

**FARKLI ALTTABANLAR ÜZERİNDE CdS
YARIİLETKEN İNCE FİLMLEİN ELDE
EDİLMESİ**

GAMZE CÖMERT ÖZCAN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN – 2016**

**FARKLI ALTTABANLAR ÜZERİNDE CdS
YARIİLETKEN İNCE FİLMLEİN ELDE
EDİLMESİ**

GAMZE CÖMERT ÖZCAN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Doç. Dr. HÜLYA METİN GÜBÜR**

**MERSİN
HAZİRAN - 2016**

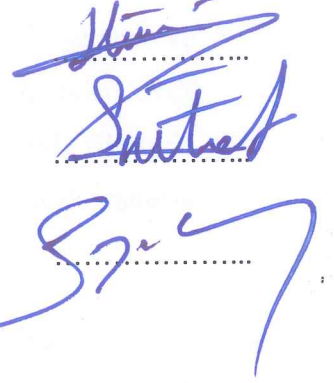
Gamze CÖMERT ÖZCAN tarafından Doç. Dr. Hülya METİN GÜBÜR danışmanlığında ve hazırlanan "Farklı Alttabanlar Üzerinde CdS Yarıiletken İnce Filmlerin Elde Edilmesi" başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Doç. Dr. Hülya METİN GÜBÜR

Doç. Dr. Selma ERAT

Yrd. Doç. Dr. Serdar YILMAZ



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2016 tarih ve 2016.657/...24..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

FARKLI ALTTABANLAR ÜZERİNDE CdS YARIİLETKEN İNCE FİLMLEİN ELDE EDİLMESİ

Gamze CÖMERT ÖZCAN

ÖZ

Kadmiyum Sülfür ince filmleri Kimyasal Depolama Yöntemi ile cam ve flor katkılı SnO₂ (FTO) alttabanlar üzerine depolanmıştır. Bu filmlerin optiksel, yapısal ve elektriksel özellikleri ile farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlamanın etkisi XRD, SEM, EDX ve Hall ölçüm metodu kullanılarak belirlenmiştir. Tavlama ile filmlerin yasak enerji aralığının ve taşıyıcı konsantrasyonunun azaldığı, ancak tanecik büyüklüğünün arttığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: CdS İnce Filmi, Kimyasal Depolama Yöntemi, Karnabahar Benzeri Yapı, Kozalak benzeri yapı, Yasak Enerji Aralığı

Danışman: Doç. Dr. Hülya METİN, Mersin Üniversitesi, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Ana Bilim Dalı

OBTAINING OF CdS SEMICONDUCTOR THIN FILMS ON DIFFERENT SUBSTRATES

Gamze CÖMERT ÖZCAN

ABSTRACT

Cadmium sulfur thin films were deposited on the glass and FTO substrates by Chemical Bath Deposition. The optical, structural and electrical properties of these films and the effect of the annealing in air atmosphere at different temperatures were determined by using XRD, SEM, EDX, Hall Effect technique. It is observed that the energy band gap and carrier concentration of the film were decreased but the grain size were increased with the annealing.

Keywords: CdS, Chemical Bath Deposition, Optical Properties, Cauliflower-like

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması ve ders aşamasında benden desteğini esirgemeyen, her zaman anlayışlı ve sabırlı olan, sevgili tez danışmanım, değerli hocam Doç. Dr. Hülya Metin Gübür'e çok teşekkür ederim.

X-Işınımı enerji dağınımı (EDX) analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve X-Işını kırınım deseni(XRD) ölçümlerinde yardımcı olan MEİTAM çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Hall ölçümlerinde yardımcı yardımcı olan Toros Üniversitesi Optisyenlik Bölümünden Birsen Kesik Zeyrek'e teşekkürlerimi sunarım.

Yaptığım her işte hep yanımda olan, beni destekleyen haklarını asla ödeyemeyeceğim canım annem ve ablama, beni yüreklendiren maddi manevi hiçbir konuda desteğini esirgemeyen sevgili eşime teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	2
3. MATERYAL VE METOT	11
3.1. İNCE FİLM DEPOLAMA TEKNİKLERİ.....	11
3.2. KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE CdS İNCE FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ	14
3.3. YAPISAL ÖZELLİKLER	15
3.3.1. X-Işınlarının Oluşması ve Bragg Yasası.....	15
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	17
3.4. OPTİKSEL ÖZELLİKLER	18
3.4.1 Soğurma Katsayısının Hesaplanması.....	18
3.4.2 Yasak Enerji Aralığının Bulunması	20
3.4.3. Film Kalınlığının Belirlenmesi	21
3.5. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER.....	22
3.5.1. Hall Analizi	22
4. ARAŞTIRMA ve BULGULAR	24
4.1 CAM ALTTABANLAR ÜZERİNE DEPOLANMIŞ CdS İNCE FİLMİ.....	24
4.1.1. Optiksel Özellikler	24
4.1.2. CdS İnce Filminin Yapısal Özellikleri.....	27

4.1.2.1. CdS ince filminin X-Işını kırınım desenleri (XRD).....	27
4.1.2.2. CdS ince filminin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmesi....	31
4.1.3. CdS İnce Filminin Elektriksel Özellikleri.....	35
4.2. FTO ALTTABANLAR ÜZERİNE DEPOLANMIŞ CdS İNCE FİMLERİ	36
4.2.1. Optiksel Özellikler.....	36
4.2.2. Yapısal Özellikler.....	38
4.2.2.1. CdS ince filminin X-Işını kırınım desenleri (XRD).....	39
4.2.2.2. CdS ince filminin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmesi....	42
4.2.3. FTO Alttabanlı CdS İnce Filminin Elektriksel Özellikleri.....	45
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	47
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan CdS ince filmleri için enerji aralığı değişimi.....	27
Çizelge 4.2. CdS filmlerinin yapısal özellikleri.....	30
Çizelge 4.3. Tavlınmamış ve tavlınmış CdS filmlerinin EDX ve Hall ölçüm sonuçları.....	36
Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan CdS ince filmleri için enerji aralığı değişimi.....	37
Çizelge 4.5. FTO alttabanlı CdS filmlerinin yapısal özellikleri.....	41
Çizelge 4.6. Tavlınmamış ve tavlınmış FTO alttabanlı CdS filmlerinin EDX ve Hall ölçüm sonuçları.....	46

+

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. İnce Film Üretim Teknikleri	12
Şekil 3.2. Kimyasal Depolama Yöntemi Blok Diyagramı	13
Şekil 3.3. Bir kristalde X-Işını kırınımı	16
Şekil 3.4. İnce bir tabakadaki soğurma	19
Şekil 3.5. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi	21
Şekil 3.6. Hall ölçümünde kullanılan örnek geometrileri	22
Şekil 3.7. Hall ölçüm sistemi	23
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan CdS ince filmlerinin dalga boyuna karşı geçirgenlik grafiği	25
Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan CdS ince filmlerinin $\alpha^2 - hv$ grafiği	26
Şekil 4.3. CdS ince filmlerinin X-Işını kırınım desenleri	28
Şekil 4.4. Tavlınmamış CdS filminin SEM görüntüsü	31
Şekil 4.5. 373 K'de hava ortamında tavlanan CdS filminin SEM görüntüsü	32
Şekil 4.6. 473 K'de hava ortamında tavlanan CdS filminin SEM görüntüsü	32
Şekil 4.7. 573 K'de hava ortamında tavlanan CdS filminin SEM görüntüsü	33
Şekil 4.8. 673 K'de hava ortamında tavlanan CdS filminin SEM görüntüsü	33
Şekil 4.9. 773 K'de hava ortamında tavlanan CdS filminin SEM görüntüsü	34
Şekil 4.10. CdS ince filminin yüzey morfolojisindeki değişimin şematik gösterimi	34
Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan FTO alt tabanlı CdS ince filmlerinin $\alpha^2 - hv$ grafiği	38
Şekil 4.12. FTO alttabanlı CdS filmlerin XRD verileri	40
Şekil 4.13. FTO alttabanının X-Işını Kırınım deseni	41
Şekil 4.14. Tavlınmamış FTO alttabanlı CdS filminin SEM görüntüsü	42
Şekil 4.15. 373 K'de tavlınmış FTO alttabanlı CdS filminin SEM görüntüsü	43
Şekil 4.16. 473 K'de tavlınmış FTO alttabanlı CdS filminin SEM görüntüsü	43
Şekil 4.17. 573 K'de tavlınmış FTO alttabanlı CdS filminin SEM görüntüsü	44
Şekil 4.18. 673 K'de tavlınmış FTO alttabanlı CdS filminin SEM görüntüsü	44
Şekil 4.19. 773 K'de tavlınmış FTO alttabanlı CdS filminin SEM görüntüsü	45

