yapılarının örgü sabitleri arasındaki %10 farklılık ve ısıtma işlem uygulamasında (450°C ve 30 dakika) kükürt atomlarının CdTe'ya, tellür atomlarının ise CdS'e doğru olan hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. Bu süreçte heterogeçit bölgesinde kontrolsüz bir şekilde $CdS_{1-x}Te_x$ ve $CdTe_{1-x}S_x$ katı çözelti katmanları oluşmaktadır (Ohata vd., 1973; Herndon 1999). Bir diğer uygun maliyetli A_2B_6 tipi pil malzemesi ise 1960-1980 yılları arasında üzerinde en çok çalışılan n-CdS/p-Cu₂S güneş pilleridir (Wu vd, 2008). Şekil 12'de ince film polikristal yapılu CdS /Cu₂S güneş pilinin şematik modeli, Şekil 13'de ise yapının temastan önceki ve sonraki enerji band diyagramları verilmiştir.



Şekil 12. İnce film polikristal yapılu CdS/Cu₂S heterogeçit yapısı



Şekil 13. a) CdS/Cu₂S yapıların temastan önceki ve b) CdS/Cu₂S yapılarının temastan sonraki enerji bant diyagramları

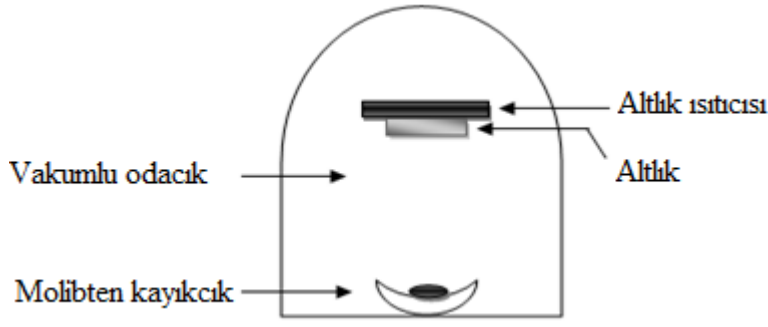
CdS/Cu₂S güneş pillerinin teorik verim değerleri %20 olmasına rağmen deneysel verimleri %10 civarındadır (Habas vd., 2010); çünkü CdS ile Cu₂S örgü sabitleri arasındaki fark sadece %4 olup bakır atomları CdS katmanına kolayca difüz olabilmektedir (Chopra vd., 1983). Bakırın hareketliliği sonucu Cu_{2-x}S fazındaki x değeri sürekli olarak değişmekte ve CdS yüzey bölgesinde farklı x değerlerinde CdS/Cu_{2-x}S heterogeçitlerinin oluşumuna neden olmaktadır. Aşağıda bazı Cu_{2-x}S yapılarının alabileceği yasak band aralığı değerleri verilmiştir. Cu₂S için $E_g=1,2$ eV, Cu_{1,96}S için $E_g=1,4$ eV, Cu_{1,8}S için $E_g=1,5$ eV ve CuS için $E_g=2$ eV (Habas vd., 2010). En yüksek verim ortorombik kalkosit yapıya sahip olan Cu₂S fazı ile CdS' in temasından elde edilmektedir (Moses, 1980). Ayrıca bu hareketlilikten dolayı CdS/Cu₂S güneş pillerinin verimi zamanla azalmaktadır (Wu vd., 2008; Habas vd., 2010). Bütün bu etkenler sonucunda elde edilen CdS/Cu₂S güneş pillerinin ömürleri 30 gün civarında

değişebilmektedir. Bakırın CdS'e hareketliliğini durdurmak ve daha uzun ömürlü CdS/Cu₂S güneş pillerinin hazırlanması için değişik yöntemler denenmiştir. Örneğin %1,6 verimle çalışan ve 4 ay aktivitesini koruyan CdS/Cu₂S fotovoltaiik ürünler, CdS nano çubuklar ve Cu₂S nano kristaller kullanılarak hazırlanabilmiştir (Wu vd., 2008). Başka bir çalışmada ise tek kristal CdS'in Cu_{2-x}S fazı ile temas yüzeyi sodyum atomları ile katkılandırarak Cu₂S'ten CdS'e difüz etmiş düğümler arası pozitif yüklü bakır iyonları ile negatif yüklü Cd boşlukları arasında düşük hareketli [Cu_i⁺ - V_{Cd}⁻] kusur yapılar elde edilmiştir. Bu kusur yapıların bakır atomları için durdurucu elektriksel alan oluşturduğu ve CdS/Cu₂S hetero geçidinin fotoelektrik parametrelerinin 60 günde %20 bozulurken kontrol örnekte %70 bozunduğu rapor edilmiştir (Novruzov, 1987).

1.9. Yarıiletken İnce Film Üretim Yöntemleri

1.9.1. Fiziksel buharda çökeltme yöntemi

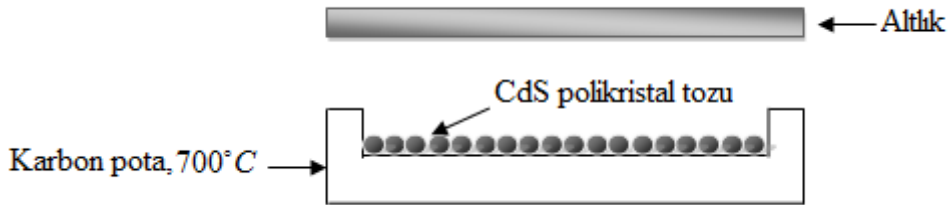
İnce filmlerin vakumda altlık yüzeyine kaplanması üç süreçten oluşur: 1) Kaplanan malzeme atomlarının üretimi ve altlığa doğru akışın yönlendirilmesi, 2) atomların vakum ortamında altlığa kadar geçişi, 3) atomların altlık yüzeyine çökmesi ve ince film tabakasını oluşması. Şekil 14'de vakumda buharlaştırma yöntemini göstermektedir. Buharlaştırılacak olan malzeme ısıtılarak atom ve moleküllerden oluşmuş gaz haline getirilir. Gaz halindeki malzeme altlık yüzeyine çökerek ince film halinde kaplanır. Bu yöntemle optik olarak düzgün filmler kolayca elde edilmesine rağmen stokiyometrik filmler elde etmek zordur. Vakum ortamında hazırlanan filmlerin büyüme hızı, vakum şartlarına sıkı bağlıdır. Orta ve düşük vakumda, kaynaktan kopan atom ve moleküller, ortamdaki hava molekülleri ile sık sık çarpışırlar. Bunun sonucu olarak film büyüme hızı azalır. Bundan başka, fanusun içinde kalan hava molekülleri, büyütülen film ile kimyasal tepkimeye girebilir ve neticede filmin özelliklerinde istenmeyen değişimler meydana gelebilir.



Şekil 14. Vakumda buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi

1.9.2. Kapalı hacimde çökeltme (close-space sublimation) yöntemi

Bu yöntemde Şekil 15’te gösterildiği gibi, altlıklar kaynaktan yaklaşık 0,5–2 cm uzaklığa yerleştirilir ve yüksek sıcaklıklarda (kaynak sıcaklığından düşük sıcaklıklarda) tutulurlar. Isıtıcı olarak genellikle tungsten lamba kullanılır. Bu yöntemle CdS ince film örnekleri üretilirken altlığa yapışmanın iyi olması için altlık sıcaklığı 500°C kadar yüksek seçilir. Bununla birlikte yüksek altlık sıcaklığı kristal yapının kalitesini de artırır. Bu yöntemde örnekler genellikle Ar, He, Ar/O₂ veya He/O₂ gibi asal gaz ortamlarında üretilir.

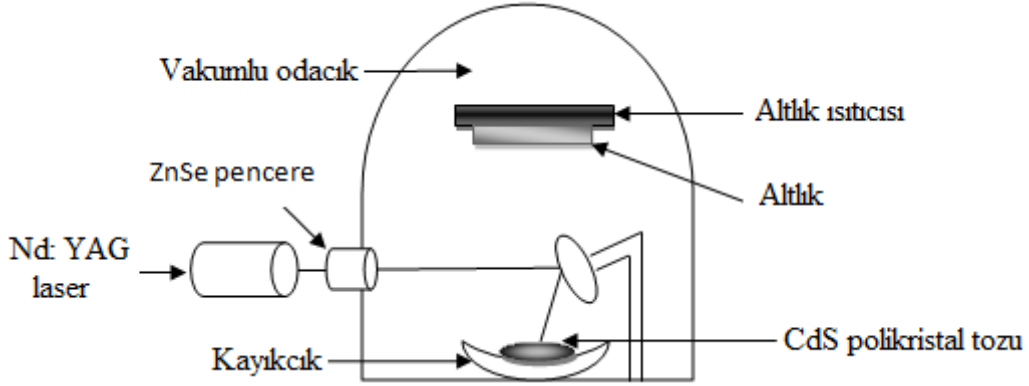


Şekil 15. Kapalı hacimde buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi

1.9.3. Lazerle buharlaştırma yöntemi

Lazerle buharlaştırma yöntemi optik olarak düzgün ve yüksek yönelime sahip CdS ince filmler üretmek için çok kullanışlı bir tekniktir. Lazerle buharlaştırma yönteminde film özellikleri, lazer dalga boyu, darbe süresi, enerji yoğunluğu ve sistem geometrisi gibi bazı üretim parametrelerine bağlıdır. Örneğin CdS ince filmlerin geçirgenlik ve özdirençleri lazer demetinin enerji yoğunluğu ve darbe süresi ile değiştirilebilir. Bu yöntemde kullanılan altlıkların film stokiyometrisine etkisi vardır.

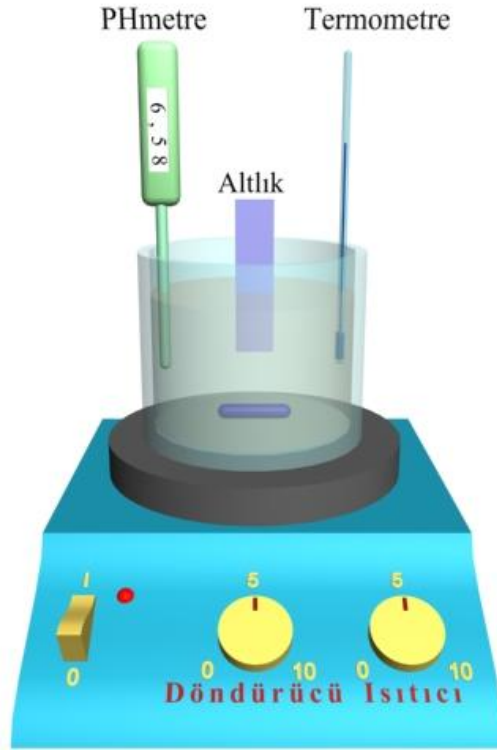
Lazerle buharlaştırma yönteminde, lazer ışın demeti, vakum odacığına bir ZnSe pencereden girilerek buharlaştırılacak malzemenin üzerine odaklanır (Şekil 16).



Şekil 16. Lazerle buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi

1.9.4. Kimyasal banyo yöntemi

Kimyasal banyo yönteminde (chemical bath deposition, (CBD)), Şekil 17’de gösterildiği gibi elde edilecek malzemenin elementlerini içeren çözelti bir kap içine konularak manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerine yerleştirilir. İnce film üretimine başlamadan önce çözelti belli bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve o sıcaklıkta sabit tutulur. Daha sonra ince film kaplanacak olan altlık çözelti içersine daldırılır ve film kaplanması için belli bir süre beklenir. Bekleme süresi değiştirilerek film kalınlığı ayarlanabilir. Bu yöntemde çözeltinin pH’ı ve sıcaklığı, üretilen ince filmin özelliklerini etkilemektedir. CBD yöntemi kimyasal püskürtme yöntemi gibi ince film üretimi için kolay ve ucuz yöntemlerden biridir. Fotovoltaik uygulamalar için CBD yöntemiyle CdS üretmenin avantajlarından biri çok ince tabakaların (< 50 nm) uygun şekilde altlık yüzeyi üzerinde oluşturulmasıdır. Bu yöntem ile CdS üretilirken çözeltinin PH değeri ve sıcaklığı sırası ile 10 ve 70°C olarak ayarlanabilir (Tomakin., 2003).



Şekil 17. Kimyasal banyo yönteminin şematik gösterimi

1.9.5. Kimyasal püskürtme yöntemi

Kimyasal Püskürtme “Spray Pyrolysis-SP” yöntemi, üretiminde karmaşık aletler gerektirmeyen, kısa zamanda diğer yarıiletken üretme tekniklerine göre daha geniş yüzeyli (100 cm² boyutunda) filmler elde edilmesini sağlayan basit, ekonomik, vakumsuz bir yöntemdir. Günümüzde yüksek kalitede yarıiletkenler olan yeterli verimliliğe sahip güneş pillerinin üretimine izin veren basit bir teknoloji olup, sıvılarda eriyebilen tuz yapıları bileşiklerin iyonik çözeltilerinin kuru havanın temiz bir akıntı şeklinde kullanımı ile kimyasal veya ultrasonik yöntemlerle temizlenmiş ve belirli taban sıcaklıklarına ısıtılmış cam, seramik veya metal tabakalar üzerine püskürtülmesi işlemidir. Kullanılan çözeltinin atomizasyonu, taşıyıcı gaz olarak sıkıştırılmış hava yardımı ile püskürtme başlığı (atomizer) tarafından çok ince ve küçük damlacıklara dönüşmesi ile gerçekleşmektedir (Özkan, 2007).

Püskürtme işlemi esnasında filmlerin özelliklerini değiştiren bazı parametreler vardır. Bunlar taban sıcaklığı, taban ile püskürtme başlığı arasındaki uzaklık, katkının cinsi ve miktarı, çözelti miktarı ve molaritesi, püskürtme hızı ve zamanı gibidir. Bu

parametrelere uyulamaması ya da değiştirilmesi durumunda filmin kalınlığı, elde edilen materyalin yasak enerji aralığı, elektrik ve optik özellikleri istenen özellikleri taşımayabilir (Özkan, 2007).

Kimyasal Püskürtme tekniğinde önemli parametrelerden biri olan püskürtme hızıdır; sisteme gönderilen toplam çözelti miktarının, püskürtme zamanına bölünmesiyle hesaplanabilir. Püskürtme hızının fazla olması taban sıcaklığının kontrolünü zorlaştırmakta, film yüzeylerinde tortu oluşturmaktadır. Bu durum üretilen filmlerin fiziksel özelliklerini değiştirmektedir (Durmuş, 2014).

Taban sıcaklığı bir ısıtıcı yardımıyla kontrol edilmekte, tabanlarının yüzey sıcaklığını ölçmek için kromel-alümel veya demir konstantan termokupl kullanılmaktadır. Kimyasal püskürtme tekniğinde taban sıcaklığının çok iyi kontrol edilmesi gerekir. Yüksek veya düşük taban sıcaklıkları filmlerin kalınlıklarını ve taban yüzeylerine tutunmasını etkilemektedir (Durmuş, 2014).