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

MEİTAM : Mersin Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Merkezi

CBD : Kimyasal Depolama Yöntemi

ECD : Elektrokimyasal Depolama

CdS : Kadmiyum Sülfür

EDS : X-Işını Enerji Dağılımı

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

XRD : X-Işını Kırınımı

XRF : X-Işınları Floresans Spektroskopisi

FWHM : Yarı Maksimum Genişlik

AFM : Atomik Kuvvet Mikroskobu

PEC : Photoelektro kimyasal

PL : Fotoluminesans

B : Band Kenar Yüksekliği

μ : Mobilite

σ : İletkenlik

α : Soğurma Katsayısı

λ : Dalga Boyu

E_g : Yasak Enerji Aralığı

E_{00} : Urbach Enerjisi

E_a : Aktivasyon Enerjisi

FTO : Flor Katkılı Kalay Oksit

%T : Optik Geçirgenlik

K : Kelvin

α : Soğurma Katsayısı

β : Maksimum Pikin Yarı Genişliği

δ : Dislokasyon Yoğunluğu

λ : Dalga Boyu

ρ : Özdirenç

1. GİRİŞ

Son yıllarda katıhal fiziğinin araştırma dalları arasında yapılan çalışmalarının başında ince filmler ilk sırada yer almaktadır. Günlük hayatımızda hemen hemen her yerde karşımıza çıkan ve çeşitli kullanım alanları bulunan ince filmlerin, optiksel, yapısal ve elektriksel özelliklerinin aydınlatılması gelecek açısından çok önemlidir. Teknolojinin ilerlemesiyle beraber çok çeşitli ince film üretim teknikleri meydana çıkmıştır. Bu üretim teknikleri kullanılarak, bilimsel çalışmalarda maliyeti düşük, pratik olarak uygulanabilen ve geniş yüzeyler üzerine ince film olarak kaplanması tercih edilmektedir. Bundan dolayı, araştırma laboratuvarlarında II-VI bileşiklerinden oluşan yarıiletken ince film üretimine ve karakterizasyonunu belirlemeye hız verilmiştir. Genel olarak akademik ve ticari boyutta yarıiletken ince filmler, ultrasonik kimyasal püskürtme, kimyasal buhar çöktürme, vakumda buharlaştırma, elektrokimyasal depolama, plazma vb. teknikler kullanılarak tek kristal, polikristal ve amorf yapıya sahip malzemeler elde edilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. Bu malzemeler güneş pili alt materyali olarak kullanıldığından önemli malzemelerdir. Bu malzemeler kullanılarak elde edilen fotovoltaiik güneş pilleri, güneş enerjisini doğrudan doğruya elektrik enerjisine dönüştürmede çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle kadmiyum sülfür (CdS) yarıiletken ince filmleri, son zamanlarda ince film fotovoltaiik güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılmaktadır ve yasak enerji aralığı da 2.42 eV dir. Pencere materyali olarak kullanılan malzemeler iki farklı özelliğe sahiptir, bu özellikler sırasıyla güneş ışınlarını yüksek oranda geçirmesi ve öz direncinin de düşük olmasıdır. Bundan dolayı CdS yarıiletken ince filmler içerisine farklı elementler katılarak bu karakteristik özellikleri değiştirilmektedir. CdS'nin bu karakteristik özelliklerinin değiştirilebilmesiyle, gelecekte fotovoltaiik güneş pilleri yapabilecek birçok araştırmacının dikkati bu konular üzerine çekilmektedir.

Bu çalışmada, II-VI bileşiklerinden oluşan yarıiletken CdS, cam ve FTO (Flor katkılı kalay oksit) alttabanlar üzerine, Kimyasal Depolama Yöntemiyle elde edildi. Bu yarıiletken ince filmlerin, optiksel özellikleri belirlendikten sonra yapısal ve elektriksel özellikleri, farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlansarak bu özellikler üzerindeki etkileri incelendi.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

II-VI yarıiletkenlerden oluşan CdS ince filmleri son yıllarda üzerinde fazlaca durulmaya başlanmıştır. Metin H. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Cd ve S iyon kaynağı olarak CdSO₄ ve thiourea kullanılarak, 60 °C'de karıştırılmaksızın kimyasal depolama yöntemiyle elde edilen CdS ince filmlerinin karakterizasyonu XRD ve UV-VIS spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. XRD analiz sonuçları CdS ince filmlerinin kristal yapısının kübik ve hekzagonal yapıların karışımı olduğunu göstermiştir. 1.00 µm kalınlığındaki CdS ince filmleri 200, 300, 500 °C'de nitrojen ortamında 1 saat tavlansmıştır. XRD sonuçlarından hesaplanan tanecik büyüklüğü, tavlansmayan filmlerde 75-100 nm arasında iken tavlansan filmlerin tanecik büyüklüğü yaklaşık olarak 180 nm olarak bulunmuştur. Dolayısıyla, tavlama sıcaklığının artmasıyla tanecik büyüklüğünün arttığı gözlenmiştir. Farklı kalınlıklarda elde edilen CdS ince filmlerinin optiksel soğurma katsayıları UV/VIS spektrofotometre ile belirlenerek, soğurma katsayısının (α) film kalınlığı arttıkça düştüğü görülmüştür. İnce filmlerin daha yüksek α değerine ve daha büyük kristallere sahip olduğu, band kenar yüksekliğinin (B) ve yasak enerji aralığının (E_g) film kalınlığı arttıkça düştüğü belirlenmiştir. Farklı kalınlıklardaki (0.45 ve 0.70 µm) filmler 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C ve 600 °C'de nitrojen ortamında bir saat tavlansmıştır. Optiksel ölçüm sonuçlarından, tavlama sıcaklığının artmasıyla E_g 'nin düştüğü, film yapısındaki sülfürün buharlaştığı görülmüştür. Yüksek tavlama sıcaklıklarında film yüzeyindeki suyun buharlaşmasından dolayı, boşlukların dolması ile daha yoğun filmler elde edildiği gözlemlenmiştir [1].

Aynı çalışma grubu tarafından [2], kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen CdS ince filmlerinin hava ortamında 373, 473, 573, 673 ve 773 K'de 1 saat tavlansmasıyla, tavlamanın yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklere etkisi incelenmiştir. XRD sonuçlarından elde edilen filmlerin kristal yapısının kübik ve hekzagonal fazların karışımı olduğu, tavlama sıcaklığının artmasıyla hekzagonal yapının daha baskın faza dönüştüğü gözlemlenmiştir. CdS ince filmlerinin tanecik büyüklüğü Scherer formülü yardımıyla XRD verilerinden hesaplanmış ve tavlama sıcaklığının artmasıyla 13.6 nm'den 49.6 nm'ye artmıştır. SEM aracılığıyla filmler incelendiği zaman, tavlansmayan filmlerin yüzeyi herhangi bir çatlak ve delik

olmaksızın çok iyi kaplandığı, homojen ve pürüzsüz olduğu görülmüştür. Tavlama sonrasında elde edilen filmler incelendiğinde 573, 673 ve 773 K'deki filmlerde çatlaklar ve delikler meydana geldiği, aynı zamanda homojen yapının ve tanecik sınırlarının bozulduğu gözlemlenmiştir. EDX sonuçlarından tavlama sıcaklığının artmasıyla Cd:S oranının 75.29:18.80'den 75.83:1.22'ye değiştiği ve yüksek tavlama sıcaklıklarında sülfürün buharlaştığı gözlemlenmiştir. Optiksel ölçüm sonuçları incelendiğinde enerji band aralığının tavlama sıcaklığının artmasıyla 2.43 eV'den 2.39 eV'ye düştüğü belirlenmiştir. Dörtlü probe yöntemiyle 300 K – 800 K arasında numunelerin ölçümü yapılmış ve tavlama sıcaklığının artmasıyla özdirençin düştüğü, iletkenliğin arttığı görülmüştür. Elektriksel özdirenç sıcaklık katsayısının $-2.02 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ve $-1.72 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ arasında olduğu bulunmuştur. Filmlerin düşük sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjisi (E_a) 0.23 – 0.13 eV ve yüksek sıcaklık bölgesinde 0.67- 0.48 eV arasında olduğu hesaplanmıştır.

Diğer bir çalışmada [3], 70 °C'de kimyasal depolama yöntemiyle elde edilen CdS filmlerin, nitrojen atmosferinde 423 K ile 823 K arasında 100 K aralıklarla tavlama sıcaklığıyla, yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin değişimi incelenmiştir. XRD sonuçlarından CdS ince filmlerinin %50 kübik ve % 50 hegzagonal faza sahip olduğu, tavlama sıcaklığının artmasıyla hegzagonal yapının daha baskın hale geldiği, tanecik boyutunun arttığı, dislokasyon yoğunluğu, birim hacim başına düşen kristallerin sayısı ve gerilmelerde azalma olduğu bulunmuştur. 823 K'de yapısal fazın yarı kararlı kübik yapıdan kararlı hegzagonal yapıya geçişi gözlemlenmiştir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla enerji band aralığı 2.42 eV'den 2.28 eV'ye azaldığı görülmüştür. Aynı zamanda soğurma kenarında Urbach kuyruğunun azaldığı ve $T > 623 \text{ K}$ 'de tekrar arttığı belirlenmiştir. Dörtlü probe yöntemiyle filmlerin elektriksel iletkenlikleri ölçülmüş ve tavlama sıcaklığının artmasıyla, elektriksel iletkenlik doğrusal olmayan bir şekilde arttığı ve aktivasyon enerjisinin azaldığı bulunmuştur.

Salazar Y. A. ve arkadaşları [4], CdS ince filmleri ITO kaplı alttabanlar üzerine kimyasal depolama yöntemi ile banyo ve alttabanın farklı koşullarda karıştırılması ile depolanmışlardır. CdS ince filmlerinin depolanmasında 3 farklı koşul incelenmiş, bunlar: 1-alttabanın titreşmesi+banyonun manyetik olarak karıştırılması, 2-sadece alttabanın titreşmesi, 3-herhangi bir karıştırma olmaksızın elde edilmişlerdir. Depolanan filmlerin yüzey morfolojileri, enerji band aralıkları, film kalınlıkları ve depolama hızları farklı depolama koşullarına göre elde edilmiş ve tartışılmıştır. 5 adet ITO cam alttaban 0.02 M CdCl₂, 1.5 M NH₄NO₃, 0.5 M KOH ve 0.2 M NH₂CSNH₂ içeren ve 348 K'deki çözeltiye daldırılmış, sırasıyla 10, 20, 30, 40, 50 dakika sonra banyodan çıkarılan camların yüzey morfolojileri AFM ile incelenmiştir. İlk iki filmin yüksek E_g değerine sahip olduğunu, diğer filmlerin E_g değerinin 2.41 ile 2.42 eV arasında değiştiği ve film kalınlığının ilk 30 dakika sabit ve 9 nm/dk olduğu gözlemlenmiştir. Filmlerin karekök ortalama (rms) pürüzlülüğü ince filmler hariç 12 nm olarak ölçülmüştür. Tanecik boyutu ise AFM görüntülerinden 0.11 µm olarak ölçülmüş ve depolama süresi ile hafif bir artış göstermiştir. Bu depolama koşulunda kimyasal banyonda bulanıklık, kolloidler ve dipte tanecikler görülmüştür. Depolama sırasında birçok kimyasalın çöktüğü gözlemlenmiştir. İkinci koşulda depolanan filmlerin hepsinin E_g'leri 2.40 ile 2.45 eV arasında bulunmuştur. Film kalınlıklarının depolama süresi ile sabit hızda arttığı gözlemlenmiştir. Depolama sonrasında kimyasal banyonun çok berrak kaldığı, herhangi bir çökme olmadığı görülmüştür. Bu sebeple çok düzgün, tercih edilen CdS filmleri elde edilmiştir. Rms-pürüzlülük ve tanecik büyüklüğü önceki filmle benzer bulunmuştur. Son koşulda ise elde edilen filmlerin E_g'si 2.38 ile 2.42 eV arasında bulunmuştur. İlk 10 dakikada film kalınlığı çok hızlı bir şekilde artmış ve daha sonra birden düşmüştür. Rms-pürüzlülük 22 nm olarak elde edilmiştir. Depolamadan sonra ise kimyasal banyonun kirlendiği aynı zamanda kirli film yüzeyleri elde edildiği gözlemlenmiştir.

Diğer bir çalışmada ise kimyasal depolama yöntemiyle 2 farklı ticari SnO₂ alttabanının üzerine depolanmış CdS ince filmlerinin optiksel, yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Bu iki farklı alttaban aynı koşullarda CdS ile kaplanmış ve optiksel ölçüm sonuçları CdS-SnO₂ çift tabakalı yapının geçirgenliğinin thioure

konsantrasyonundan çok SnO₂ alttabanına bağlı olduğunu yani CdS optiksel özelliklerinden etkilenmediğini göstermiştir. XRD sonuçlarından SnO₂ alttabanlarının kübik ve tetragonal yapıların karışımından oluştuğu, CdS tabakalarının hekzagonal ve kübik yapının karışımı olduğu ve CdS yapısının alttabandan ve banyo çözeltisinden bağımsız olduğu gözlemlenmiştir. 400 °C’de hava ortamında tavlanan filmlerin CdS-SnO₂ kristal yapısında herhangi bir değişikliğe sebep olmadığı, sadece görünür bölgede geçirgenliğin değerinde çok az bir düşüş olduğu görülmüştür. SEM görüntüleri incelendiği zaman CdS’nin yüzey üzerine çok düzgün ve homojen bir şekilde kaplandığı ve tanecik boyutunun alttabana bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Birinci tabakada tanecik boyutu 100-150 nm, ikinci tabaka ise 200-300 nm arasında ölçülmüştür. AFM görüntülerinden de bu farkın alttabana bağlı olduğu görülmüştür [5].

Contreras-Puente G. ve arkadaşları [6], kimyasal depolama yöntemiyle SnO₂:F iletken camlarının üzerine depolanan CdS ince filmlerinin büyüme hızı ve optiksel özelliklerini çalışmışlardır. Farklı oranlarda hazırlanan banyolara, daldırılan camların depolama süreleri 5 ile 180 dakika arasında değiştirilmiştir. Elde edilen filmlerin ölçüm sonuçlarından çözeltideki thiourea konsantrasyonu arttığı zaman daha hızlı büyüme oranı elde edildiği ve ayrıca E_g’nin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca filmlerde görünür bölgede iyi geçirgenlik göstermişlerdir. Güneş hücrelerinde pencere materyali olarak kullanılmak üzere uygun kalınlık elde etmek için, büyüme hızı hakkında daha iyi bir bilgi elde edilmiştir.

Vigil O. ve arkadaşları [7], CdS filmlerini kimyasal depolama yöntemiyle 0.02 M CdCl₂, 0.5 M KOH, 1.5 M NH₄NO₃ ve 0.2 M NH₂CSNH₂ içeren çözelti içerisine cam lameller daldırılarak, 80±3 °C de 40 dakika tutularak elde etmişlerdir. H₂ ve hava atmosferinde 200 °C’ den 450 °C’ ye, kadar her 1 saat aralıklarla 50 °C adımlarla tavlanan kübik olarak büyütülmüş CdS polikristal filmlerinin optik ve yapısal özellikleri anlatılmıştır. H₂ ve hava ortamında, ısısal tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak yasak enerji aralığı ve X-Işını kırınımı spektrumlarının gelişimi çalışılmıştır. Band aralığının kayması ve tanecik büyüklüğü değişimi, örgü parametresi ve kristal yapısı, atmosfer tipinden ve ısısal tavlamanın sıcaklığından etkilenmiştir. Tavlama sıcaklığı arttıkça enerji bant aralıklarının azaldığı

gözlenmiştir. Bu sonuçlardan, örgü parametresinin bant aralığı enerjisine bağlılığı incelenmiştir. Tavlama ile bant aralığı azaldıkça, örgü parametresi büyümüştür. Özellikle fotovoltaik uygulamalar için, H₂ ile tavlama durumunda geniş band aralığına ve düşük özdirence ulaşılmış, aralarında bir uyum olmuştur. Buna rağmen Vigil O., ve arkadaşları, uygun ısıl tavlama işlemleri seçilerek iki ara yüzey arasındaki durum yoğunluğu ile uygunsuz birleşmenin de azalması gerçeği telafi edilerek, yarıiletken heteroeklemlere uygun yararlı elektronik aygıt dizaynı elde edilebilir olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Gluszak Edward A. ve arkadaşları [8], polikristal CdS ince filmlerini kimyasal depolama metoduyla, Cd kaynağı olarak kadminyum asetat ve S kaynağı olarak thiourea kullanarak depolamışlardır. Depolanan filmlerin çok düşük derece kristallik, çok dirençli ve çok düşük derece fotoduyarlılığa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Hava ortamında 100-400 °C'de 1 saat filmlerin tavlama ile CdS'in CdO'ya dönüştüğü gözlemlenmiştir. Tavlama sonrasında E_g'nin 2.38 eV'den 2.24 eV'ye düştüğü görülmüştür. Isıl işlemin artmasıyla ortamdaki Cd miktarının değişmediği fakat S kaybı olduğu ve atmosferdeki oksijenin ve su buharının film yüzeyine difüzyonu ile CdO ve CdSO₄ oluştuğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda depolanan filmlerin yapısının hegzagonal ve kübik fazların karışımı olduğu, tavlama sıcaklığı ile hegzagonal yapının daha baskın hale geldiği gözlemlenmiştir. Tavlama sonrasında filmlerin foto duyarlılık ölçümlerinde düşmeler görülmüştür. Bu işlemin pencere katmanı, fotoiletken ve fotovoltaik cihazların geliştirilmesinde daha fazla kontrol sunan pasivasyon uygulamaları için ideal olduğu düşünülmüştür.

Bu çalışmada Metin H. ve arkadaşları [9], alttaban olarak SnO₂ kullanarak kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen CdS ince filmlerinin nitrojen ortamında 473, 573, 673 ve 873 K' de 1 saat tavlama ile, tavlamanın yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklere etkisini incelemiştir. XRD sonuçlarından tavlama yapılmayan film, 423 K ve 523 K'deki CdS ince filmlerinin kübik ve hegzagonal fazın karışımı olduğu, sıcaklığının artması ile kararlı hegzagonal faza geçişi olduğu görülmüştür. Aynı zamanda optiksel ölçüm sonuçları incelendiğinde enerji band aralığının, tavlama sıcaklığının 623 K'ye kadar çıkarılmasıyla 2.45 eV'den 2.36 eV'ye düştüğü, daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme etkisi sebebiyle yükseldiği belirlenmiştir.

Dörtlü probe yöntemiyle numunelerin ölçümü yapılmış ve SnO₂ üzerine depolanmış CdS filmlerinin cam üzerine depolanmış filmlere kıyasla daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca 623 K'de tavllanmış filmlerin 2.36 eV enerji band aralığı ve 41.0 nm kristal büyüklüğü ile en iyi iletken film olduğu belirlenmiştir.

H. Moualkia ve arkadaşları [10], kimyasal depolama yöntemi ile NH₄OH, CdSO₄, saf su ve CS(NH₂)₂ kullanılarak elde edilmiş CdS ince filmlerinin özelliklerini, banyo sıcaklığına ve depolama süresine bağlı olarak incelemiştir. İki set halinde hazırlanan cam alttabanların ilk seti 25 dakika sabit depolama süresinde 55-60-65-75 °C sıcaklıklarındaki banyolara daldırıldı. Farklı banyo sıcaklıklarında elde edilen CdS ince filmlerinin XRD dataları incelendiği zaman 2θ=26.7°'de baskın (111) kübik piki görülmüştür. Banyo sıcaklığı arttıkça bu pikin keskinleştiği ve şiddet değerinde artış gözlemlenmiştir. Bu da filmlerdeki kristalleşmenin artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca filmlerde 44.3 ve 52.3°'de (220) ve (311) yansıma düzlemlerine karşılık gelen CdS kübik pikleri de görülmüştür. XRD verilerinin bütününe bakıldığı zaman filmlerin amorf dokusu içinde küçük kristallerden meydana geldiği anlaşılmıştır. Filmlerin tanecik boyutunun banyo sıcaklığı arttıkça 43 nm'den 26.4 nm'ye azaldığı görülmüştür. CdS filmlerinin geçirgenlik spektrumları incelendiği zaman, banyo sıcaklığının artması ile geçirgenliklerin arttığı, fakat 75 °C'de en düşük geçirgenlik değerine sahip olduğu görülmüştür. Bunun homojen büyüme sürecinde kolloidlerin alttabana gevşek bir şekilde bağlanması ve film kalınlığının yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Filmlerin optik band (E_g) aralığı ve Urbach enerjileri (E₀₀) hesaplanmış olup, E_g'nin 2.20-2.34 eV arasında değiştiği ayrıca E_g'deki değişimin Urbach enerji değerleri ile ters orantılı olduğu görülmüştür. Kristal materyalindeki bağ uzunluğunun ve açısının standart değerden sapması sebebiyle filmde meydana gelen düzensizlikler, elde edilen filmlerin optik band aralığındaki değişimi açıklamaktadır. İkinci set cam alttabanlar 50 °C sabit banyo sıcaklığında 15, 30, 60 ve 90 dakika sürelerinde daldırılarak CdS ince filmleri elde edilmiştir. Depolama süresinin artması ile film kalınlığının ve tanecik boyutunun arttığı görülmüştür. CDB yönteminde filmlerin büyümeye başlaması için inkübasyon süresine ihtiyaç duyulduğu 15 dakikalık filmde gözle görülür bir büyüme gerçekleşmediği görülmüştür. Filmlerin XRD verileri incelendiği zaman 15 dakikalık filmde küçük

bir (200)C piki gözlenirken, 30 dakika üstündeki depolama süresinde (311)C, (220)C ve (111)C pikleri görülmüştür. Buradaki en etkileyici şey kristallerin polikristal yapısında olması yani ortarombic ve kübik fazın karışımı olmasıdır. Filmlerin optik band aralığı (E_g) ve Urbach enerjileri (E_{00}) hesaplandığı zaman ilk çalışmada elde edilen sonuca varılmış olup, E_g ile Urbach enerjileri arasında ters orantı olduğu görülmüştür. Depolama parametrelerinden bağımsız olarak filmdeki optik boşlukların film bağlarındaki düzensizlikler tarafından kontrol edildiği görülmüştür. Filmlerin depolama süresine karşı karanlık iletkenlik ve fotoiletkenlik ölçümü yapılmış, 50 °C ve yüksek depolama süresinde elde edilen filmlerin iyi optoelektronik özellikler gösterdiği, CdS ince filmi üretmek için en ideal koşul olduğu sonucuna varılmıştır.