Kimyasal püskürtme tekniğinde taban ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe elde edilen filmlerin fiziksel özelliklerini etkileyen bir başka parametredir. Bu uzaklık genellikle 30-40 cm arasında değişim göstermektedir. Bu mesafenin daha kısa tutulması kalın filmlerin ve taban yüzeyinde tortuların oluşmasına neden olur. Yüksek sıcaklıklarda ise erken buharlaşmadan dolayı tabana ulaşan damlacıkların sayısı ve tabana tutunma azalacaktır. Bu yüzden yüksek taban sıcaklıklarında bu mesafenin azaltılması gerekmektedir (Durmuş, 2014).

Filmin kalitesi, alt taban sıcaklığı, püskürtme oranı ve filmin kalınlığı gibi deneysel parametrelerle değişir. Aynı zamanda püskürtme başlığının çapı, püskürtme başlığının alt tabandan uzaklığı, saf su oranı, çözeltideki ve hidroklorik asit gibi deneysel parametreleri de iyi kalitede film elde edilmesinde önemlidir. Püskürtülen çözeltinin damlacık büyüklüğü, filmin kalitesi üzerine büyük bir etkiye sahiptir. Çökeltme işlemi ile damlacık büyüklüğü arasındaki ilişki şu şekilde özetlenebilir:

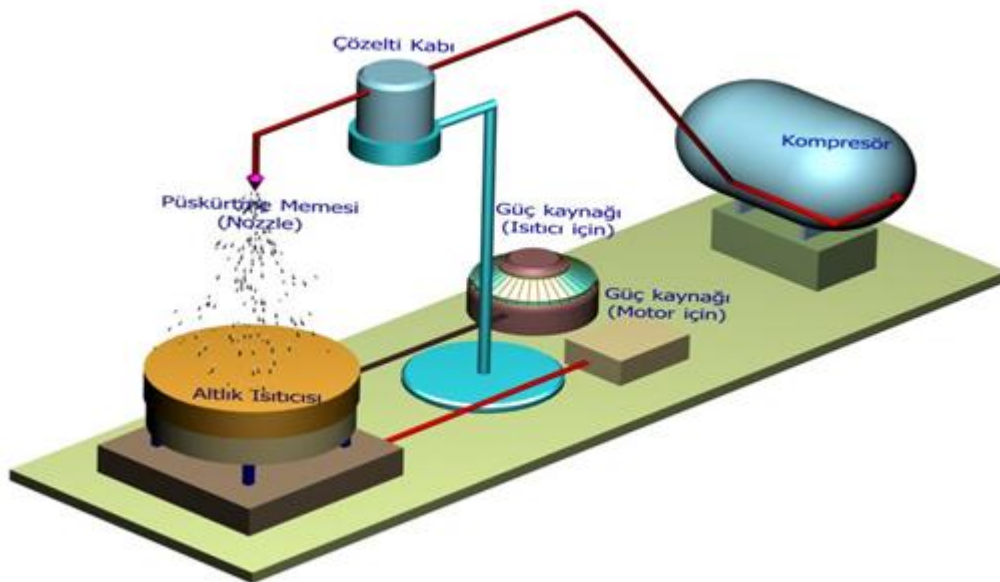
1- Çok iri damlacık büyüklüğü: Bu durumda, damlacığın alt tabana yolculuğu sırasında, çevresinden alacağı ısısal enerji, ısınmış tabakaya ulaşınca kadar buharlaşmaya

yetmez. Damlacık yüzeyde bir süre kaldıktan sonra buharlaşır ve alt tabanda yöresel nokta ve kusurlar oluşturarak filmin kalitesinin düşmesine neden olur.

2- Orta büyüklükte damlacık: Damlacıktaki çözeltinin bir kısmı, alt tabana ulaşmadan önce buharlaşarak geriye buharlaşmadan sonra arta kalan parçacıklar kalır. Bu artık maddeler alt tabana çökerek burada erir, buharlaşır ve sonuçta yine kusurlu film oluşur.

3- İdeal damlacık büyüklüğü: Bu durumda çözeltinin tümü, alt tabana ulaşmadan önce tamamen buharlaşır. Daha sonra çöken parçacıklar (bunlar çökmesi istenen malzemenin parçacıklarıdır) alt tabanda erir, buharlaşır veya alt taban yüzeyine difüzyon ederler. Burada reaksiyona giren moleküller, soğurularak tabaka büyütme işlemine yol açar. Artık işe yaramayan ürünler ise, yüzeyden dışarıya buharlaşarak uzaklaşır.

4-Çok küçük damlacık: Damlacık, püskürtme başlığının ucundan alt tabana yolculuğu sırasında tamamen buharlaşarak tüm reaksiyonun bitmesine yol açar ve alt taban üzerinde film oluşmaz (Mansur, 2007).



Şekil 18. Kimyasal püskürtme yöntemi için kullanılan deneysel düzenek (Tomakin, 2003)

1.10. Bor (B)

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom kütlesi 10,8 g, yoğunluğu 2,84 g/cm³, erime noktası 2200°C ve kaynama noktası 3660°C olan, metalle ametal arası yarıiletken özelliklere sahip bir elementtir. Kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan oluşur. Bor kristal iken siyah renkli, sert ve katı haldedir. Amorf durumda ise toz halde ve siyah renklidir. Bor tabiatta serbest olarak bulunmaz. Bor elementi, doğada 150'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur.

Bor elementi boş bir p orbitaline ($1s^2 2s^2 2p^1$) sahip olduğu için elektronca fakirdir ve bu durum Bor atomlarını bulunduğu ortamlarda sürekli dinamik tutmaktadır. Soygaz elektron dizilişine benzemek için s yörüngesindeki 2, p yörüngesindeki 1 elektronu kolaylıkla verip B^{+3} değerlikli olmaları beklenir, borun bileşik yaptığı elementlerin çoğunun elektronegatifliği büyük olduğundan bileşik içinde bor, +3 değerliklidir. Ayrıca B, oksijen (O) ile reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3) yapısı oluşturur.

Bor doğada mineral halde bulunduğu için, mineralin değeri bor oksit içeriği ile doğru orantılıdır. Bor oksit kolemanit($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$), tinkal ($Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$), üleksit ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$) gibi bor içeren cevherlerden elde edilebilmektedir. Mineral işlenerek bor oksit içeriği artırılabilir veya bor oksit minerallerden ayrılarak elde edilebilir. Bor içeriği en yüksek olan bor oksit, hem birçok sanayi dalında geniş bir kullanım alanına sahip olup, hem de son yıllarda yeni bor bileşiklerinin üretiminde önemli bir yer tutmaktadır.

Tablo 2. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Atom numarası	5
Periyot	2
Atom ağırlığı	10,811 g/mol
Elektron dizilimi	1s ² 2s ² 2p ¹
Maddenin hali	Katı
Yoğunluk (katı)	2,34 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluk	2,08 g/cm ³
Ergime noktası	2349 K
Kaynama noktası	4200 K
Ergime ısısı	50,2 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	480 kJ/mol
Isı kapasitesi	11,087 J/(mol.K)
Kristal yapısı	Rombohedral
Elektronegatifliği	2,04 Pauli ölçeği

Borik asit (H₃BO₃), bor bileşiklerinin hidrolizinin son ürünüdür ve genellikle boraksın sulu çözeltisinin asitlendirilmesiyle üretilir. Borik asit, cam ve seramik endüstrisinde, tarımda, nükleer uygulamalarda, bor alaşımlarında, tekstil sektöründe ve daha birçok uygulamada kullanılmaktadır.

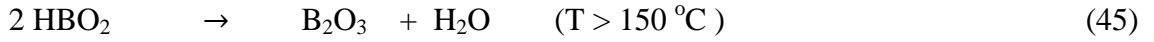
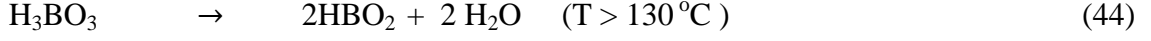
Borik asit'in susuzlaştırma işlemi iki basamaklı reaksiyonla gerçekleşir. Borik asit (H₃BO₃) yavaş ısıtıldığı zaman suyunu kaybederek metaborik asite (HBO₂) dönüşmektedir. H₃BO₃ kristal yapısı düzlemsel sıralı BO₃'lerin asimetrik H bağlarıyla bağlanmasıyla oluşmaktadır. Borik asit ısıtılmaya başlayınca su uzaklaşmaktadır. Halka şeklindeki B ve O bağları oluşur ve bor'a OH bağlanarak HBO₂ (metaborik asit) yapısı meydana gelmektedir. HBO₂ polimorfik yapıya sahip olup ısıtmaya devam edilirse bora bağlanan OH'lar uzaklaşarak tamamen susuzlaştırılmış B₂O₃ yapısı elde edilmektedir. Borik asit 130°C'ye kadar ısıtıldığında kristalin HBO₂-III ve dönüşümü tamamlanmayan H₃BO₃ karışımından oluşmaktadır. Sıcaklık 150°C'ye çıkarıldığında HBO₂(I) ve B₂O₃ elde edilmektedir. (44), (45) ve (46)'da verilen reaksiyonlarda sırasıyla borik asit'in metaborik asit'e dönüşümü, metaborik asit'in bor oksit'e dönüşümü ve toplam dönüşüm reaksiyonu verilmektedir.

Metaborik asitin 3 ayrı kristal modifikasyonu vardır:

Ortorombik metaborik asit: (HBO₂-III)

Monoklinik metaborik asit: (HBO₂-II)

Kübik metaborik asit: (HBO₂-I)



Sıcaklık 150°C'nin üzerine çıkmadığı sürece dehidrasyon HBO₂ formunda kalmaktadır. Borik asit'in tamamen ayrışması sonucunda bor oksit (B₂O₃) oluşur. Fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bor oksit'in çok farklı uygulama alanları mevcuttur (Yüksel, 2009).

Bor mineralinin yukarıda verilen fiziksel ve kimyasal özelliklerinden yararlanılarak ultraviyole ışınlarına dayanıklı güneş pillerinde optik pencere olarak kullanılan CdS ince filmlerine uygulamaları literatürde pek fazla gözükmemektedir. Oysaki bor, CdS yapısı içerisinde Cd boşluklarına ya da ara yerlere girebilen ve yapıyı radyasyona dayanıklılığını arttıran bir element olduğu bilinmektedir. B⁺³(2,04) ,Cd⁺² (1,86) den daha yüksek elektronegatifliğe sahiptir ve B⁺³ ün (41 pm) iyonik yarıçapı, Cd⁺² un (109 pm) iyonik yarıçapından küçüktür. Bor elementi boş bir p orbitaline sahip olduğu için genelde lewis asidi olarak davranır, başka bir deyişle elektron zengini bileşiklerle kolayca bağlanarak elektron ihtiyacını giderir (Novruzov vd., 2013).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada bor katkılı CdS ince filmler, kimyasal püskürtme yöntemi ile hazırlandı. Elde edilen bu filmlerden faydalanılarak ultraviyole ışınımının altında bor katkısının CdS ince filmlerin karakteristik özelliklerine etkisi araştırıldı. Aynı zamanda elde edilen bu filmlere Cu₂S fazı *ıslak* yöntem (Saraf, 2012) ile CdS/Cu₂S heterogeçiti oluşturuldu ve fotovoltaik özelliklerinin zamana karşı değişimleri incelendi.

2.1. Bor Katkılı CdS ve CdS/Cu₂S İnce Film Güneş Pillerinin Üretimi

Bor katkılı CdS ince filmlerini elde etmek için kadmiyum kaynağı olarak CdCl₂ (kadmiyum klorür) (0,025 M), bor kaynağı olarak H₃BO₃ (borik asit) (0,025M) ve kükürt kaynağı olarak ise (NH₂)₂CS (tiyoüre) (0,025 M) tuzları kullanıldı. Cu₂S fazını oluşumunda ise CuCl tuzu kullanıldı. CdS ince filmler lam camlar ve SnO₂ kaplı camlar üzerinde büyütüldü. Altlıklar saf su, aseton, etanol ile temizlendi. Cam yüzeyinde iletken katman olan SnO₂ katmanının kalınlığı 50 Å, öz direnci ise yaklaşık 10-20 Ohm.cm değerindedir. B/Cd = 0, 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³ olacak şekilde 250 ml lik 4 farklı sulu çözelti oluşturuldu. Tuzların tartım işlemleri hassasiyeti 10⁻⁴ g olan Precisa XB-220A marka elektronik terazi yardımıyla yapıldı. Altlık olarak kullanılan camlar ısıtıcı üzerine daha önceden termoçift yardımıyla belirlenmiş sıcaklığın sabit dağılım bölgelerine yerleştirildi. Isıtıcının çalıştırılmasıyla birlikte cam altlıkların 400 °C sıcaklığa ulaşması sağlandı. Isıtıcının sıcaklığı kromel alümel termoçift yardımıyla kontrol edildi. Püskürtme işlemi sırasında püskürtme başlığı (nozzle) ile altlıklar arasındaki mesafe 30 cm yükseklikte tutularak püskürtme hızı dakikada 5 ml olarak ayarlandı. Bu püskürtme hızı filmin dakikada 50 nm büyümesini sağlandı. Elde edilen CdS filmlerin turuncu renkte olduğu ve bor katkısının artmasıyla örneklerin renklerinde koyulaşma gözlemlendi. Daha sonra farklı B yoğunluklarında elde edilen CdS ince filmleri ve CdS/Cu₂S güneş pilleri saniyede 10²¹ foton şiddeti altında aydınlatıldı. Güneş pili oluşumunda katkılı ve katkısız CdS örnekleri 97°C olan doymuş CuCl çözeltisine 5-10 sn süreyle daldırılarak CdS/Cu₂S ikili yapı oluşturuldu. Hetero geçitin son oluşumunu sağlamak için ise bu ikili yapılar 180°C'de 10 dk süresince oda ortamında tavlandı. Oluşturulan CdS/Cu₂S güneş pillerinin fotovoltaiik ölçümlerinde 93 mWatt/cm² gücünde olan Sciencetech marka SF150C model güneş simülatörü kullanıldı.



Şekil 19. Sciencetech marka SF150C model güneş simülatörü

2.2. X-Işını Kırınım Analizi

X-ışınları kırınım desenlerinden faydalanılarak, bir malzemenin kristal yapısı ve örgü parametreleri hakkında bilgi edinilebilir. Kimyasal püskürtme yöntemiyle üretilen CdS ince filmlerinin X ışını kırınım analizi yapıldı. Ölçümler esnasında Rigaku marka SmartLab X-ışını difraktometredeki bakır hedefe 36 keV gerilim ve 28 mA akım uygulanarak elde edilen $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54059 \text{ \AA}$) X-ışınları kullanıldı. Elde edilen verileri Orgin 8.5 programında kullanarak X-ışınları kırınım desenleri grafiği çizdirildi.



Şekil 20. Rigaku marka SmartLab X-ışını difraktometresi

2.2.1. Örneklerin örgü parametrelerinin ve tane boyutunun hesaplanması

Örgü parametreleri X-ışını kırınım desenlerindeki en yüksek açıdaki pikler yardımıyla bulunabilir. CdS hem kübik hem de hekzagonal yapıda kristalleşebilmektedir. Hekzagonal yapıda kristalleşen örnekler için:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (47)$$

ifadesi kullanılarak a ve c örgü parametreleri bulunabilir. Burada, d düzlemler arası mesafeyi, h, k, l ise Miller indislerini göstermektedir.