Başka bir çalışmada Zyoud A. ve arkadaşları [11], CdS ince filmleri FTO/cam alttabanlar üzerine elektrokimyasal depolama (ECD) ve kimyasal depolama yöntemi kullanılarak depolamışlardır. Elde edilen filmler ile 250 °C'de nitrojen ortamında tavlanan filmlerin karakteristik özellikleri farklı yöntemler ile belirlenmiştir. Elde edilen filmlerin kalınlığı gravimetrik olarak hesaplanmış ve ECD filmlerin kalınlığı yaklaşık 400 nm CBD ile kaplanan filmlerin kalınlığı ise yaklaşık 800 nm olarak bulunmuştur. Filmler katıhal elektronik soğurma ölçümü ile analiz edilmiş olup, tavlınmamış ECD filmleri elektronik soğurma ölçümü alınmayacak kadar ince olup, CBD ile kaplanan filmlerin ölçümü alınmıştır. Elde edilen spektrumun soğurma kenarının 530 nm'ye denk geldiği ve bununda literatürdeki veriler ile uyumlu, yasak band aralığının 2.34 eV'ye karşılık geldiği görülmüştür. ECD ile kaplanan filmler çözelti içerisinde bir süre daha bekletilmesine rağmen daha kalın bir film elde edilememiştir. Bunun nedeni, CdS filmlerinin direnci film büyüdükçe artmakta bu da daha kalın filmler elde edilmesine engel olmaktadır. Fotoluminesans spektrum ölçümleri sonuçlarında ECD ve CBD filmlerin benzer dalga boyunda (536nm) emisyon spektrumuna sahip olduğu fakat bağıl şiddet değerlerinin ECD de fazla olduğu görülmüştür. Bu da ECD ile elde edilen filmlerin CBD ile elde edilenlere kıyasla daha yüksek kristallik ve daha düzgün yüzeye sahip olduğu göstermiştir. Filmlerin SEM görüntüleri alındığı zaman her iki filmin de çökelti içerisnde nano boyutta partiküller içerdiği görülmüştür. Fakat ECD filmindeki çökelti daha tek düze olduğu ve daha küçük çökeltilerden meydana

geldiği görülmüştür. Bu sebep ile ECD ile kaplanan filmlerin FTO/camlar ile daha iyi kontak kurduğu görülmüştür. AFM görüntüleri SEM görüntüleri ile elde edilen sonuçları desteklemekte olup, CBD ile elde edilen filmlerin derinlik profili değerlerinde daha çok sapma görülmüştür. XRD ölçüm sonuçlarından her iki metot ile elde edilen filmlerinde kübik yapıya sahip olduğu görülmüştür. XRD filmlerinden filmdeki CdS/FTO şiddet oranları belirlenmiş olup, ECD ile kaplanan filmlerin oranı yüksek çıkmıştır. Bu da bize ECD ile kaplanan filmlerin daha yüksek kristallığe ve daha tek düze yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bunun da daha önce elde edilen sonuçlar ile uyduğu görülmektedir. PEC ölçüm sonuçlarından her iki filmde n-tipi yarı-iletken olduğu görülmüştür. CBD ile elde edilen filmin ECD elde edilen filme kıyasla yüksek akım yoğunluğuna, kararlılık ve verime sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen filmler tavlandıktan sonra PL ölçümlerinde emisyon dalga boylarında farklılık olmadığı, fakat bağıl şiddet değerlerinin düştüğü görülmüştür.

Bu çalışmada [12], çok iyi kristalleşmiş CdS filmleri, amonyaksız kimyasal depolama prosesi ile kompleks ajanı olarak α -amino asitler kullanılarak depolanmıştır. Kalınlıktan bağımsız olarak elde edilen bütün filmlerin (002) düzleminde hegzagonal yapıya sahip olduğu görülmüştür. Cd-Glisin ve Cd-Alanine kompleksleri kullanılarak elde edilen filmlerde, Cd iyonlarının Cd-Ala kompleksinden daha hızlı ayrılması sebebiyle farklı kalınlıklarda filmler elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin her durumda kümeleşme mekanizması ile büyüyerek depolandığı görülmüştür. Filmlerin EDS analizlerinin sonucunda sülfür değerlerinin eksik olduğu anlaşılmıştır. Cd-Glisin kullanılarak daha kalın filmler elde edilirken optik band aralığı 2.43 ve 2.45 eV olarak bulunmuştur. Cd-Alanine kullanılarak elde edilen filmlerin daha ince olduğu ve optik band aralığı değerlerinin (2.50 ve 2.52) daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Yücel E. ve Şahin O. tarafından yapılan çalışmada [13], nano-yapılı CdS ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile farklı pH'larda depolanmıştır. Depolanan filmlerin optiksel, yapısal ve nanomekaniksel özelliklerine pH ve tavlamanın etkisi XRD, SEM, UV-VIS spektrofotometre ve nano-sertlik ya da nanoiz (nano-indentation) teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. SEM görüntülerinden farklı pH'larda elde edilen bütün filmlerin pürüzsüz, homojen, sürekli olduğu görüldü.

Fakat pH 11.5 elde edilen filmin diğerlerine göre daha pürüzsüz olduğu görülmüştür. Tavlama filmlerin SEM görüntülerine bakıldığı zaman tavlama ile partikül yoğunluğunun arttığı ve boşlukların azaldığı görülmüştür. XRD verilerinden filmlerin (111) düzleminde kübik yapısı ile tek kristalli yapıda olduğu anlaşılmıştır. pH değerinin artması ile piklerin şiddet değerinin arttığı ve daha iyi kristallığe sahip olduğu görülmüştür. Bu da filmlerin kristal yapısının pH ile ciddi olarak değiştiğini göstermiştir. UV-VIS spektrofotometre ölçümlerinden tüm filmlerin yüksek geçirgenliğe sahip olduğu fakat tavlama sonrası pH 11.5 olan filmin diğer tavlama filmlere göre daha yüksek geçirgenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca tavlama ve tavlama filmlerin E_g değerlerinin pH değerinin artması ile düştüğü görülmüştür. Filmlerin pH değerinin artması ve tavlamanın etkisi ile nanosertlik ve elastik modül değerlerinin azaldığı tespit edilmiş olup, bunun filmlerdeki safsızlık fazları ve düzensizliklerden kaynaklandığı belirlenmiştir.

Bir diğer çalışmada [14], CdS ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile cam yüzeyler üzerine farklı banyo sıcaklıklarında depolanmıştır. Farklı banyo sıcaklıklarının büyüme sürecine etkisi ve özellikleri araştırılmıştır. 60, 70 ve 90 °C depolanan filmlerde büyüme hızının banyo sıcaklığının artması ile arttığı gözlemlenmiştir. Çok yüksek ve düşük sıcaklıklarda iyi kalite CdS ince film elde etmenin zor olduğu ve 1 saat Ar atmosferinde tavlama ile filmlerin kristallığının arttığı görülmüştür. Banyo sıcaklığının artması ile kırınım piklerinin şiddet değerlerinin arttığı XRD sonuçlarından elde edilirken, UV ölçümlerinden dalga boyu 550 nm'den büyük olduğu zaman geçirgenlik değerlerinin % 70'in üzerinde olduğu görülmüştür. Elde edilen filmlerin kalınlığı 60-110 nm arasında bulunmuştur, fakat filmler çok ince olduğu için direnç ölçümlerinin sonsuz eğiliminde olduğu görülmüştür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada kimyasal depolama yöntemi kullanılarak elde edilen CdS yarıiletken ince filmlerin optiksel, yapısal, elektrik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, bu filmler farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavllanmış ve tavlamanın filmlerin optiksel, elektriksel ve yapısal özellikleri üzerine etkisi belirlenmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri X-Işını kırınımı (XRD), X-Işını enerji dağılımı (EDX) analizi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Araştırma Merkezinde (MEİTAM) belirlenmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri Hall yöntemi ile optiksel özellikleri ise UV-visible spektrofotometresi yardımıyla belirlenmiştir.