Üretilen filmlerin kristal tane boyutu Scherrer formülü (denklem (48)) ile hesaplandı.

$$D = \frac{0.94 \lambda}{B \cos \theta} \quad (48)$$

Denklem (48)'de D , tane boyutu, B , yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM), λ , X - ışını dalga boyu, θ , difraksiyon pik açısının yarısıdır.

2.3. Elektriksel Özdirenç Ölçümleri

Yarıiletken malzemelerin, özdirenç ölçümlerinden yararlanarak elektriksel özellikleri hakkında bilgi edinilmektedir. Bu çalışmada üretilen filmlerin özdirenç ölçümleri Van der Pauw yöntemiyle yapıldı.

Van der Pauw yöntemi serbest formlu düzlemsel plaka şeklindeki örneklerin özdirenç ölçümlerinde geniş olarak kullanılmaktadır. Bu ölçümler için, örneklerin dört noktasına indiyum ile omik kontaklar yapıldı (genelde örneklerin köşeleri tercih edilir). Omik kontak olarak metalik İndiyum kullanıldı. Yapılan işlemler Şekil 21'de verilmiştir.

- 1 ve 4 numaralı kontaklar arasına akım uygulanarak (I_{14}), 2 ve 3 numaralı kontaklar arasındaki gerilim (V_{23}) ölçüldü.
- 4 ve 3 numaralı kontaklar arasına akım uygulanarak (I_{43}), 1 ve 2 numaralı kontaklar arasındaki gerilim (V_{12}) ölçüldü.
- 3 ve 2 numaralı kontaklar arasına akım uygulanarak (I_{32}), 4 ve 1 numaralı kontaklar arasındaki gerilim (V_{41}) ölçüldü.
- 2 ve 1 numaralı kontaklar arasına akım uygulanarak (I_{21}), 3 ve 4 numaralı kontaklar arasındaki gerilim (V_{34}) ölçüldü.

Daha sonra bu işlemler ters besleme altında tekrar edildi. Alınan ölçümler sonucunda 8 farklı direnç değeri elde edilir.

$$R_{21,34} = \frac{V_{34}}{I_{21}}, R_{12,43} = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad (49)$$

$$R_{32,41} = \frac{V_{41}}{I_{32}}, R_{23,14} = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (50)$$

$$R_{43,12} = \frac{V_{12}}{I_{43}}, R_{21,34} = \frac{V_{21}}{I_{34}} \quad (51)$$

$$R_{14,23} = \frac{V_{23}}{I_{14}}, R_{41,32} = \frac{V_{32}}{I_{41}} \quad (52)$$

Hesaplanan bu direnç değerlerinde doğru ve ters besleme altındaki direnç değerleri birbirine eşit olmalıdır. Fakat alınan ölçümde kullanılan ölçüm aletlerinin veya bağlantı kablolarından kaynaklanan hatalar nedeniyle alınan ölçüm ve yapılan hesaplamalarda en çok %5 hata yapıldığı gözlemlendi.

$$R_A = \frac{(R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21})}{4} \quad (53)$$

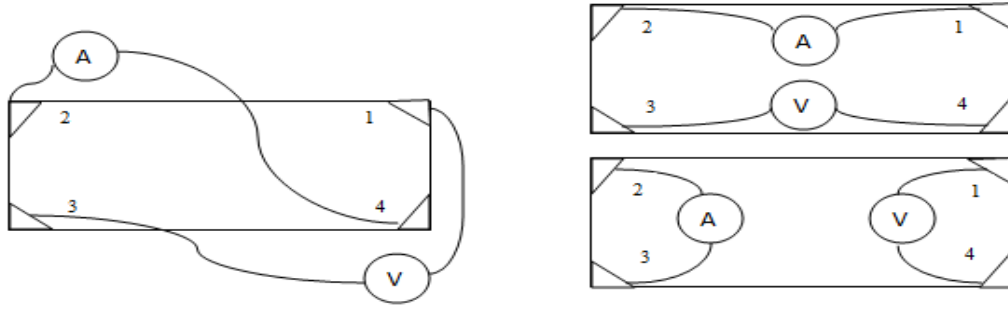
$$R_B = \frac{(R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,23})}{4} \quad (54)$$

Van der Pauw modeline göre R_A ve R_B direnç değerleri ve örneğin öz direnci arasındaki ilişki aşağıda verilen denklem kullanılarak örneklerin öz direnç değerleri belirlendi.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[\frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \right] f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (Ohm.cm) \quad (55)$$

$$f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) = 1 - \left[\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right]^2 \left(\frac{\ln 2}{2} \right) - \left[\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right]^4 \left[\left(\frac{\ln 2}{2} \right)^2 - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right]$$

burada $f(R_{AB,CD}/R_{BC,DA})$ düzeltme fonksiyonudur (Öncel, 2014).



Şekil 21. a) Van der Pauw yöntemi için kullanılan omik kontak şematik gösterimi ve b) Hall katsayısı ölçümü için kullanılan omik kontaklar

2.4. Hall Ölçümü

Bir yarıiletkende elektrik akımına dik olacak şekilde manyetik alan uygulandığında hem elektrik alan hem de manyetik alana dik olacak şekilde bir Hall alanı oluşmaktadır. Bu Hall alanı nedeniyle yarıiletkende,

$$V_H = R_H \frac{IB}{b} \quad (56)$$

ile verilen bir Hall voltajı oluşur. Burada R_H Hall sabitidir ve b örneğin manyetik alan yönündeki boyutudur. n-tipi yarı iletkende ($n \gg p$); $R_H = -1/ne$, p-tipi yarı iletkende ($p \gg n$); $R_H = +1/pe$ ile verilmektedir. Taşıyıcı tipi belli olan malzeme için Hall voltajı ölçülerek taşıyıcı yoğunluğu hesaplanabilir.

$$n = 8 \times 10^{-8} \frac{IB}{qV_H d} \quad (57)$$

Burada n taşıyıcı yoğunluğu (cm^{-3}), V_H Hall voltajı (V), I akım (A), B manyetik alan (Gauss), d üretilen yarıiletken ince filmin kalınlığıdır.

Hall voltajındaki hatayı küçültmek için, Hall voltajının ölçüldüğü kontaklar arasındaki parazit gerilimleri ortadan kaldırmak gerekir. Bu parazit gerilimler farklı

nedenlerden meydana gelebilir. Hall voltajının ölçüldüğü kontaklar eş potansiyelli noktalarda değilse parazit gerilimler oluşabilir. Örneğin homojenliği bozuk ise yine parazit gerilimler oluşabilir. Örnekten akım geçirilen kontaklar arasında taşıyıcıların hareketi ile ilgili parazit gerilimleri oluşabilir. Parazit gerilimlerin çoğunluğu elektrik akımının ve manyetik alanın yönüne bağlıdır ve bu nedenle akımın ve manyetik alanın yönünün yönünü değiştirmekle parazit gerilimlerin Hall gerilimine etkisi ortadan kaldırılabilir. Bu çalışmada, Hall gerilimini doğru ölçebilmek için akımın ve manyetik alanın yönü dikkate alınarak toplam sekiz ölçüm alındı. Bunlar, V_{13P} , V_{13N} , V_{24P} , V_{24N} , V_{31P} , V_{31N} , V_{42P} ve V_{42N} voltajlarıdır (Şekil 21.b).

$$\begin{aligned} V_D &= V_{42P} - V_{42N}, & V_C &= V_{24P} - V_{24N} \\ V_E &= V_{13P} - V_{13N}, & V_F &= V_{31P} - V_{31N} \end{aligned} \quad (58)$$

Hall voltajı,

$$V_H = V_C + V_D + V_E + V_F \quad (59)$$

ile hesaplanır (Öncel, 2003).

2.5. Optik Özelliklerin Ölçümü

Optik ölçüm, yarıiletken malzemelerinin bant yapılarını tayin edilmesinde en yaygın olarak kullanılan ölçümdür. Yarıiletken malzemeler fotonlar ile uyarıldıkları zaman, değerlik bandı ile iletim bandı arasında elektronik geçişler olur. Bu geçişler vasıtasıyla yarı iletken malzemelerin yasak enerji aralığı bulunur. Yarıiletken malzemelerde optik özellikler hem geçirgenlik eğrilerinden hem de fotoiletkenlik ölçümlerinden belirlenir. Bu çalışmada üretilen CdS yarıiletken ince filmlerin optik özellikleri oda sıcaklığında optik geçirgenlik ölçümleriyle belirlendi. Kimyasal püskürtme yöntemi ile elde edilen filmlerin tüm optiksel ölçümleri oda sıcaklığında 300-800 nm aralıklı UV-Vis. spektrofotometresi SpektraMax M5 cihazı kullanılarak elde edildi.



Şekil 22. SpektraMax M5 UV-Vis. Spektrofotometresi

2.5.1. Yasak enerji aralıklarının hesaplanması

Optik yasak bant aralığının hesaplanması için optik geçirgenlik ölçümlerinden elde edilen veriler Origin 8.5 programı kullanılarak optik soğurma spektrumuna dönüştürüldü ve üretilen ince filmlerin yasak enerji aralığı aşağıda verilen denklem (60) kullanılarak hesaplandı.

$$\alpha = \frac{-\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{d} \quad (60)$$

Burada α soğurma katsayısını, d ince filmin kalınlığını göstermektedir. Daha sonra $(\alpha hv)^2$ 'nin grafiği çizildi. Bu grafikte geçiş bölgesinin olduğu kısımdaki doğrusal kısım belirlenerek enerji eksenini kestiği nokta yardımıyla üretilen örneklerin yasak enerji aralığı belirlendi.

2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümleri

Şekil 23'de verilen elektron mikroskobu yardımı ile üretilen ince film malzemelerin, yüzey morfolojisi, tane boyutları ve kimyasal bileşimi hakkında bilgiler elde edilir. Taramalı elektron mikroskobu analizi için JEOL marka JSM-6610 cihazı kullanıldı.



Şekil 23. JEOL marka JSM-6610 Taramalı elektron mikroskobu

2.7. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Ölçümleri

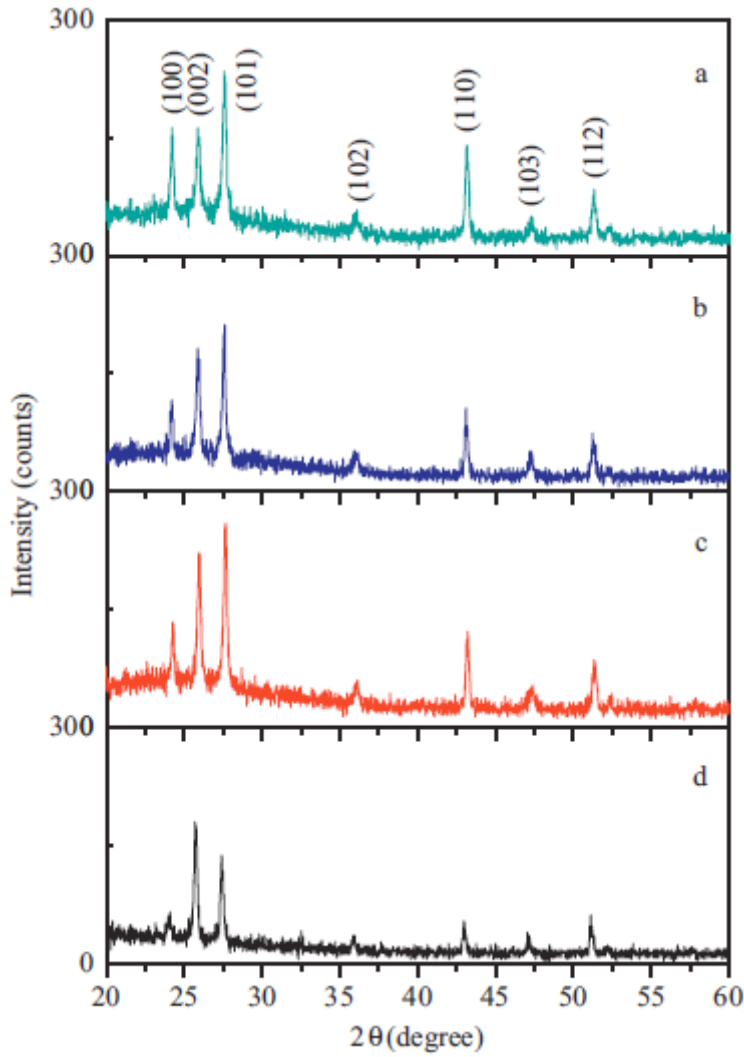
Atomik kuvvet mikroskobu yüzey pürüzlülüğünü angstrom (\AA) mertebesinde 100 mikrona (μ) kadar görüntüleyebilen bir mikroskoptur. Üretilen bor katkılı CdS ince filmlerin yüzey ölçümleri için Nanomagnetik Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanıldı.

3. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

3.1. Bor Katkılı CdS Filmlerinin Yapısal Özellikleri

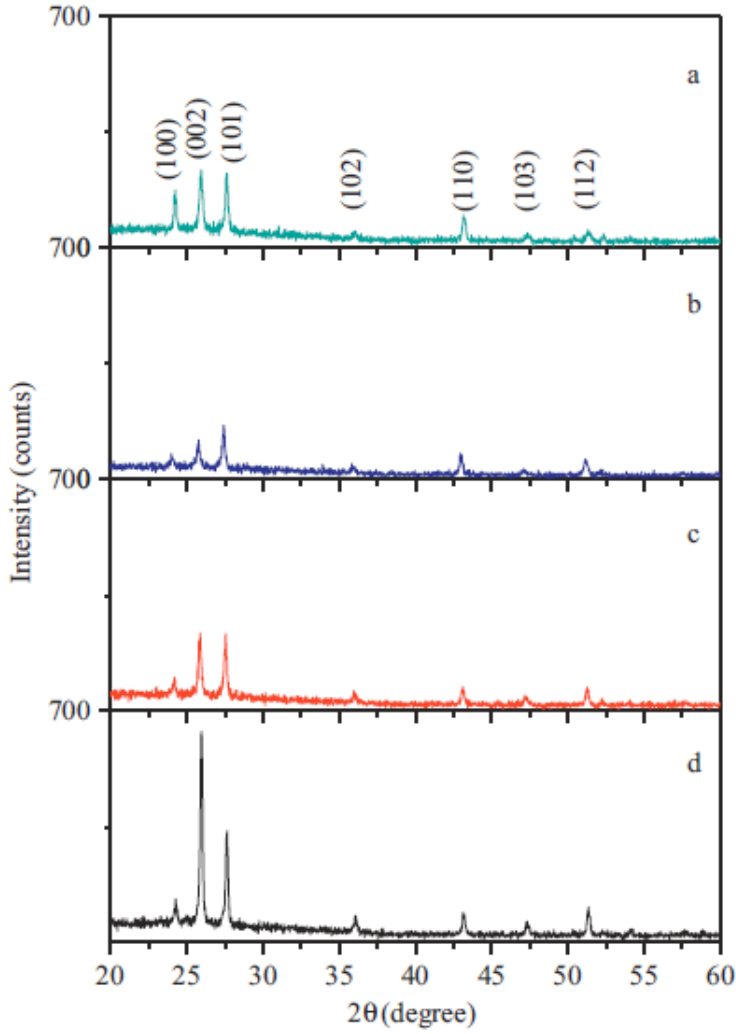
Şekil 24’te ultraviyole ışını uygulanmamış saf ve farklı bor yoğunluklarında elde edilen CdS ince filmlerine ait X-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. Tüm örneklerin hegzagonal yapıda büyüdüğü ve kristal yönelimlerinin (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) yönünde olduğu görülmektedir. Bilindiği üzere CdS tek ve polikristal yapıları üretim yöntemi ve rejimine bağlı olarak iki farklı kristal yapıda büyüme eylemi sergilemektedir (Ashour, 2003); bunlardan biri stabil olarak adlandırılan hegzagonal (wurtzite) fazı, diğeri ise metastabil olarak adlandırılan kübik (zincblende) fazıdır. Diğer yandan güneş pili çalışmalarında ağırlıklı olarak hegzagonal yapıya altlığa dik olarak (002) düzleminde büyüyen CdS tek kristalleri ve ince filmleri tercih edilmektedir (Lee, 2004). Böyle bir tercihin nedeni heterogeçit oluşumunda temas

bölgesinin büyük alanda elde edilmesidir. CdS/Cu₂S güneş pillerinde bu istekler gerçekleşmektedir. Yani Cu₂S altlığı paralel olarak (111) düzleminde kübik yapıda büyümektedir. Şekil 24a'da katkılanılmamış CdS örneğinin XRD desenine bakıldığında (101) düzlemi yönünde tercihli bir yönelim gözükmektedir. Ravichandran ve Philominathan (2008), kükürt (S) ve kadmiyumun (Cd) oranı farklı molar yoğunluklarında olan çözeltiler hazırlayıp püskürtme yöntemi ile CdS ince filmler hazırladılar. S: Cd molar yoğunluğu (>0,02:0,02) en yüksek olduğu durumlarda tercihli yönelimin (101) düzlemi yönünde olduğunu tespit ettiler. (002) düzleminin pik şiddeti katkılanılmamış örneklerde en düşük seviyededir. Bor katkısının artması ile (002) düzleminin pik şiddeti giderek artmaktadır ve B/Cd=10⁻¹ olduğu durumda tercihli yönelimin (101) düzlemi yönünden (002) düzlemi yönünde değiştiği görülmektedir. XRD ölçümleri genelde bir kristal yapı içerisinde kristal düzlemlerde elektron dağılım yoğunluğunu vermektedir. Desenlerden de görüldüğü gibi bor katkısı arttıkça kristal yapıda değişim görülmemekte, bunun yanında düzlemler arasında elektron yoğunluğunun değişimi görülmektedir. Bu durum borun hegzagonal yapıya uygun bir yapıda yeni bir oluşuma neden olduğunu göstermektedir. Elde edilen XRD desenlerinde CdO ve diğer kirlilik fazlarına ait herhangi bir pik görülmedi.



Şekil 24. UV uygulanmamış saf ve farklı B yoğunluklarındaki CdS ince filmlerine ait XRD deseni a) Saf, b) $B/Cd = 10^{-3}$, c) $B/Cd = 10^{-2}$ ve d) $B/Cd=10^{-1}$

Şekil 25'te ultraviyole uygulanmış saf ve farklı bor yoğunluklarındaki CdS ince filmlerine ait XRD desenleri gösterildi. UV uygulandıktan sonra (002) pik şiddetinde güçlü bir yönelim artışı vardır. Borun, CdS içinde çözünürlüğü %14 gibi oldukça düşük bir değere sahiptir. Bu yüzden bor kendini yüzeyde aktif olarak gösterecektir. Bor, yüksek lewis asit özelliği (10,7) taşıdığı için yapının yüzeyinde oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3) fazını oluşturur. XRD desenlerinde de bor etkisi dikkat çekici bir şekilde görülmektedir. UV uygulanmayan ve UV uygulanan örneklerde (002) pikinde artış meydana gelmesi, yeni oluşan bor oksit fazının c eksenine dik olarak büyüdüğünü gösterdi.



Şekil 25. UV uygulanmış saf ve farklı B yoğunluklarındaki CdS ince filmlerine ait XRD deseni a) Saf, b) B/Cd = 10^{-3} , c) B/Cd = 10^{-2} ve d) B/Cd= 10^{-1}

Ayrıca Şekil 24 ve Şekil 25 de görüldüğü gibi UV uygulanmayan ve uygulanan örneklerde sadece pik şiddetlerinde değişimler vardır, yani katkılandırma ile saf CdS ait pikler korunmuş, yeni pikler ortaya çıkmadı. Böylece CdS'ün polikristal düzeni korunmuştur. Diğer bir deyişle bor katkılı CdS ince filmler fotouyarmalı süreçlere tabi tutulduğunda elektron dağılımı ağırlıklı olarak (002) düzlemini tercih etmektedir.

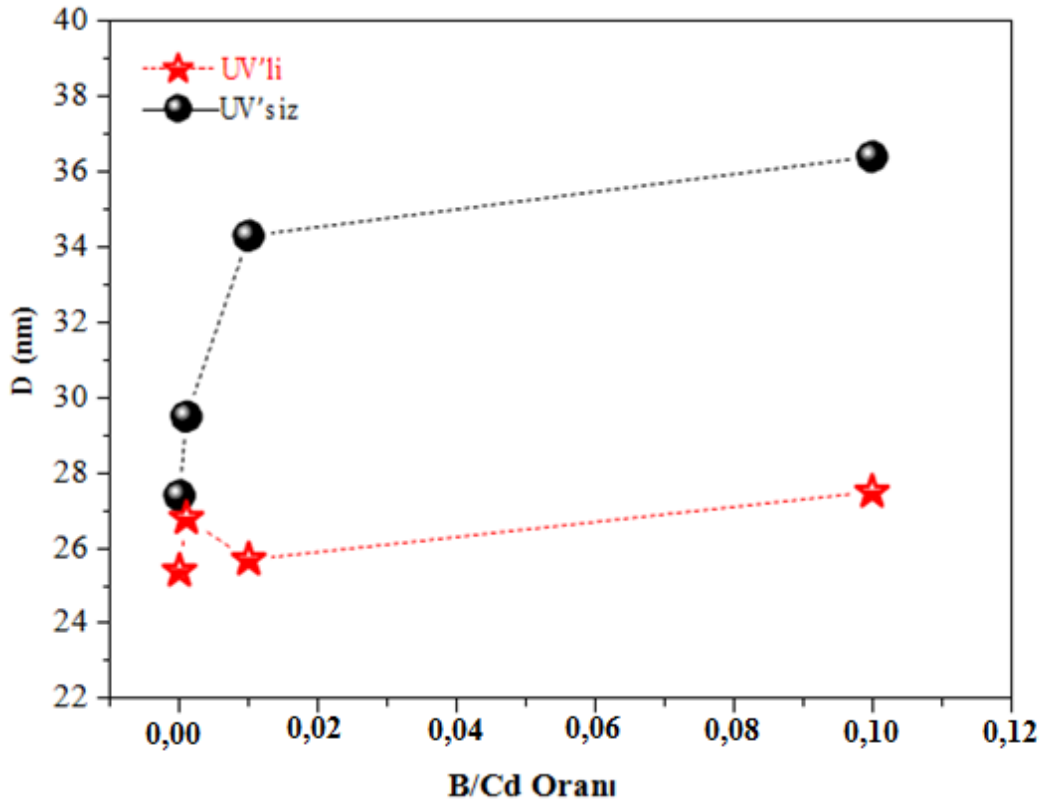
Tablo 3'de XRD desenindeki pik şiddetleri üzerinden hesaplanan örgü sabitlerinin değerleri verilmiştir. Katkılandırılmamış örnekte a ve c örgü parametreleri sırası ile 4,128 ve 6,810 Å olarak hesaplandı. Bu değer literatürde verilen değerle uyum içersindedir. B/Cd= 10^{-1} katkılı olduğu durumda c örgü parametresi (6,661 Å) katkılandırılmamış örnekten daha küçük bir değerde olduğu, a örgü parametresinin

(4,145 Å) değerinde ise çok küçük bir artış olduğu gözükmemektedir. Bor katkılı örnekler için a ve c parametreleri katkılanmamış örnek ile karşılaştırıldığında daha küçük değerde olduğu bilinmektedir (Lee vd., 2003). Işınlandırdıktan sonra a ve c örgü parametreleri sırası ile 4,147 ve 6,671 Å olarak hesaplandı ve diğer örneklerin örgü parametreleri hemen hemen aynı değerde kaldığı görüldü.

Tablo 3. Saf ve bor katkılı CdS ince filmlerinin kristal örgü parametreleri

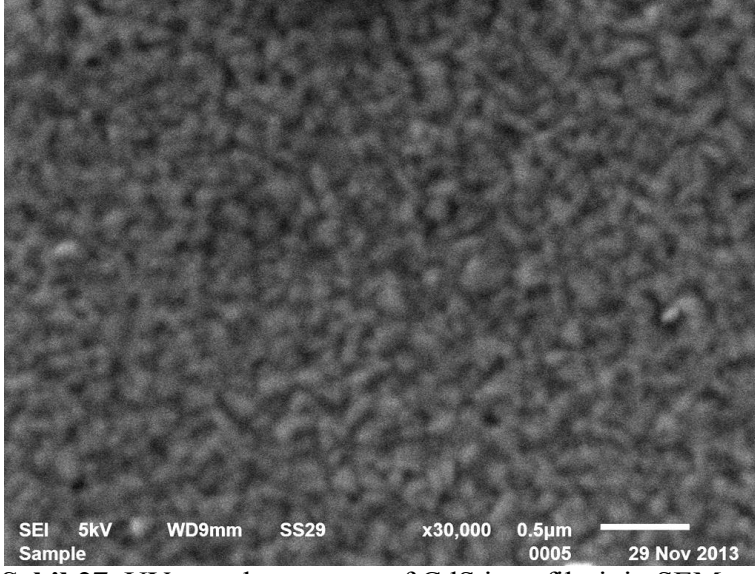
	UV uygulanmamış		UV uygulanmış	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
Saf	4,128	6,810	4,147	6,671
B/Cd = 10^{-3}	4,148	6,678	4,143	6,648
B/Cd = 10^{-2}	4,143	6,688	4,144	6,662
B/Cd = 10^{-1}	4,145	6,661	4,149	6,637

Şekil 26'da ışınlandırılmış ve ışınlandırılmamış farklı oranlarda bor ile katkılanmış CdS filmlerine ait kristal boyut grafiği Scherrer formülü kullanılarak çizdirildi. Işınlandırılmamış örneklerde CdS filmlerine ait kristal boyut 25,5 ile 27,5 nm arasında değişmektedir. Işınlandırmadan sonra ise tüm örneklerin kristal boyutunda artış olmaktadır. Bilindiği üzere B^{+3} iyonik yarıçapı 41 pm'dir ve Cd^{+2} iyonik yarıçapından (109 pm) küçüktür. Genelde CdS ince filmleri Cd'dan daha küçük atomik yarıçaplı atomlarla katkılanırsa kristal boyut azalmaktadır (Lee vd., 2003). Ayrıca ışınlandırmanın etkisi ile kristal boyut da artmaktadır (Wu vd., 2002). Borun yüksek elektronegatifliğe sahip olması, UV uygulanmış örneklerde katkı oranı arttıkça tane boyutundaki değişim daha stabil olmaktadır (Tahar vd., 2005).

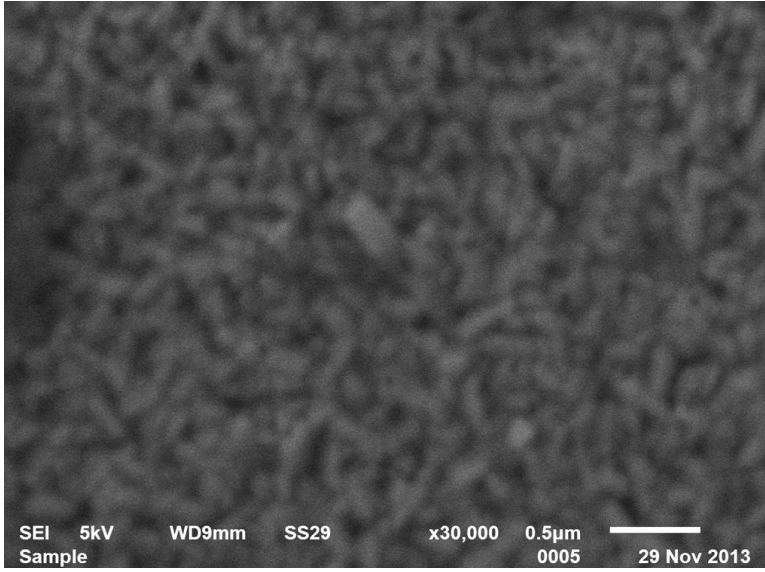


Şekil 26. UV uygulanmış ve uygulanmamış CdS ince filmlerinin tane boyutları

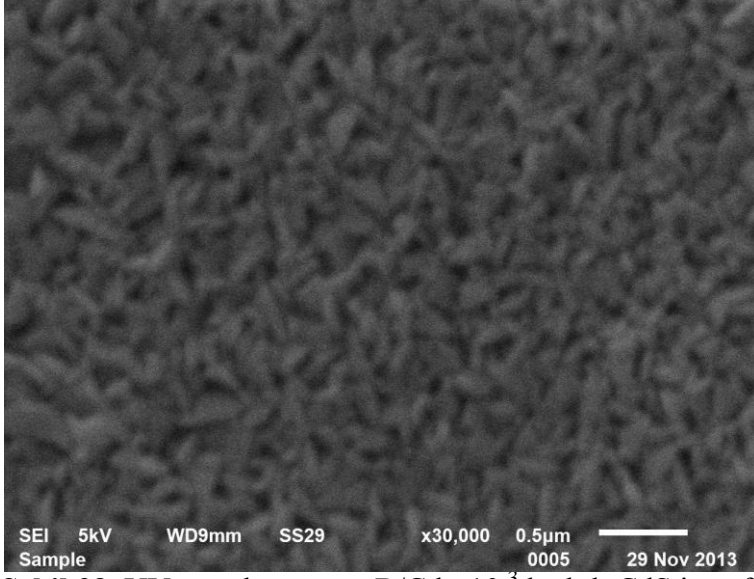
CdS ince film örneklerinin yüzey şekilleri taramalı elektron mikroskobu ile incelendi. UV uygulanmamış SEM görüntülerinde saf CdS örneğinde tanelerin küresel olduğu görülmektedir. Bor katkısı arttıkça taneler daha çok iğnemsî yapıya dönüşmektedir ve katkı oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. Örneklere UV uygulandıktan sonra tane boyutları büyümektedir; ancak bor katkısı arttıkça yüzey pürüzlülüğünde azalmalar görülmektedir. Yani diğer bir deyişle UV uygulamasından sonra örnekler yüzeyinde yeni bir B_2O_3 faz oluşumunun bir göstergesidir.