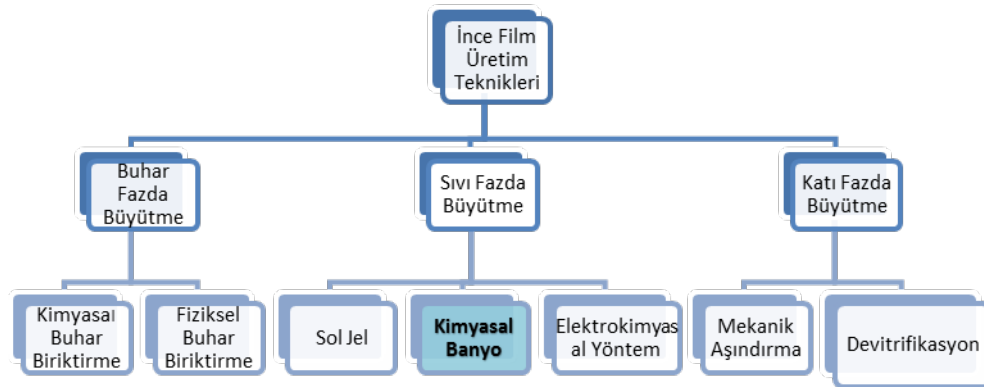
3.1. İNCE FİLM ÜRETİM TEKNİKLERİ

Bir ince film bir nanometre ile birkaç mikrometre aralığa sahip malzemelerden oluşan tabakalardır. İnce film büyütmesi sırasındaki temel işlem üç adımda gerçekleşir. Birinci adımda; atom, molekül veya iyonlar oluşmakta, ikinci adımda; bunlar alttaban üzerine transfer edilmekte ve üçüncü adımda ise alttaban üzerinde katıhalde birikmesi sağlanmaktadır. Kristal büyütme işlemi partiküllerin alttaban yüzeyine çarpmasıyla başlamaktadır. Bu partiküller alttaban ile termal dengede olmadığından alttaban yüzeyinde hareket ederler ve birbirleri ile etkileşerek çekirdek olarak adlandırılan kümeler oluştururlar. Çekirdek kararsız bir yapıdadır ve zamanla ayrışma eğilimindedir. Ayrışma olmadan başka partiküller ile birleşirse büyümeye başlar ve belirli bir kritik boyutun üstünde kararlı hale geçer. Partiküllerin bu kritik boyutu aşmasına çekirdeklenme aşaması denilmektedir. Çekirdek gerek alttaban yüzeyinde gerekse alttabanın normali yönünde büyümeye devam edecektir. Yataydaki büyüme alttaban normali yönündeki büyümeden çok daha yüksek orandadır. Büyümüş çekirdekler adacıklar olarak adlandırılmakta olup, küçük adacıklar zamanla birbirleriyle birleşerek yüzey alanını azaltmaya çalışacaktır. Büyük adacıkların oluşturulması işlemi topaklanma olarak adlandırılmakta olup, partiküllerin yüzey hareketliliği sıcaklık artışı gibi etkenler ile artırıldıkça artmaktadır. Büyük adacıklar birlikte büyürler ve alttaban üzerinde doldurulmamış

boşluklar oluştururlar. Zamanla bu yapı gözenekli bir yapıya dönüşecek ve boşlukların dolmasıyla sürekli film yüzeyi oluşturulacaktır [15].

Katıhal fiziğinin en fazla araştırma yapılan konuları arasında olan ince film teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilen (büyütülen) filmlerin özelliklerinin incelenmesi, günümüzde büyük önem taşımaktadır. Yarıiletkenlerin kullanımıyla büyük önem kazanan bu ince film teknolojisi çok fazla çalışma alanına sahip olup, çeşitliliği nedeniyle de birçok elektronik düzeneğin temelini oluşturmaktadır. Herhangi bir altlık üzerine ince film oluşturulması için çeşitli teknikler mevcuttur [16]. İnce film üretim teknikleri, malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesine imkân sağlayan depolama teknikleri, depolanacak olan malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre, Şekil. 3.1' de görüldüğü gibi çeşitli alt gruplara ayrılmaktadır [17].

Kaplamaya veya taban malzemeye herhangi bir sınırlama getirmeksizin yüksek kalitede kaplamalar elde etmeyi sağlayan buhar fazında yapılan kaplama teknikleri; kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition - CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition - PVD) olmak üzere ikiye ayrılır. Bu yöntemler ayrıntılı bir biçimde Sönmezoğlu ve arkadaşları tarafından ayrıntılı olarak anlatılmıştır [17].



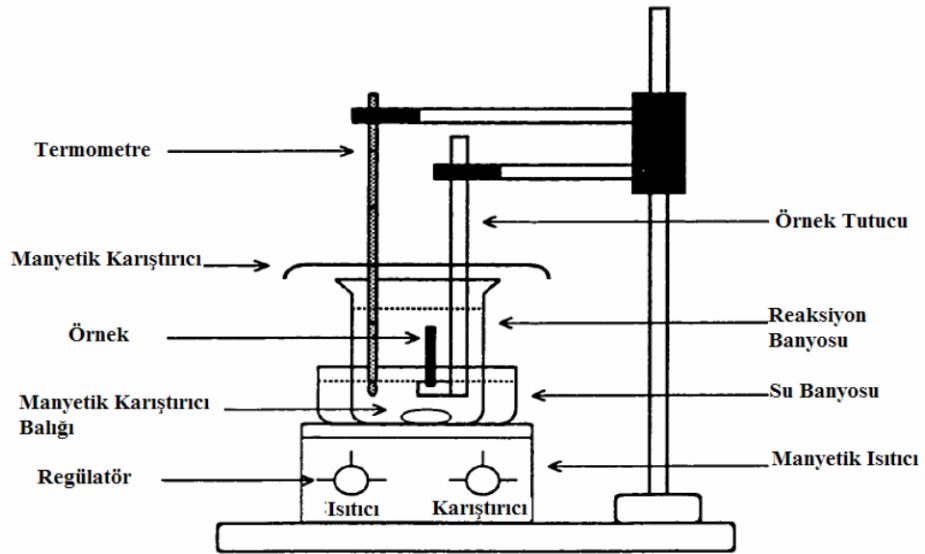
Şekil.3.1. İnce Film Üretim Teknikleri [17].

Biz bu yöntemlerden Şekil.3.1’de gösterdiğimiz Kimyasal Depolama Yöntemini (CBD) kullanacağız. Bu yöntem, çözeltideki filmi oluşturacak iyonların oluşturduğu reaksiyonunun hızının yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. Temizlenmiş alttabanlar, hazırlanmış çözelti içerisinde belirli bir süre daldırılarak alttaban yüzeyinde ince filmler oluşturulur. Bu yöntem diğer kullanılan teknikler arasında maliyeti en ucuz ve en basit olan bir yöntemdir.

Kimyasal depolama yöntemi Şekil 3.2’de verilmiştir. Bu sistem esas olarak, bir ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, bir su banyosu, bir reaksiyon banyosu, alttaban ve alttaban tutucusu, bir sıcaklık ölçeri ve bir de pH metreden oluşmaktadır.

Bu yöntemde, film kalitesine ve kalınlığına etki eden birçok parametre vardır. Bunlar arasında, çözeltinin pH değeri ve sıcaklığı, reaksiyon zamanı, çözücü konsantrasyonu, kullanılan katalizörlerin yapısı ve konsantrasyonu, tavlama sıcaklığı ve süresi, kurutma ve kurutma atmosferi öne çıkanlardır.

Ayrıca bu yöntemin diğer yöntemlere göre avantajları vardır. Bunlar arasında en çok öne çıkan; düşük sıcaklık ve atmosfer basıncında uygulanabilir olması, pahalı deney ekipmanları gerektirmemesi, ucuz, hızlı, tehlikesiz ve basit bir uygulama olması ve geniş yüzeylere yarıiletken film kaplamak için uygun olmasıdır [17].



Şekil 3.2. Kimyasal Depolama Yöntemi Blok Diyagramı [17].

3.2. KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE CdS İNCE FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

Kimyasal depolama yöntemi kullanılarak, CdS yarıiletken ince filmleri, hidrazin (N_2H_4), kadmiyumsülfat ($CdSO_4$), amonyak (NH_3), thiourea (NH_2CSNH_2) çözeltisi ve saf su karışımından oluşan çözeltiden elde edilmiştir.

CdS filmi oluşturmak için 50ml'lik çözelti aşağıdaki bileşenlerden hazırlanmıştır:

- 5 ml 1,5 M $CdSO_4$ çözeltisi
- 5 ml 1.4 M tiourea
- 5 ml 2.25 M hidrazine
- 5 ml % 25'lik amonyak
- 30 ml saf su

Bu çözeltilerden 50 ml'lik beher içinde oluşturulan karışım, $80 \pm 2^\circ C$ 'lik su banyosu içine konularak ısıtıcı tabla üzerine konuldu. Alttaban olarak 76mm x 26 mm boyutlarındaki cam lameller, deterjan ve su ile yıkandıktan sonra kromik asitle dağlanarak saf su ile durulandı. Kurutulan lameller sırasıyla beşer dakika propanol, etanol ve metanol içinde bekletildi ve hava ortamında kurutuldu. İyice temizlenen lameller dik olacak şekilde beherdeki çözeltiye daldırıldı. Böylece film üzerinde düzensiz parçacık çökmesi ile film kalitesinin bozulması engellenmiş oldu.

Filmler $80^\circ C$ 'de 1 saat bekletilerek oluşturuldu. Bu işlem en iyi 6 film için 8 kez tekrarlandı. Böylece 8 saatlik filmler elde edildi.

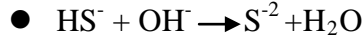
Buradaki kimyasal olaylar sırasıyla şu şekilde oluştu;

- $CdSO_4 \longrightarrow Cd^{+2} + SO_4^{-2}$
- $Cd(NH_3)_4^{+2} \longrightarrow 4NH_3 + Cd^{+2}$

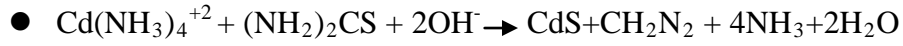
Hidrazin Cd ile kompleks oluşturup, oluşan kompleksten kontrollü bir şekilde Cd ayrılmasını sağlar.

- $(NH_2)_2CS + OH^- \longrightarrow CH_2N_2 + H_2O + HS^{-2}$

Amonyak ise sulu ortamda OH⁻ iyonu oluşturarak, thiourea'dan S⁻² iyonu açığa çıkarmak için kullanılmıştır.



Açığa çıkan S-2 iyonu kadmiyum kompleksinden kontrollü bir şekilde açığa çıkan Cd+2 iyonu ile kadmiyum sülfürü (CdS) oluşturmaktadır. Ortamdaki toplam reaksiyon şöyle olmaktadır:



CdS ince filmlerinin optik özelliklerinin ölçülebilmesi için cam alttabanların iki yüzünde oluşan filmlerin bir tarafı seyreltik HF ile temizlendi. CdS ince filmlerinin özelliklerini inceleyebilmek için 80 °C' de 1'er saatlik ardışık daldırmalarla 8 saatlik 6 tane film elde edildi. Hava ortamında tavlamanın CdS filmlerinin özelliklerine etkisini incelemek için bu filmler 373, 473, 573, 673 ve 773 K'de 1'er saat tavlandı.