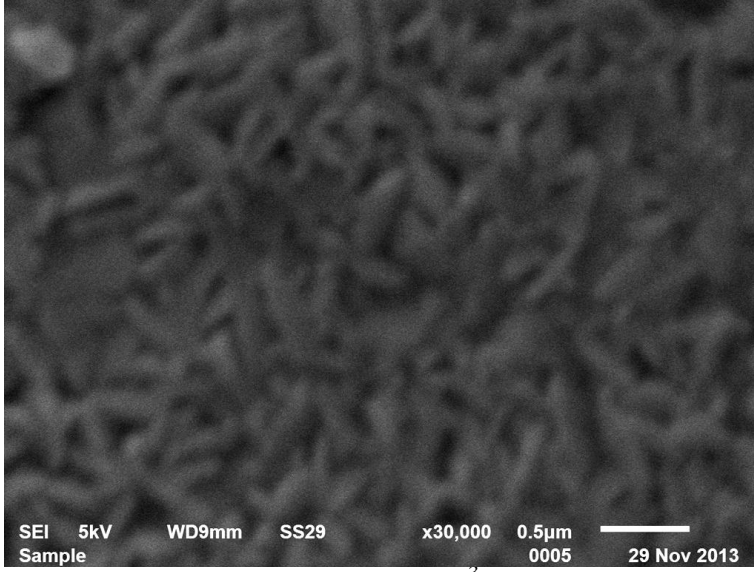
Şekil 27. UV uygulanmamış saf CdS ince filminin SEM görüntüsü



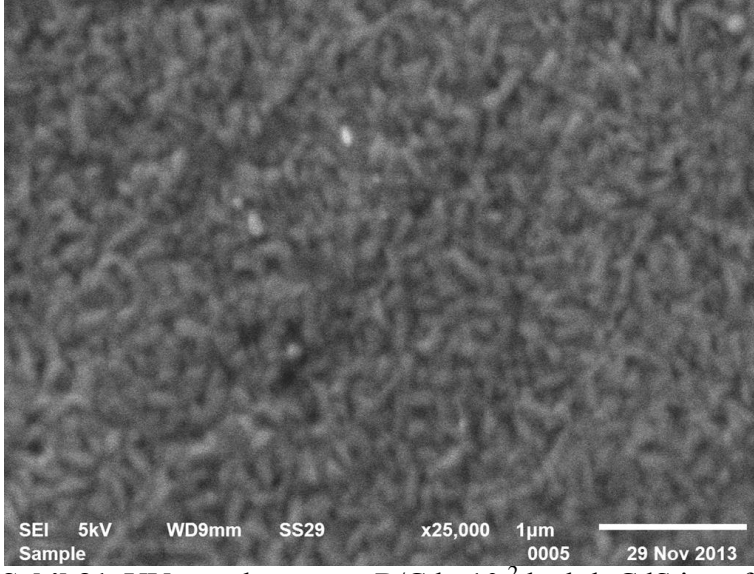
Şekil 28. UV uygulanmış saf CdS ince filminin SEM görüntüsü



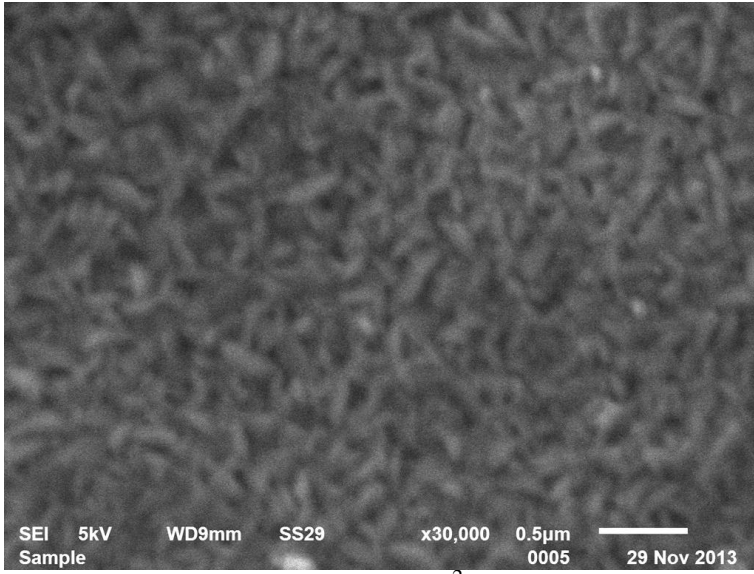
Şekil 29. UV uygulanmamış B/Cd = 10^{-3} katkılı CdS ince filminin SEM görüntüsü



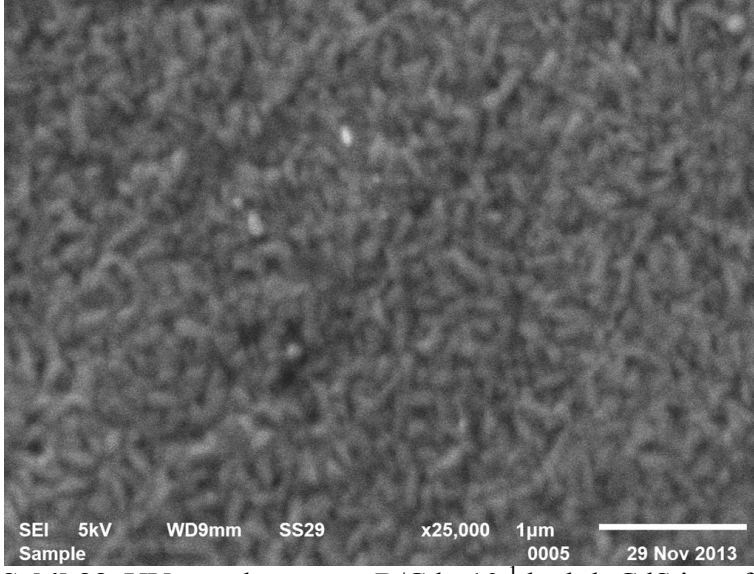
Şekil 30. UV uygulanmış B/Cd = 10^{-3} katkılı CdS ince filminin SEM görüntüsü



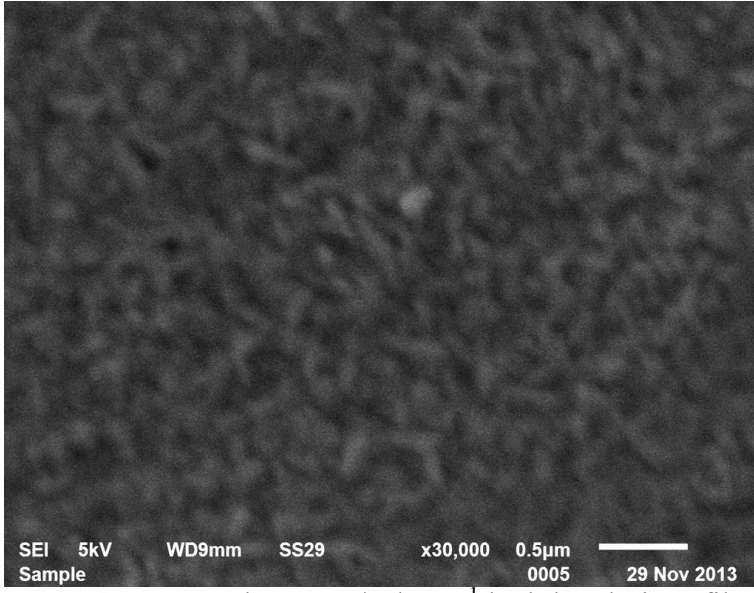
Şekil 31. UV uygulanmamış B/Cd = 10^{-2} katkılı CdS ince filminin SEM görüntüsü



Şekil 32. UV uygulanmış B/Cd = 10^{-2} katkılı CdS ince filminin SEM görüntüsü



Şekil 33. UV uygulanmamış B/Cd =10⁻¹ katkılı CdS ince filminin SEM görüntüsü

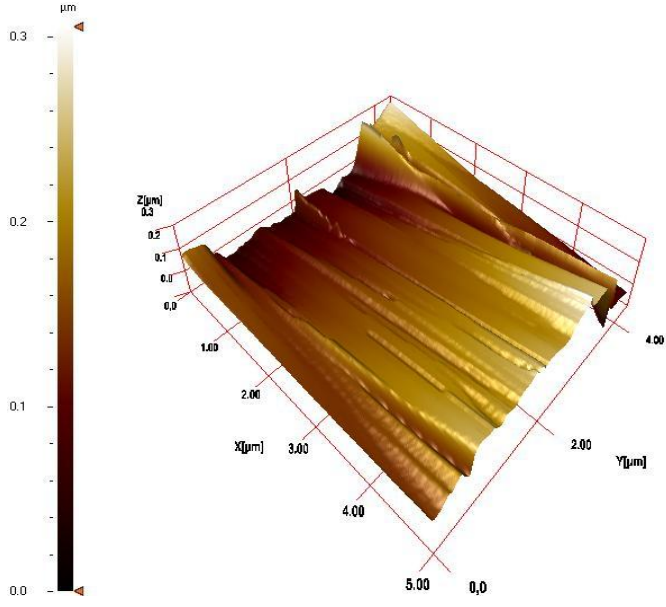


Şekil 34. UV uygulanmış B/Cd =10⁻¹ katkılı CdS ince filminin SEM görüntüsü

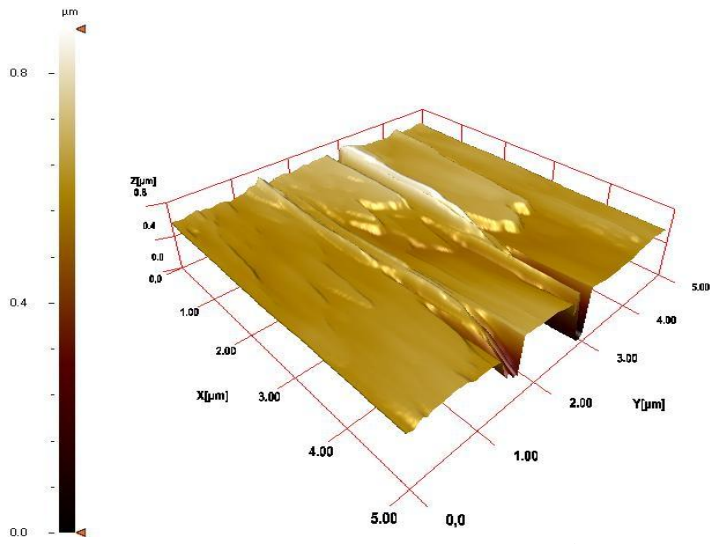
Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümü, farklı oranlarda bor ile katkılandırılmış CdS ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü (roughness) hakkında bilgiler vermektedir. Şekil 35, 36, 37, 38’de saf ve B/Cd katkı oranlı CdS ince filminin AFM görüntüsü verilmiştir. Tablo’4 te tüm örneklerin AFM verilerinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri verilmiştir. Işınlandırılmamış CdS ince filmlerin pürüzlülük değeri bor katkısı arttıkça artmaktadır. Challa ve arkadaşlarına göre bu artışın nedeni, B/Cd oranının artışı ile kristal kusurlarda olan artmadır (Challa vd, 2012). Işınlandırmadan sonra yüksek oranda, bor katkılı örneklerin yüzey pürüzlülüğü azalırken, saf ve 10^{-3} örneklerde artmıştır. Muhtemelen bu artışın nedeni UV aydınlatmanın yapıda oluşturduğu deformasyonlardır.

Tablo 4. CdS filmlerine ait AFM verilerinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri

	UV’siz	UV’li
	Pürüzlülük (μm)	Pürüzlülük (μm)
Saf	0,13	0,51
B/Cd = 10^{-3}	0,21	0,35
B/Cd = 10^{-2}	0,32	0,21
B/Cd = 10^{-1}	0,36	0,27

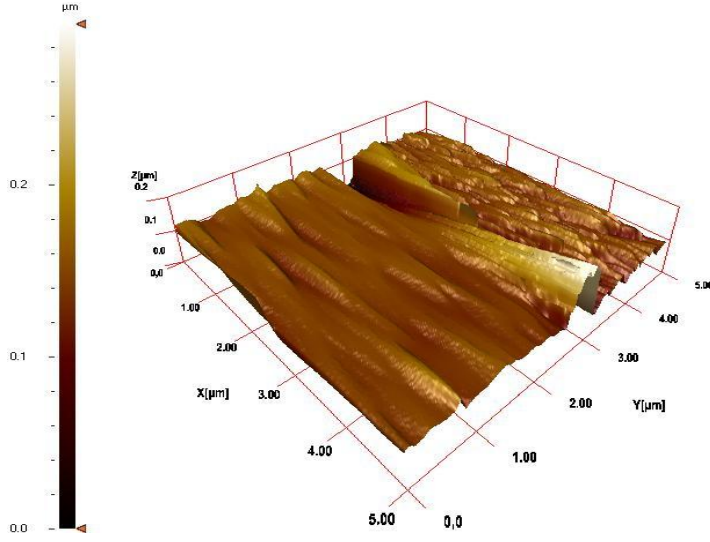


a)

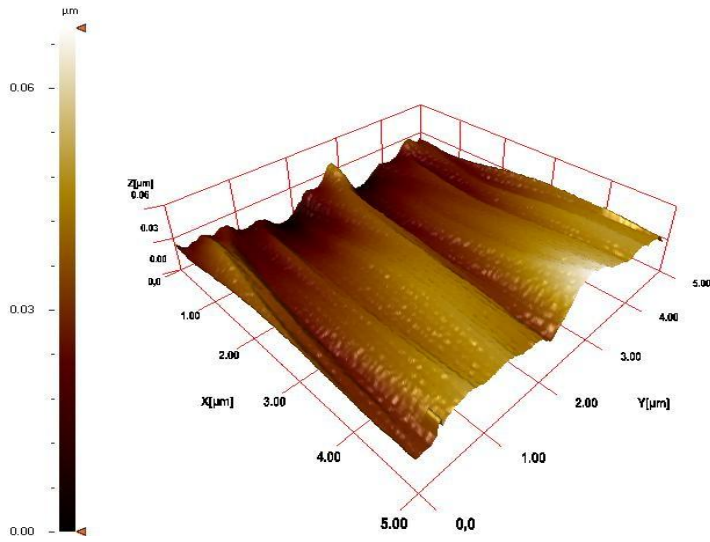


b)

Şekil 35. a) UV uygulanmamış saf CdS ince filminin AFM görüntüsü ve b) UV uygulanmış saf CdS ince filmin AFM görüntüsü

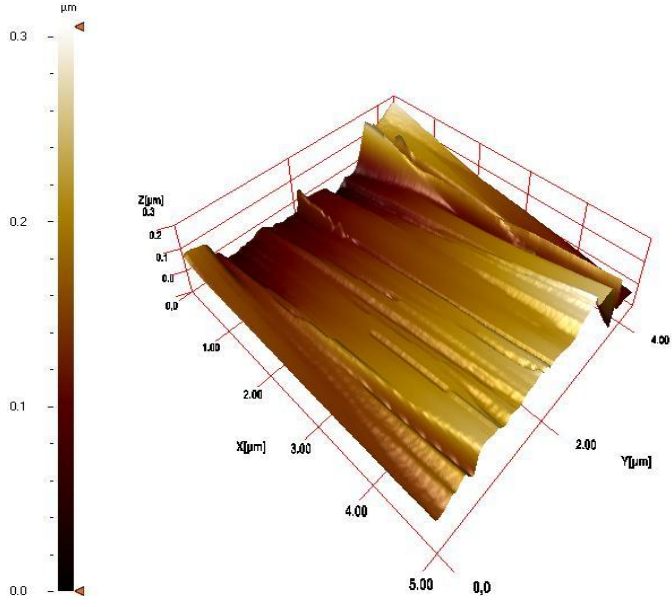


a)

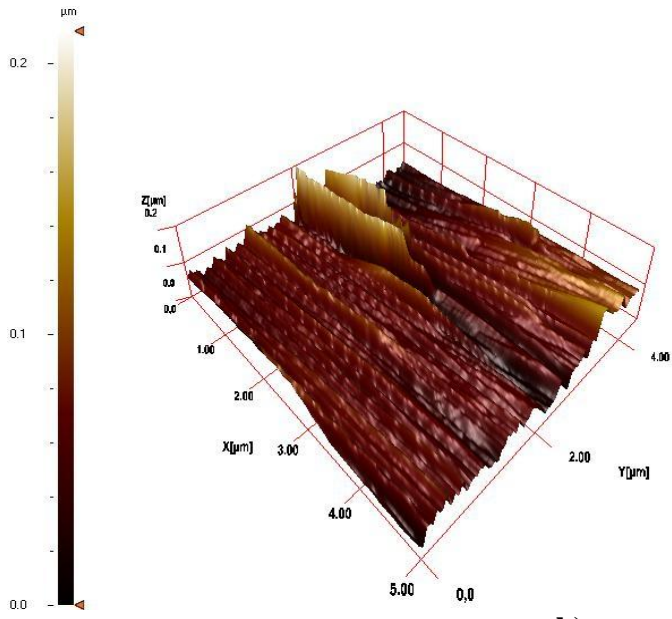


b)

Şekil 36. a) UV uygulanmamış $B/Cd = 10^{-3}$ katkılı CdS ince filminin AFM görüntüsü ve
b) UV uygulanmış $B/Cd = 10^{-3}$ katkılı CdS ince filminin AFM görüntüsü

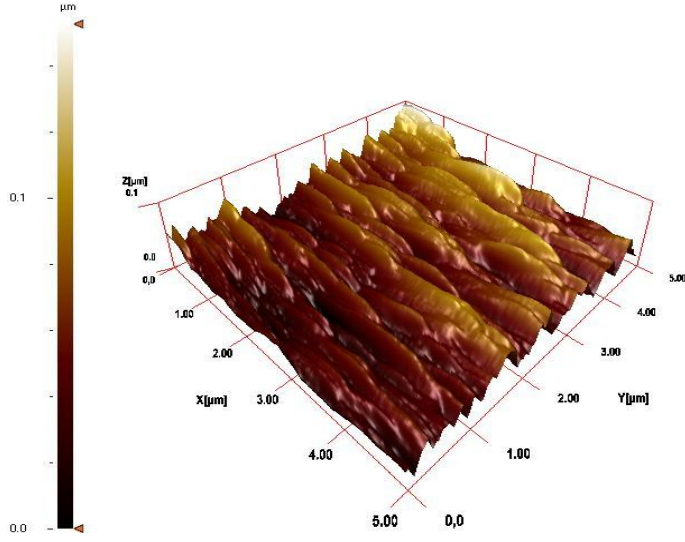


a)

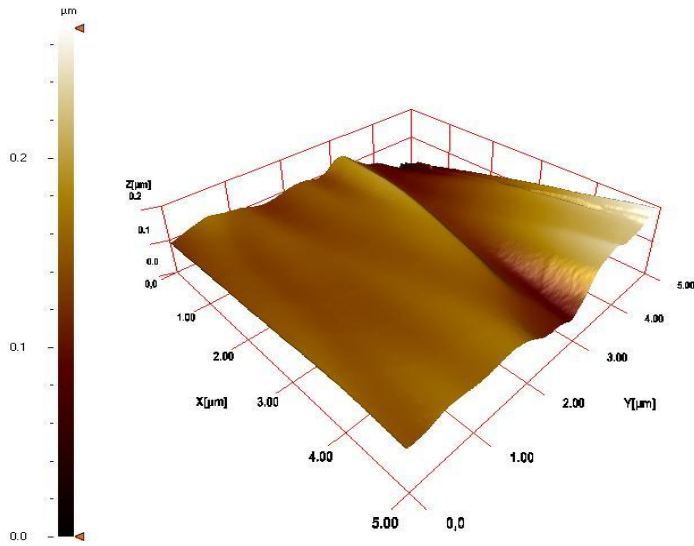


b)

Şekil 37. a) UV uygulanmamış B/Cd = 10^{-2} katkılı CdS ince filminin AFM görüntüsü ve b) UV uygulanmış B/Cd = 10^{-2} katkılı CdS ince filminin AFM görüntüsü



a)

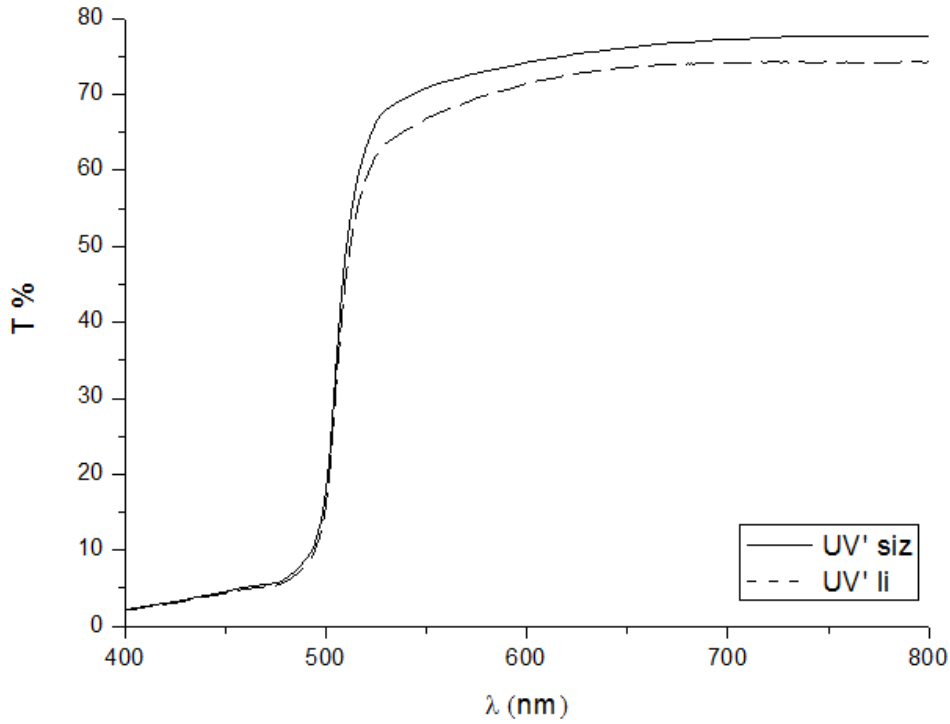


b)

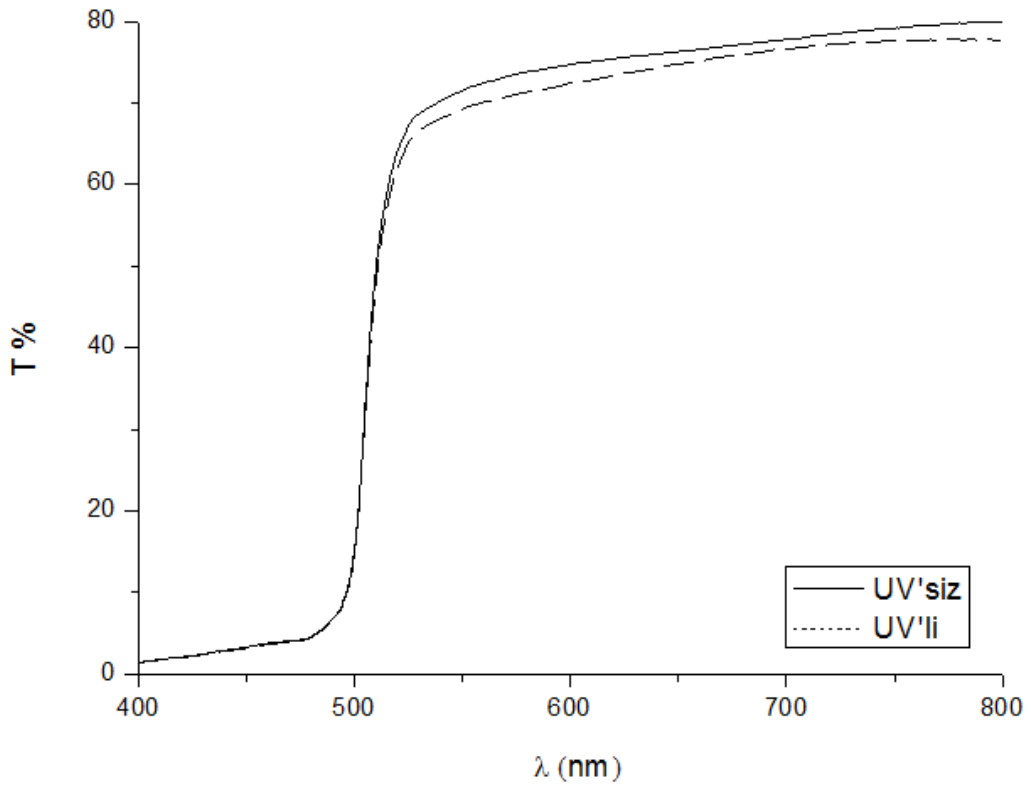
Şekil 38. a) UV uygulanmamış $B/Cd = 10^{-1}$ katkılı CdS ince filminin AFM görüntüsü ve b) UV uygulanmış $B/Cd = 10^{-1}$ katkılı CdS ince filmin AFM görüntüsü

3.2. Bor Katkılı CdS Filmlerin Optik Özellikleri

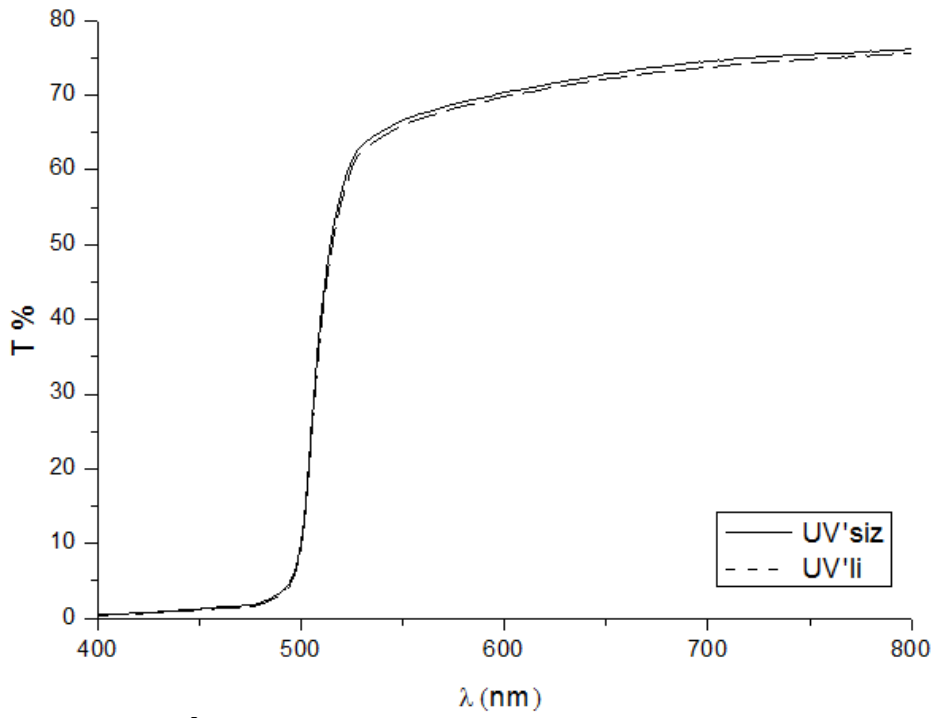
Şekil 39, 40, 41 ve 42'de UV uygulanmamış ve uygulanmamış saf ve farklı yoğunluklardaki bor katkılı CdS ince filmlerine ait örneklerin, oda ortamında 400-800 nm dalga boyu arasındaki optik geçirgenlik eğrileri gösterilmektedir. UV uygulanmamış örneklerde yüksek dalga boyu bölgesindeki (> 600 nm) optik geçirgenlik %75 olarak ölçüldü. Bu örneklere fotouyarmalı uygulamalar yapıldıktan sonra, bor katkısına bağlı olarak optik şeffaflıkta değişimler görüldü. Saf, $B/Cd=10^{-3}$ ve 10^{-2} katkılı örneklerde optik şeffaflıktaki bu azalmalar kristal yapıdaki ağırlıklı olarak tercihli yönelimin olmamasından kaynaklanmaktadır. Bor katkısının en yoğun olduğu örnekte ise (10^{-1}) optik geçirgenlikte artış gözlemlendi. Tüm optik sonuçlar incelendiğinde bor katkısının belli oranlarında örneklerin optik şeffaflığında artışlar görülmektedir.