3.3. YAPISAL ÖZELLİKLER

Filmlerimizin yapısal özelliklerini belirlemek için X- Işınları kırınım (XRD) cihazı ve Taramalı Elektron Mikroskopu kullanıldı. Bu cihazların dayandığı temel ilkeleri ve tarihçesinden kısaca aşağıda anlatıldığı gibidir.

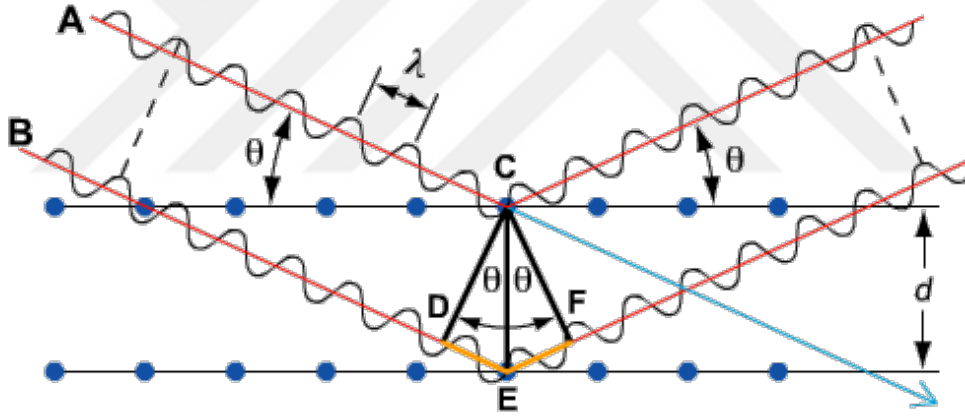
3.3.1. X-Işınlının Oluşması ve Bragg Yasası.

X-Işınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Röntgen; bir Crooks tüpünü indüksiyon bobinine bağlayarak, tüpten yüksek gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, tüpten oldukça uzakta durmakta olan cam bir kavanoz içindeki baryumlu platin siyanür kristallerinde bir takım pırıltıların oluştuğunu gözlemiş; bu tür pırıltılara neden olan ışınlar, o ana kadar bilinmemesinden dolayı "X-ışınları" adını vermiştir.

X-ışınlarının genel özellikleri:

- Sürekli spektrum verir.
- Çizgi spektrum verir.
- Işık hızı ile yayılır.
- Doğrular halinde yayılır.
- Elektrik ve manyetik alandan etkilenmezler.

X-Işını kırınımının dayandığı temel prensip olan Bragg Yasasına göre, tek renkli bir X-Işını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde, o kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Her düzlem, X-Işınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığıında meydana gelir. Bu değerler, ışının dalga boyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur [18].



Şekil 3.3. Bir kristalde X-Işını kırınımı [19].

Şekil 3.3’de görüldüğü gibi sayfa düzleminde ilerleyen X-Işını demeti, düz ayna gibi davranan paralel düzlemlerin her biri tarafından yansıtılır. Yansıyan bu ışınlar yeteri kadar uzakta üst üste geldiklerinde, aralarındaki yol farkı X-Işınının dalgaboyunun tam katı olduğunda, kuvvetlendirici girişim meydana gelir.

$$\text{Optiksel yol farkı} = n\lambda, (n=1,2,3,\dots) \quad (3.1)$$

olmalıdır. Burada, gelme açısının yansıma açısına eşit olduğunu kabul ederek, $DE=EF$ alınmaktadır. Düzlemler arası uzaklık d olduğuna göre, Şekilden A ve B ışınları arasındaki optiksel yol farkı,

$$\text{Yol farkı} = DE + EF = d \sin\theta + d \sin\theta = 2d \sin\theta \quad (3.2)$$

bulunur. 3.1 eşitliği kullanılarak, 3.2'den, kuvvetlendirici girişim için

$$\text{Optiksel yol farkı} = 2d \sin\theta = n\lambda \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (3.3)$$

bu bağıntı Bragg yasası olarak bilinir.

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının mercekle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütme üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Elektroskopik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda

toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Örneğin 1000 X büyütmede optik mikroskobun odak derinliği yalnızca 0.10 μm iken taramalı elektron mikroskobunun odak derinliği 30 μm 'dir. Günümüzde modern taramalı elektron mikroskoplarının ayırım gücü 0.05 nm'ye kadar inmiştir. Büyütme miktarı ise 5 X – 300 000 X arasında değişmektedir [20].

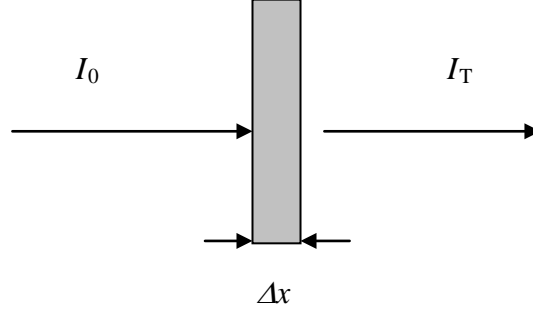
Elektron mikroskobunda (SEM) bulunan EDX analizi, numunenin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar düşürülerek gerçekleştirilir. Bu çarpışmalardan dolayı, numune yüzeyinden bazı elektronlar kopar. Eğer bu elektronlar içteki (çekirdeğe yakın) orbitallerden koparılmışlarsa atomlar kararlılıklarını kaybederler. Tekrar karalı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki boşlukları doldururlar. Dış orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybetmek zorundadırlar. Bu kaybedilen enerji X-ışını şeklinde ortaya çıkar. Yayılan x-ışınları analiz edilerek, numunenin elementel kompozisyonu tespit edilir [40].

3.4. OPTİKSEL ÖZELLİKLER

3.4.1. Soğurma Katsayısının Hesaplanması

Tek renkli ışık demetinin soğurucu özelliğe sahip örnek üzerine düşürüldüğünü düşünelim ve gelen ışığın bir kısmının ilk yüzeyden ve diğer bir kısmında ışığın örnekten ayrıldığı yüzeyden yansıdığı gerçeğini ihmal edelim. Böylece gelen ışığın şiddeti I_0 ve ortamdaki geçen ışığın şiddeti I_T olmak üzere iki değere sahip oluruz. Örneğin çok ince olduğunu düşünürsek ışık Δx kalınlıktaki

bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti $-\Delta I$ kadar azalır, azalma ilk şiddet ve Δx 'e bağlıdır.



Şekil 3.4. İnce bir tabakadaki soğurma [21].

$$-\Delta I = I_T - I_0 = I_0 \alpha \Delta x \quad (3.4)$$

α , sabiti soğurma katsayısıdır ve soğurucu ortamın ve ışığın dalga boyunun karakteristiğini gösterir. Işığın şimdi iki ya da daha fazla ince Δx kalınlığındaki tabakalardan geçtiğini düşünelim. Soğurma katsayısı, verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışın şiddetinden bağımsız olacaktır. Böylece Δx kalınlığındaki plakanın arkasına yerleştirilen ikinci plaka ile ilk plakadan geçen ışığın şiddeti biraz daha azalacaktır. Fakat buraya gelen ışık şiddeti birinciye gelenden az olacağından daha az kayıp olacaktır. Fakat mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır. Bu N tabaka olsa da geçerli olur.

$$\Delta I = -I_0 \alpha \Delta x \quad (3.5)$$

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I_0 \Delta x} \quad (3.6)$$

elde edilecektir. Burada α soğurucu materyalin her birim kalınlıktan kaynaklanan azalma oranını veya soğuruculuğunu göstermektedir. Katmanları dx gibi çok küçük kalınlıklara indirirsek, ışık her katmanı geçerken soğurulan ilk ışık şiddeti oranının

kesri olan $\frac{dI}{I_0}$ oranı böylece;

$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha dx \quad (3.7)$$

şekline gelecektir.

Toplam x kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade, $x=0$ da I_0 ve $x=x$ te I_T olmak üzere integre edilirse;

$$\int_{I_0}^{I_T} \frac{dI}{I_0} = -\alpha \int_0^x dx \quad (3.8)$$

$$\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\alpha x \quad (3.9)$$

$$I_T = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.10)$$

Elde edilen bu üssel soğurma yasasıdır ve Lambert tarafından geliştirilmiştir. Soğurma için Beer- Lambert yasası;

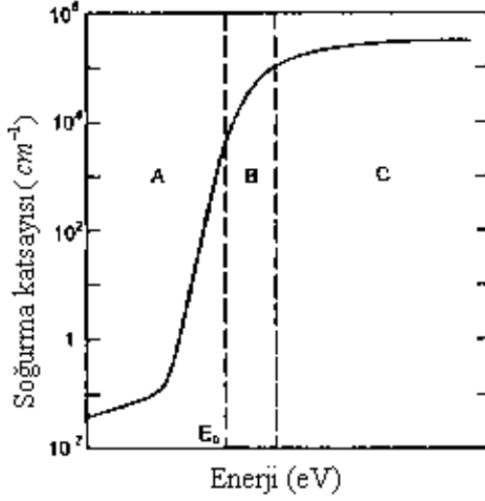
$$\alpha = \frac{I}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} \quad (3.11)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $I(\lambda)$ ışık şiddetini, x ortam içinde gidilen yolu ve α soğurma katsayısını göstermektedir [22].