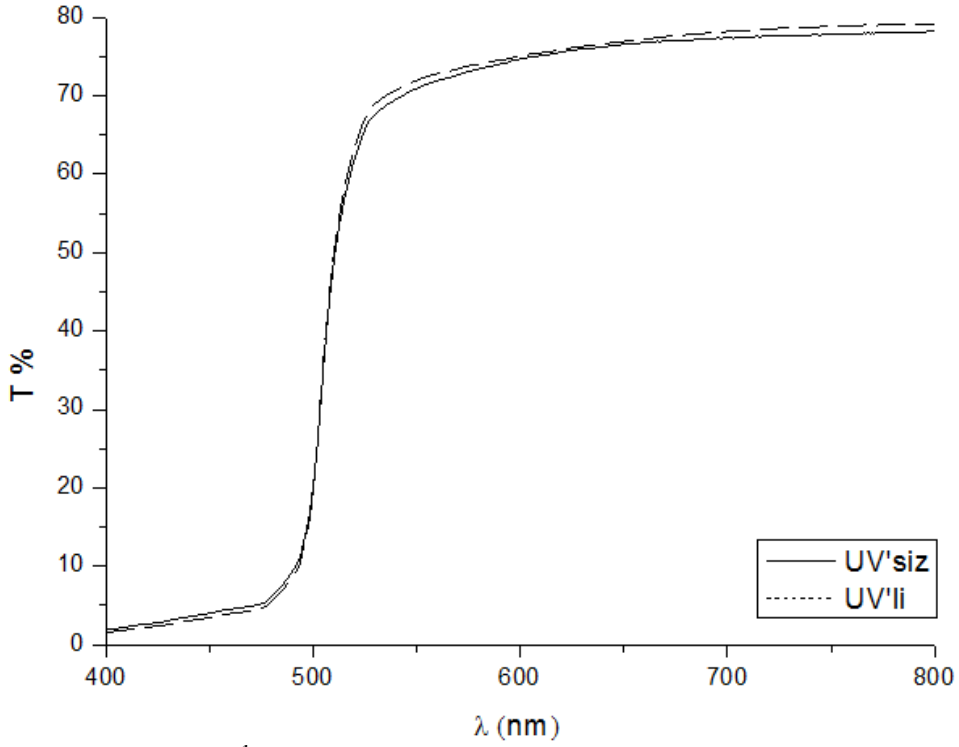
Şekil 39. Saf CdS ince filminin UV uygulanmış ve UV uygulanmamış optik geçirgenliği



Şekil 40. B/Cd = 10^{-3} katkılı CdS ince filminin UV uygulanmış ve UV uygulanmamış optik geçirgenliği

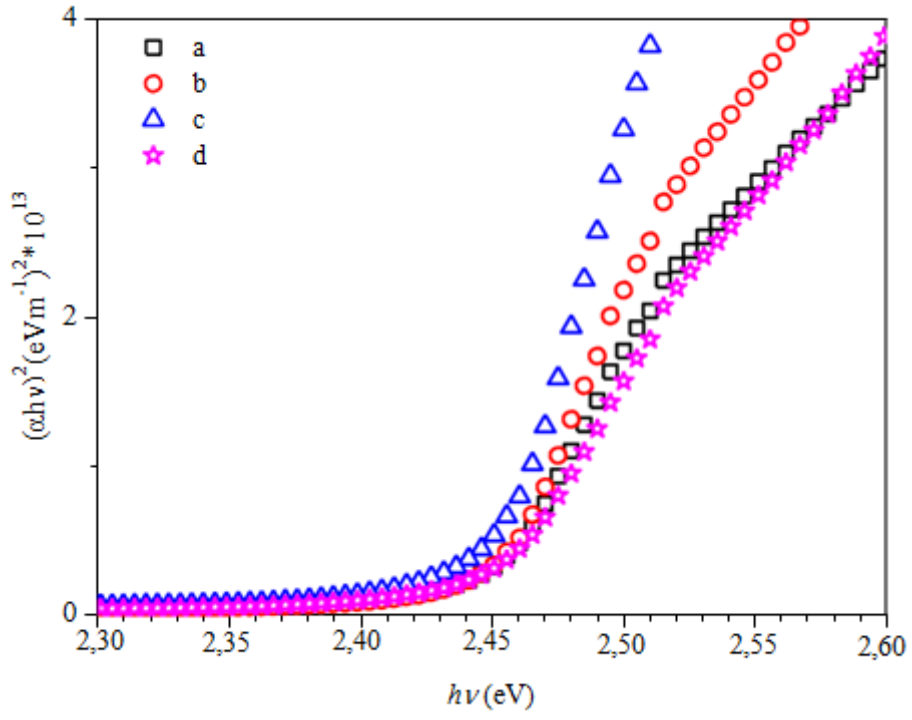


Şekil 41. B/Cd = 10^{-2} katkılı CdS ince filminin UV uygulanmış ve UV uygulanmamış optik geçirgenliği



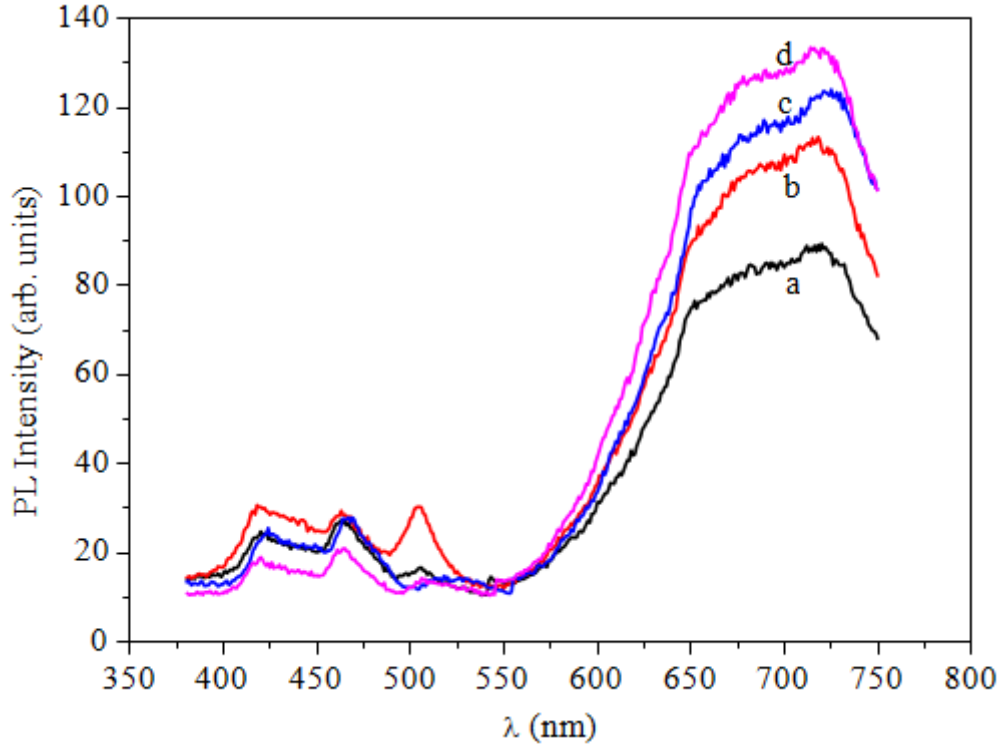
Şekil 42. B/Cd = 10^{-1} katkılı CdS ince filminin UV uygulanmış ve UV uygulanmamış optik geçirgenliği

Şekil 43'te, örneklerin $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı $h\nu$ grafikleri gösterilmektedir. Bu grafiklerden saf ve bor katkılı CdS ince filmlerin yasak enerji aralığı örneklerde yaklaşık 2.45 eV olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisinde olup bor katkısı ile CdS polikristal yapısında önemli bir değişimin olmadığını göstermektedir. Bor katkılı örneklerin yasak bant aralığındaki değerlerdeki benzerlik fotouyarmalı süreçte meydana gelen kararlı B_2O_3 faz oluşumundan kaynaklanabilir (Redwan vd., 2003).



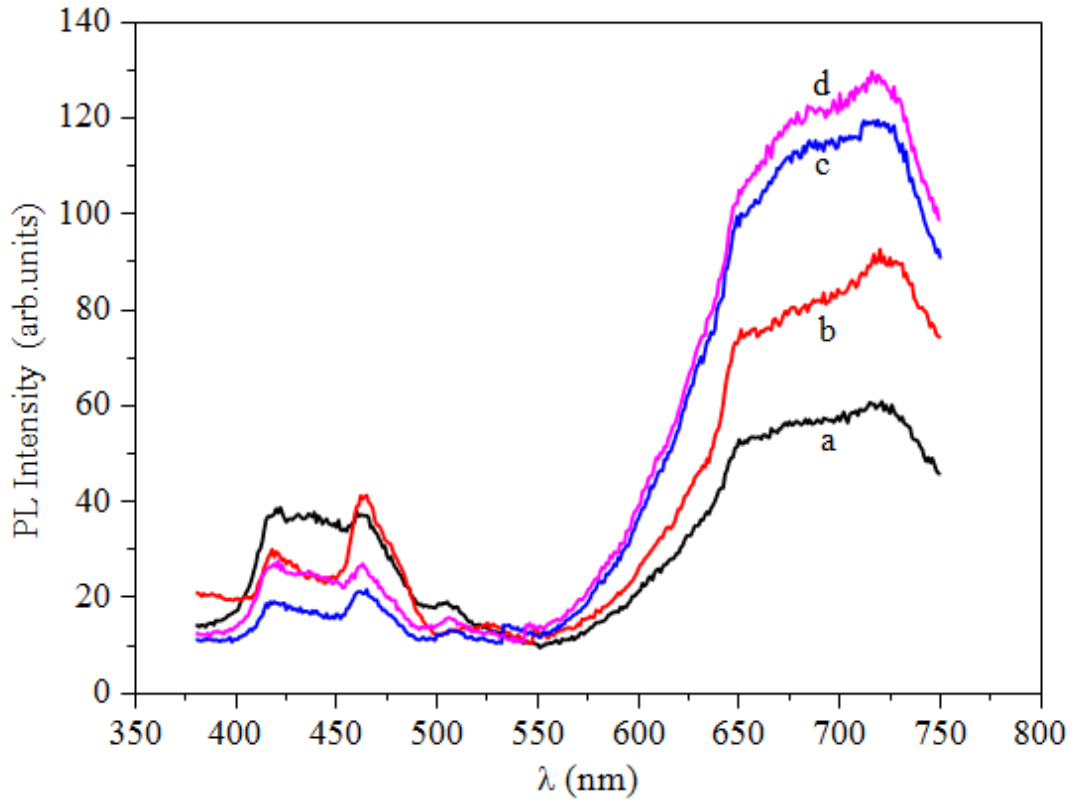
Şekil 43. Farklı B yoğunluklarındaki CdS ince filmlerinin absorpsiyon grafiği a) Saf b) B/Cd = 10^{-3} c) B/Cd = 10^{-2} ve d) B/Cd = 10^{-1}

Bilindiği üzere fotolüminesans incelemeleri, kristal yapının farklı noktalarındaki olası kusurlar (boşluk, arayer ve kirlilikler) hakkında bilgiler vermektedir. Bu amaçla katkılandırılmış CdS filmlerin UV uygulanmadan önce ve uygulanmadan sonra fotolüminesans ölçümleri oda sıcaklığında (300K) yapıldı. Şekil 44'te ışınlandırılmamış CdS ince filmlerine ait fotolüminesans spektrumları verilmiştir. Bu örnekler 700 nm (kırmızı emisyon), 500 nm (yeşil emisyon) ve 465 nm' de (mavi emisyon) geniş bir pik aralığı göstermişlerdir. Kırmızı emisyon piki genellikle sülfür boşlukları (V_s) ile ilişkilidir (Palafox vd., 1998; Ji vd., 2011). Bu pikin ana sebebi, yapı oluşumu esnasında, CdS'ün dengeli bir stokiometride kalmasının zor olmasıdır (Ullrich vd., 2001). Bor katkısının artması ile kırmızı emisyon pikinin şiddeti de arttırmıştır. Bu durum Lee'nin çalışmasıyla uyuşmamaktadır. Lee, cam altlık üzerine kimyasal banyo yöntemi ile B katkılı CdS ince filmleri üretti ve bor katkısının artışı ile kırmızı emisyon pikinde düşüş gözlemlendi. Bu azalma sebebini bor atomlarının Cd boşluk yoğunluğunu azaltması ve sülfür boşluklarını nötröle etmesi ile açıklamışlardır (Lee, 2004). Bilindiği üzere bor, hava ortamında 400-500°C'de tavlandığı zaman hegzagonal yapı formu ile B_2O_3 fazı oluşmaktadır (Jain vd., 2011). Bu çalışmasında B katkılı CdS filmleri oda ortamında 400 °C de üretildiği için yüksek bir olasılıkla örneklerde B_2O_3 fazı oluşumundan söz edilebilir. 500 nm'deki yeşil emisyon piki, exiton geçişlerini göstermektedir (Tong vd., 2006). 465 nm'deki mavi emisyon piki ise elektronların donör bandından valans bandına sıçrayarak geçişlerini göstermektedir (Nair vd., 2007).



Şekil 44. UV Uygulanmamış farklı bor yoğunluklarındaki CdS fotoluminesans grafiği
a) Saf b) B/Cd = 10^{-3} c) B/Cd = 10^{-2} ve d) B/Cd = 10^{-1}

Şekil 45'te oda sıcaklığında UV ile ışınlandırılmış CdS ince filmlerin fotoluminesans spektrumları verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ışınlandırma ile saf örneğe ait kırmızı emisyon piki şiddeti azalırken, mavi emisyon piki artmıştır. Bilindiği üzere havadaki oksijen termal ya da fotouyarma ile yapıya girebilir. Saf örnekteki kırmızı emisyon pikindeki azalışın sebebi yapıya oksijen girerek sülfür boşluklarının yerini alması gösterilebilir (Goto vd., 1998). Diğer ışınlandırılmış B katkılı CdS filmlerinin fotoluminesans değerlerinde önemli bir değişim görülmemiştir. Bunun sebebi B katkılı örneklerde B_2O_3 fazının aktif olmaması ile açıklanabilir; çünkü B_2O_3 fazı 6,3 eV gibi geniş bir bant aralığına sahiptir, UV (~5,3 eV) ışığı bu enerji aralığında aktif değildir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere UV uygulamaları bor katkılı örneklerin fotoluminesans spektrumlarında önemli bir değişime neden olmamaktadır. Bu sonuçlar bize bor katkısının CdS'ün kristal yapısında yeni bir yapı oluşturmadığını var olan kristal yapının değişmediğini göstermektedir.



Şekil 45. UV uygulanmış farklı bor yoğunluklarındaki CdS fotoluminesans grafiği a) Saf b) B/Cd = 10^{-3} c) B/Cd = 10^{-2} ve d) B/Cd = 10^{-1}

3.3. Bor Katkılı CdS Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Hall ölçümlerinde katkısız ve farklı oranlarda bor katkılı CdS ince filmlerine ait hesaplanan taşıyıcı yoğunluk değerleri Tablo 5’te yer almaktadır. Işınlandırılmamış örneklerde bor katkısındaki çok küçük bir artış (10^{-3}) elektron yoğunluğunu $1,96 \times 10^{13}$ ’den $1,69 \times 10^{15}$ ’e yükseltti. Bor yoğunluğundaki artışın devam etmesi ile elektron yoğunluğunda azalma yaklaşık 10^{14} mertebesine azaldı. Çok küçük bor katkısının elektron yoğunluğunu arttırmasının sebebi bor atomlarının donör özelliği göstermesidir (Lee, 2004; Lee vd., 2003). Elektron yoğunluğunun yüksek B yoğunluğunda düşüğe geçmesinin sebebi ise donörlerin artık tuzaklar gibi davranmasıdır (Lee, 2004; Lee vd., 2003). Aynı sonuç Tahar ve arkadaşlarının yaptığı B ve Al katkılı ZnO numulerde görülmüştür (Tahar vd., 2005). Işınlandırmadan sonra katkısız örneğin yoğunluğunda bir artış olmuştur. Yüksek B katkılı örneklerde ise (10^{-1} ve 10^{-2}) çok önemli bir değişiklik olmamıştır. Bilindiği gibi S ve O boşlukları CdS de donör özelliği göstermektedir. UV uygulanması ile yapıdaki bu boşlukların yoğunluklarının artması elektron yoğunluğunu da arttırmaktadır (Lee, 2004). Bor katkılı örneklerin taşıyıcı yoğunluklarında ki davranışlar fotoluminesans sonuçları ile desteklendi.

Tablo 5. Farklı oranlarda B katkılı ve katkısız CdS ince filmlerinin taşıyıcı yoğunluk değerleri

	n (cm⁻³)	n (cm⁻³)
	UV’siz	UV’li
Katkısız	$1,96 \times 10^{13}$	$1,28 \times 10^{15}$
B/Cd = 10^{-3}	$1,69 \times 10^{15}$	$4,51 \times 10^{15}$
B/Cd = 10^{-2}	$2,08 \times 10^{14}$	$1,71 \times 10^{14}$
B/Cd = 10^{-1}	$2,81 \times 10^{14}$	$3,46 \times 10^{14}$

Tablo 6. Farklı oranlarda B katkılı ve katkısız CdS ince filmlerinin özdirenç değerleri

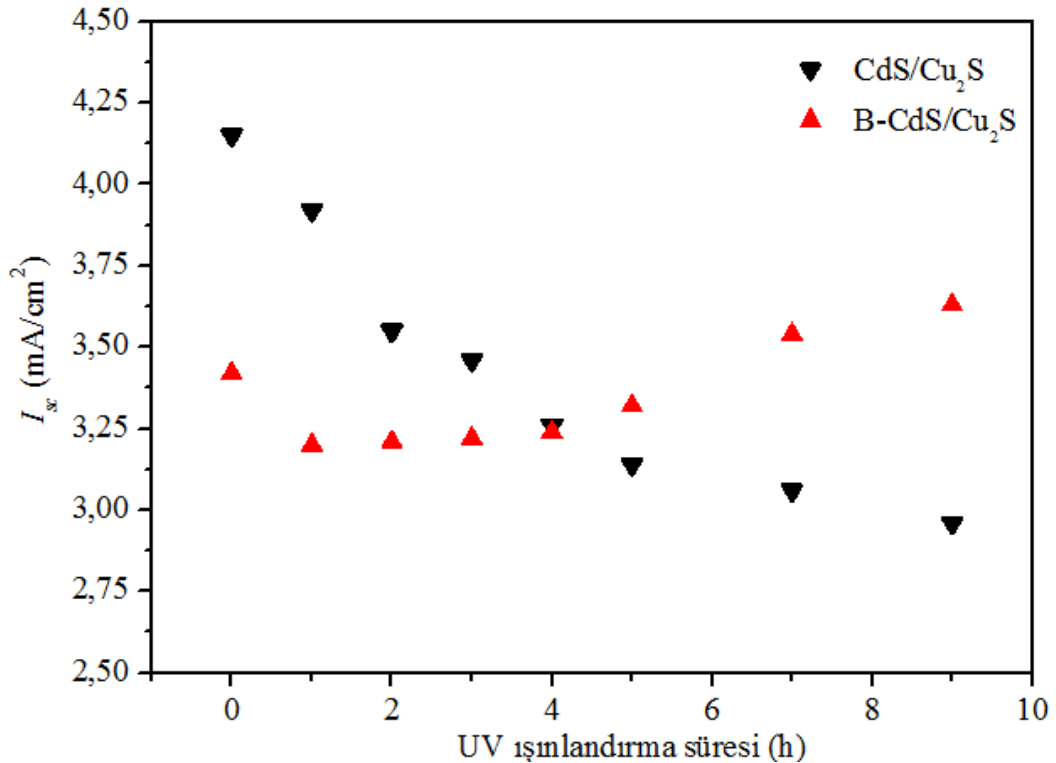
	UV'siz	UV'li
	$\rho(\text{ Ohm.cm})$	$\rho(\text{ Ohm.cm})$
Katkısız	$1,83 \times 10^7$	$9,42 \times 10^3$
B/Cd = 10^{-3}	$2,09 \times 10^7$	$2,19 \times 10^7$
B/Cd = 10^{-2}	$1,27 \times 10^7$	$3,22 \times 10^6$
B/Cd = 10^{-1}	$2,97 \times 10^6$	$2,96 \times 10^7$

Katkısız ve farklı oranlarda bor katkılı CdS ince filmlerine ait ölçülen özdirenç değerleri Tablo 6'da yer almaktadır. UV uygulanmamış ve uygulanmış örneklerde özdirenç yüksektir. Bunun nedeni bor atomunun taneler arası ara yerlere girerek kristal kafesi genişletmesi ve böylece oksijenin yapıya girmesine neden olduğu gösterilebilir. Ayrıca bor katkısı ile bor oksit fazı da oluşmaktadır, bu da özdirenci yükseltmektedir. Işınlandırmadan sonra saf örneğin özdirenç değerinde düşme tespit edilmiştir; bunun sebebi taşıyıcı yoğunluğundaki artış olabilir; çünkü n-tipi yarı iletkenler, genellikle özdirenç ve taşıyıcı yoğunluğu arasında ters bir orantı sergilemektedir.

3.4. CdS/Cu₂S Heteroçeit Güneş Piliin Fotovoltaik Ölçümleri

Elde edilen deneysel sonuçlar incelendiğinde CdS/Cu₂S heteroçeit oluşumunda B/Cd =10⁻¹ oranında bor katkılı CdS ince filmlerinin temel katman olarak kullanılması daha uygun olarak tespit edildi.

Şekil 46’da UV ışığı B katkılı ve katkısız CdS/Cu₂S güneş pillerinin zamana karşı kısa devre akımı (I_{sc}) verildi. Şekilden de görüldüğü gibi bor katkılı CdS/Cu₂S’ün fotovoltaik yapısı UV ışınlarına karşı saf örneğe kıyasla daha dayanıklı ve yaşam süresinin daha uzun olduğu gözükmetedir. Bu parametreler katkılandırılmamış örnekte kısmen bozulmaktadır. I.grup metallere (Ag, Cu), CdS içinde hızlı difüz olurlar ve CdS içine difüz etmeleriyle CdS ve Cu₂S arasındaki arayer bölgesinin fiziksel özelliklerini değiştirebilirler. Bor katkılı güneş pillerinin kararlılığı, B katkılı CdS ince filmlerin optiksel ve elektriksel özellikleri ile de desteklenmiştir.



Şekil 46. CdS/Cu₂S yapısının UV ışığı altında kısa devre akımı–ışınlandırma süresi grafiği

4. ÖNERİLER

1. Bor, CdS'e farklı oranlarda katkılanarak çeşitli güneş pillerine uygulanması incelenebilir.
2. Vakum ortamında elde edilen bor katkılı fotovoltaiik malzemelerin davranışları incelenebilir.
3. Bor'un CdS'e olan etkilerinin daha ayrıntılı tespiti için optik ölçümler azot sıcaklığında (77 K) yapılabilir.
4. Radyasyona dayanıklı elektronik aygıtların üretiminde bor katkısının etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Ashour, A., 2003.** Physical properties of spray pyrolysed CdS thin films. Turkish Journal Physics, 27, 551 – 558
- Chopra, K.L. and Das, S.R., 1983.** Thin film solar cells, Plenum press, New York, ISBN: 978-0306411410, 607 s.
- Caferov, T., 1984.** Photostimulated atomic processes in semiconductors, Energoatomizdat publication, Moscow, 136 s.
- Caferov, T., 1998.** Yarıiletken Fiziği-1, Yıldız Teknik üniversitesi yayınları, yayın no:FE.FZL-98.004, 1.Baskı, ISBN:975-461-132-7, 200 s., 9-20.
- Challa, K.K., Magnone, E. and Kim, E.T., 2012.** Highly photosensitive properties of CdS thin films doped with boron in high doping levels. Materials Letters, 85, 135–137.
- Durmuş, M.T., 2014.** Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle Büyütülen Borik Asit Katkılı CdS Filmlerinin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, Türkiye, 60 s., 12.
- Goto, F., Shirai K. and Ichimura M., 1998.** Defect reduction in electrochemically deposited CdS thin films by annealing in O₂. Solar Energy Materials and Solar Cells, 50, 147-153.
- Herndon, M.K., Gupta, A., Kaydanov, V.I. and Collins, R.T., 1999.** Evidence for grain-boundary-assisted diffusion of sulfur in polycrystalline CdS/CdTe heterojunctions. Applied Physics Letters, 75, 3505.
- Habas, S.E., Platt, H.A.S., van Hest, M.F.A.M., and Ginley, D.S., 2010.** Low-cost inorganic solar cells: from ink to printed device. Chemical Reviews, 110, 6571–6594.
- Ji, X., Li, H., Cheng, S., Wu, Z., Xie, Y., Dong, X. and Yan, P., 2011.** Growth and photoluminescence of CdS and CdS: Mn Nanoribbons. Materials Letters, 65, 2776- 2778.
- Jain, K., Joseph, S. Anthonysamy and Gupta, G.S., 2011.** Kinetics of oxidation of boron powder. Thermochemica Acta, 514, 67-73.
- Kittel, C., 1996.** Katılmal fiziğine giriş, Güven yayınları, 6. Baskıdan çeviri, Karaoğlu, B.(Ç. Ed.), 434 s., 121-125.
- Klimov, V., Bolivar, P.H., Kurz, H., Karavanskii, V., Krasovskii, V. and Korkishko, Y., 1995.** Linear and nonlinear transmission of Cu_xS quantum dots. Applied Physics Letters, 67, 653-656.

- Lee, J.H., Yia, J.S., Yang, K.J., Park, J.H. and Oh, R.D., 2003.** Electrical and optical properties of boron doped CdS thin films prepared by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 431-432, 344-348.
- Lee, J.H., 2004.** Raman scattering and photoluminescence analysis of B-doped CdS thin films. *Thin Solid Films*, 451-452, 170-174.
- Moses, C. and Wasserman, D.J., 1980.** Electron diffusion lengths in the CdS/Cu/x/S cell from spectral response measurements. *Solar Cells*, 1, 218-221.
- Meyers, P.V. and Albright, S.P., 2000.** Technical and economic opportunities for CdTe pv at the turn of the millennium. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 8, 161-169.
- Mansur, F., 2007.** Püskürtme Yöntemi ile Hazırlanan SnO₂ İnce Filmlerin Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 81 s., 45.
- Novruzov, V.D.** Yüksek verimli CdS/Cu₂S güneş pillerinin üretilmesi, Patent USSR No:1371460, USSR Moskova, 1987.
- Novruzov, V.D., Keskenler, E.F., Tomakin, M., Kahraman, S. and Gorur O., 2013.** Effects of ultraviolet light on B-doped CdS thin films prepared by spray pyrolysis method using perfume atomizer. *Applied Surface Science*, 280, 318-324.
- Nair, R.M., Khadar, M.A., Kumar, S.S., Rajalakshmi, M., Arora, A.K. and Nair, K.G.M., 2007.** Effect of N⁺ ion implantation on the optical properties of nanostructured CdS thin film prepared by CBD technique. *Nuclear. Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 254, 131-138
- Ohata, K., Saraie, J. and Tanaka, T., 1973.** Optical Energy Gap of the Mixed Crystal CdS_xTe_{1-x}. *Japanese Journal of Applied Physics*, 12, 1641.
- Özkan, Ş., 2007.** Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Elde Edilen CdS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 224 s., 23.
- Öncel, Y., 2014.** Kimyasal Banyo Yöntemiyle Elde Edilen Cd_{1-x}Co_xS Filmlerin Bazı Yapısal, Elektriksel Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye, 76 s., 22-24.
- Palafox, A., Romero-Paredes, G., Maldonado A., Asomoza, R., Acosta, D.R. and Palacios-Gomez, J., 1998.** Electro-optical characterization of in-situ indium doped CdS thin films by chemical bath. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 55, 31-41.

- Redwan, M.A., Soliman, L.I., Aly, E.H., El-Shazely, A.A. and Zayed, H.A., 2003.** Study of electrical and optical properties of $Cd_{1-x}Zn_xS$ thin films. Journal of Materials Science, 38, 3449-3454.
- Sze, S.M., 1981.** Physics of semiconductor Devices, A Wiley-Interscience publication, 2.baskı, ISBN 0-471-05661-8, 832 s.
- Saraf, R., 2012.** High Efficiency and cost effective Cu_2S/CdS thin-film solar cell. IOSR Journal of Electrical and Electronics Engineering, 2, 47-51.
- Tomakin, M., 2003.** Kimyasal püskürtme yöntemiyle elde edilen $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin bazı yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 68 s., 11-12.
- Tahar, R.B.H. and N.B.H., Tahar, 2005.** Boron-doped zinc oxide thin films prepared by sol-gel technique. Journal of Materials Science, 40, 5285–5289.
- Tong, X.L., Jiang, D.S., Li, Y., Liu, Z.M. and Luo, M.Z., 2006.** The influence of the silicon substrate temperature on structural and optical properties of thin-film cadmium sulfide formed with femtosecond laser deposition. Physica B, 382, 105–109.
- Ullrich, B., Schroeder, R. and Sakai, H., 2001.** Intrinsic gap emission and its geometry dependence of thin-film CdS excited by two-photon absorption. Semiconductor Science and Technology, 16, 89.
- Wu, S.D., Zhu, Z., Zhang, Z. and Zhang, L., 2002.** Preparation of the CdS semiconductor nanofibril by UV irradiation. Materials Science Engineering B, 90, 206–208.
- Wu, Y., Wadia, C., Ma, W., Sadtler, B., and Alivisatos, A.P., 2008.** Synthesis and photovoltaic application of copper (1) sulfide nanocrystals. Nano Letters, 8, 2551–2555.
- Yüksel, B., 2009.** Bor Oksit Katkısının Çinko Oksit'in Mikroyapı ve Elektriksel Özelliklerine Etkisi. Doktora Tezi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 127 s., 25-26.

ÖZGEÇMİŞ

Gökçehan KARACA, 23/10/1989 yılında Samsun'da doğdu. İlköğretimini 2003 yılında Bafra ilçesinde Cumhuriyet İlköğretim Okulu'nda ve Ortaöğretimini 2012 yılında Bafra ilçesinde Bafra Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 09/10/2012 tarihinde başladığı lisans eğitimini 14/06/2012 tarihinde Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü'nde 3'üncülük derecesi ile tamamladı. 2012 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü'nde başladığı yüksek lisans öğrenimini halen devam ettirmektedir.

Bilimsel Çalışmaları ve Yayınları;

1. Novruzov, V., Tomakin, M., Keskenler, E. F., Yagmur, Z. and Karaca, G., 2013. Photostimulated Processes in Boron-doped CdS and CdS/Cu₂S Structures. Solar Energy for World Peace, İstanbul, Turkey, 17-19 August 2013, 183.
2. Novruzov, V.D., Karaca, G., Keskenler, E.F. and Gorur, O., 2013. CdS-Pb İkili Yapılarının Sentezi ve Karakterizasyonu. Turkish Physical Society 30th International Physics Congress, İstanbul, Turkey, 2-5 September 2013, 434.
3. Nevruzoglu, V., Tomakin, M., Keskenler, E.F., Yagmur, Z., Karaca, G. and Bedir, A., 2014. Synthesis and Characterization of Na-Doped CdS Films. International Semiconductor Science and Technology Conference (ISSTC-2014), İstanbul, Turkey, 13-15 January 2014, 106.
4. Demir, S., Nevruzoğlu, V., Yılmaz, F., Çepni, H.M. ve Karaca, G., 2013. Metal Organik Kafes Yapılar ve Uygulamaları, Tubitak Proje no:112T956