3.4.2. Yasak Enerji Aralığının Bulunması

Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerjiye göre değişimi Şekil 3.5'de görülmektedir. Burada işaretlenen A bölgesi enerji aralığındaki yapı kusurlarının oluşturduğu elektron enerji durumlarına bağlı soğurma olup $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ dir. B bölgesi Urbach kuyruğu denen değerlik ve iletkenlik bandı elektron enerji durumlarının uzantılarının oluşturduğu ($1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) bölgedir. Bu bölgeler arasındaki sınırlar kesin değil, iç içe girmiş haldedir. Yarıiletkenin yasak enerji aralığı B bölgesine düşer. Ölçülen soğurma katsayısından E_g (optik yasak enerji aralığı) aşağıdaki yöntem ve yaklaşımlar kullanılarak hesaplanabilir. C bölgesi ise

bandtan banda geçişlerin oluşturduğu bölge olup fotoiletkenlik yöntemiyle bile tamamı ölçülemeyen $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bölgesidir.



Şekil 3.5. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi [23].

Filmlerin optiksel yasak enerji aralıkları,

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n / h\nu \quad (3.12)$$

bağıntısı kullanılarak elde edilir. Burada A bir sabit, α soğurma katsayısı, $h\nu$ foton enerjisi ve n sabit olup direkt band aralığına sahip yarı iletkenler için $\frac{1}{2}$ değerini almaktadır [24].

3.4.3. Film Kalınlığının Belirlenmesi

Filmlerin kalınlığı geçirgenlik grafiklerinden ardışık iki tepe değerlerinin gözlemlendiği λ_1 ve λ_2 dalga boylarının farkı alınarak,

$$x = \left\{ 2 \left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right] \right\}^{-1} \quad (3.13)$$

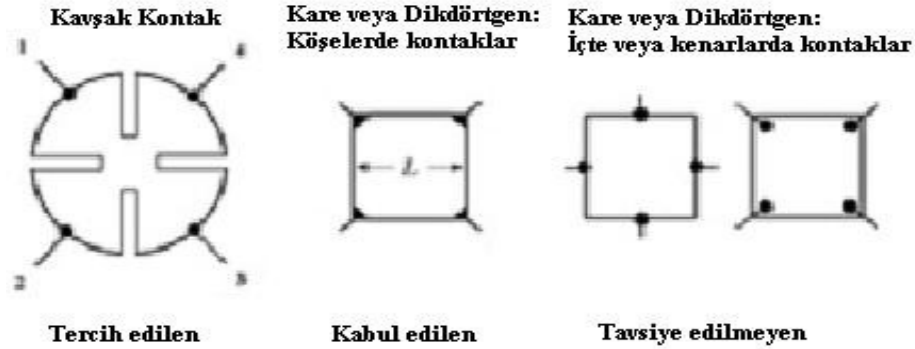
bulunur. Eşitlikten $n(\lambda_1)$ ve $n(\lambda_2)$ dalga boyuna bağlı kırılma indisi bilindiğinde film kalınlığı hesaplanabilir. Film kalınlığının daha ayrıntılı bir hesabı kaynak [25] de verilmiştir.

3.5. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER

3.5.1. Hall Analizi

Bir yarıiletkende taşıyıcı yoğunluğu safsızlık yoğunluğundan farklı olabilir. İyonize safsızlık yoğunluğu, sıcaklığa ve safsızlık enerji düzeyine bağlıdır. Taşıyıcı yoğunluğunu direkt olarak ölçmenin bir yolu da Hall olayı metodudur. Hall olayı aynı zamanda iletkenliğin, pozitif yükler mi yoksa negatif yükler tarafından mı sağlandığını belirlememize yarayan bir yöntemdir [26].

Yarıiletken malzemenin ince tabakalarından örneklerin üretilmesi ve Şekil 3.6'da gösterildiği gibi uygun geometrilere adapte edilmesi tercih edilen bir durumdur. Kontakların ortalama çapları (D) ve örnek kalınlığı (d), kontaklar arası uzaklık (L) den daha küçük olmalıdır.



Şekil 3.6. Hall ölçümünde kullanılan örnek geometrileri [26].

Gerekli donanımlar aşağıdaki gibi sağlanmalıdır.

- Kalıcı magnet veya elektromagnet (500-5000 Gauss)
- Sabit akım kaynağı (10 μ A'den 100 mA'e)
- Yüksek giriş impedans voltmetresi (1 μ A'den 1 V'ye)
- Örnek sıcaklık ölçüm probu (Yüksek doğrulukla çalışmak için 0.1°C çözünürlük)

Hall ölçümü manyetik alan varlığında gerçekleştirilir ve eğer tabaka kalınlığı biliniyorsa, tabaka taşıyıcı yoğunluğu n_s ve hacimsel taşıyıcı yoğunluğu n veya p' yi belirlemeye yarar. Hall gerilimi kalın ve aşırı katkılanmış örnekler için oldukça küçük olabilir (mikrovoltlar civarında). Bugün iyi özellikli voltmetreler kullanıldığından Hall geriliminin küçük olması doğru ölçüm sonuçları almamızı etkilememektedir.

Hall Etkisi ölçümünü yapmak için Şekil 3.7’de gösterilen bilgisayar kontrollü HMS3000 sistemi kullanılmıştır. Bu deneyin yapılmasında kullanılan parametrelerin ayrıntıları belirtilen kaynakta yer almaktadır [26].



Şekil 3.7. Hall ölçüm sistemi [26].

4. ARAŞTIRMA ve BULGULAR

4.1. CAM ALTTABANLAR ÜZERİNE DEPOLANMIŞ CdS İNCE FİLMİ

4.1.1. Optiksel Özellikler

Tavlanmış ve tavlanmamış CdS filmlerinin optiksel özelliklerini belirleyebilmek için aynı depolama sürelerinde özdeş 6 adet film elde edilmiştir. Filmlerin geçirgenlikleri (%T), dalga boyu 300-1100 nm aralığında olan UV-Visible spektrofotometre ile oda sıcaklığında ölçümü alınmıştır. Filmlerin optiksel geçirgenlik değerleri alttaban soğurmasından bağımsız olması için ilk olarak camdan cama geçirgenlik ölçümü yapılmıştır. Filmlerin kalınlığı 1.80 µm olarak eşitlik 3.13 kullanılarak hesaplandı.

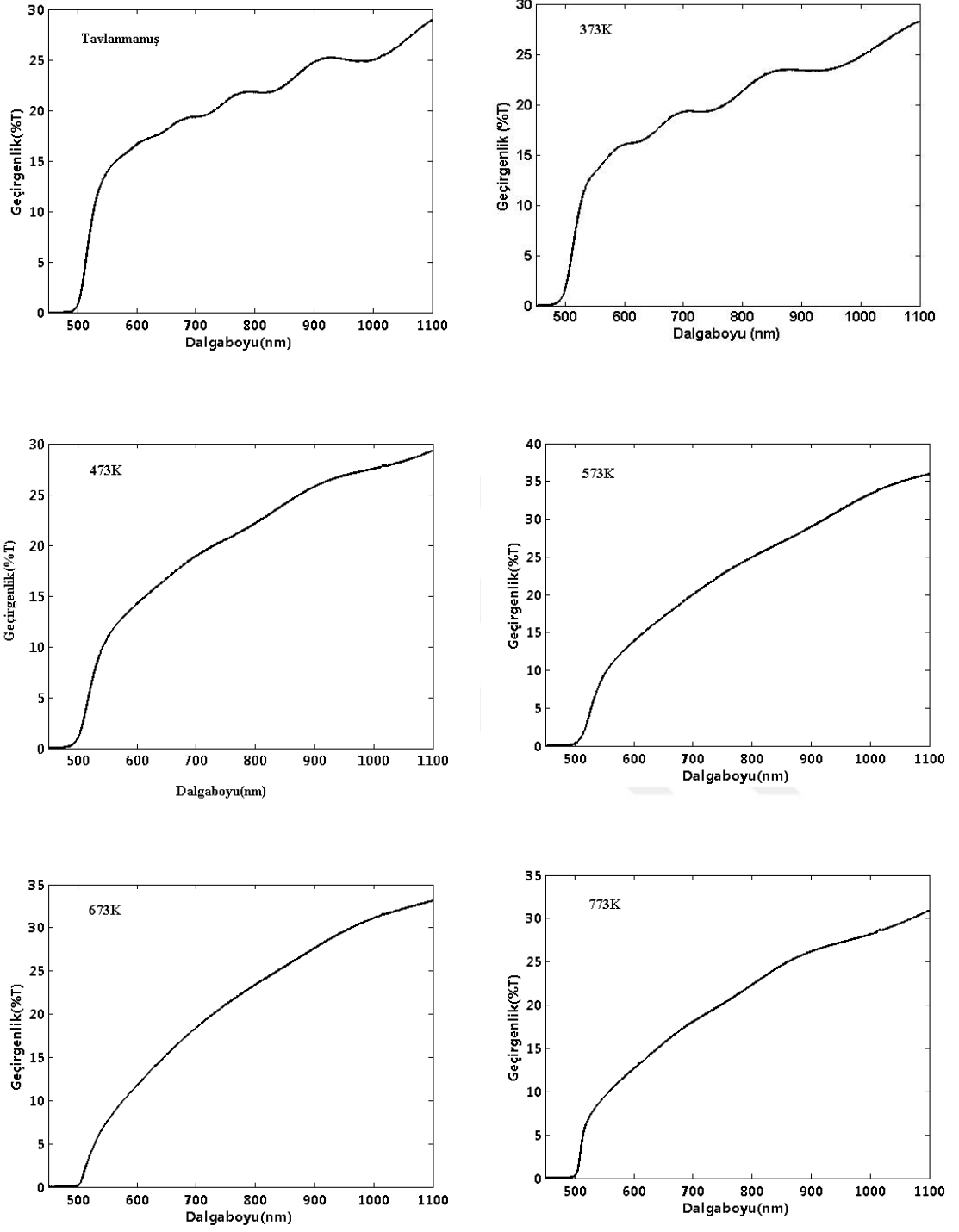
Hemen hemen özdeş olan bu filmlerden 5 tanesi hava ortamında, farklı sıcaklıklarda tavlamanın CdS ince filmlerinin optiksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için 373, 473, 573, 673 ve 773 K' de 1'er saat tavlandı. Her tavlamadan sonra filmlerin optik geçirgenliği ölçüldü. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlanmayan CdS ince filmlerinin dalga boyuna karşı geçirgenlik grafiği Şekil 4.1 'de verilmiştir.

Yarıiletkenlerin soğurma katsayısı (α) ile yasak enerji aralığı (E_g) arasında;

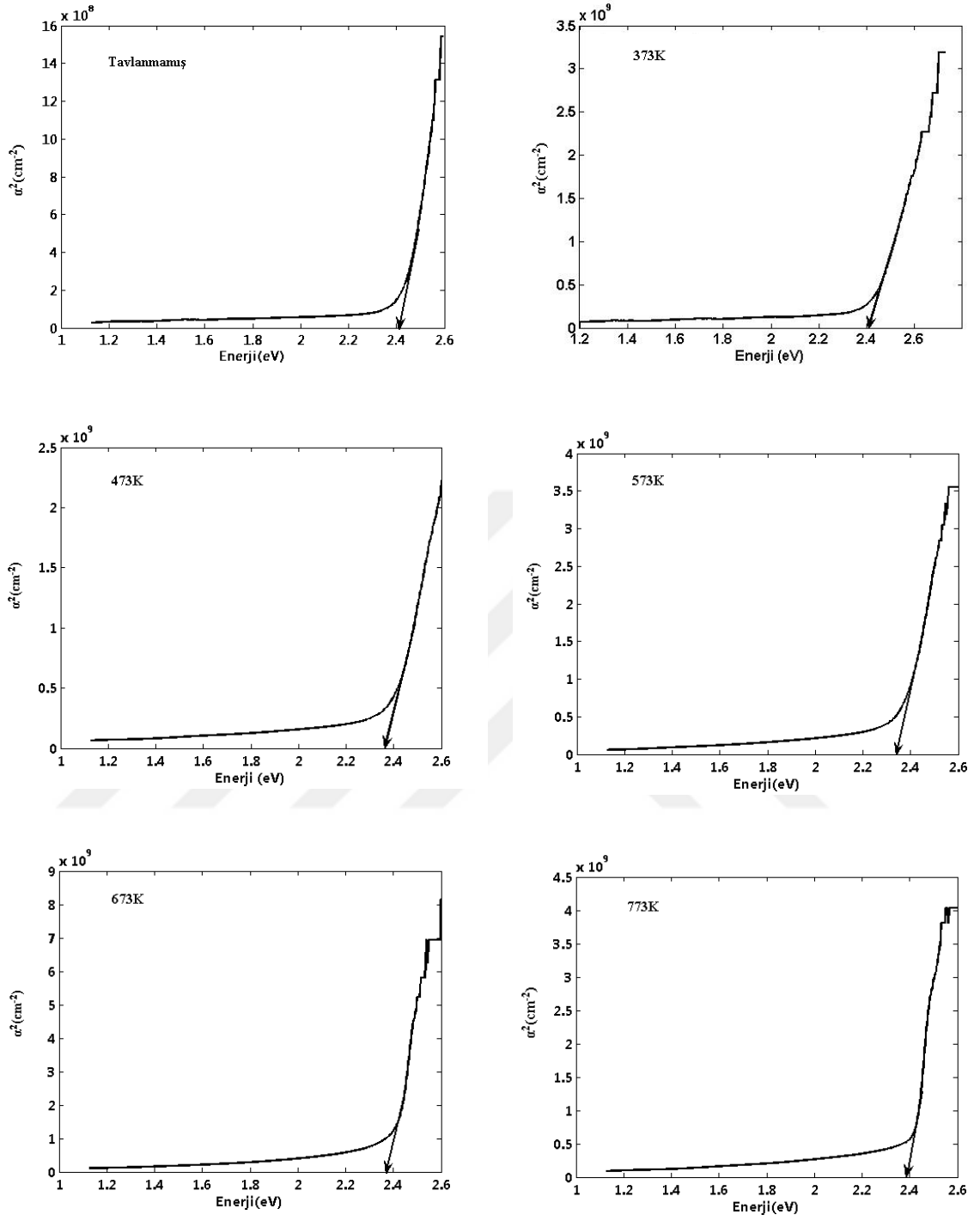
$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n / h\nu$$

bağıntısı vardır. Bunun için önce $\alpha^2 - h\nu$ grafiği çizilir (Şekil 4.2) ve bu grafiğin eğiminin $h\nu$ eksenini kestiği $\alpha^2 = 0$ olduğu yer filmin yasak enerji aralığını verir.

Optiksel ölçüm sonuçları incelendiğinde enerji band aralığının tavlama sıcaklığının artmasıyla 2.42 eV'den 2.34 eV'ye düştüğü, daha sonra tavlama etkisi ile bir miktar yükseldiği gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan CdS ince filmlerinin dalga boyuna karşı geçirgenlik grafiği.



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan CdS ince filmlerinin α^2 - $h\nu$ grafiği.

Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan CdS ince filmleri için enerji aralığı değişimi

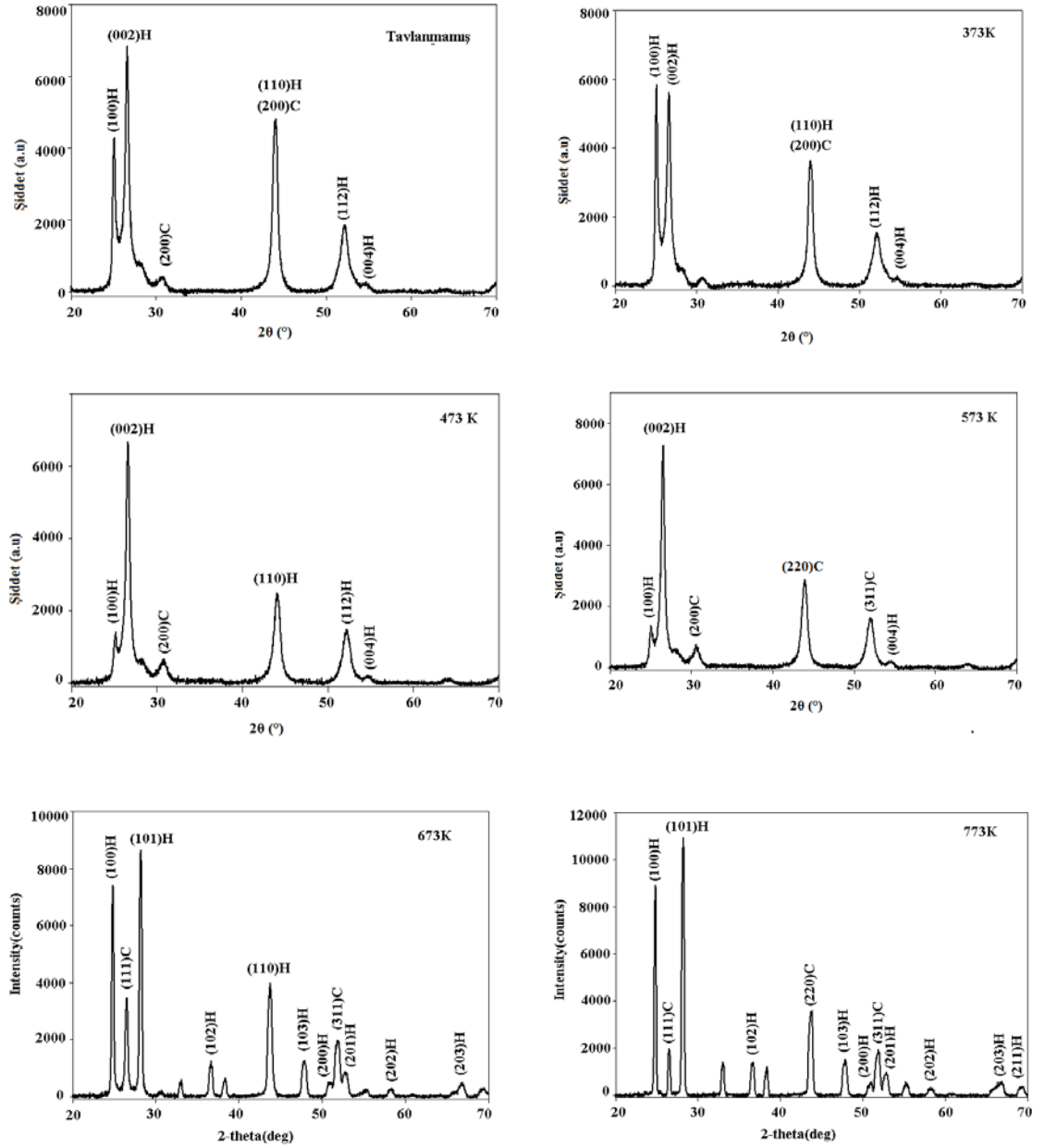
Tavlama Sıcaklığı (K)	E_g (eV)
Tavlammamış	2.42
373	2.40
473	2.36
573	2.34
673	2.37
773	2.39

4.1.2. CdS İnce Filminin Yapısal Özellikleri

CdS ince filmlerin X-Işınımı kırınım desenleri (XRD), taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (SEM) ve X-Işını enerji dağılımı (EDX) görüntüleri incelenmiştir.

4.1.2.1. CdS ince filminin X-Işını kırınım desenleri (XRD)

Tavlammayan ve hava ortamında tavlanan CdS ince filmlerin optiksel özellikleri belirlendikten sonra X-Işını kırınım desenleri ölçümleri Rigaku marka X-Işını difraktometresi ile MEİTAM’da ölçüldü. CdS filmlerinin ölçümleri 40 kV ve 30 mA’ ya ayarlanmış nikel filtreden $\lambda=1.5406\text{\AA}$ CuK α radyasyonunda $20 \leq 2\theta < 70^\circ$ aralığında 0.02° adımlar ile yapıldı. Farklı sıcaklıklarda tavlanan CdS filmlerin XRD desenlerinin atamaları JCPDS 077-2306, 074-9664, 089-0440, 007-0780, 002-0549, 001-0783, 005-0640, 001-1049, 002-1102 standart kartları kullanılarak bulundu. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlammayan CdS filmlerin X-Işını kırınım desenleri Şekil 4.3’te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. CdS ince filmlerinin X-Işını kırınım desenleri.

CdS filmlerinin XRD kırınım desenleri incelendiği zaman tavlınmamış, 373, 473 ve 573 K de tavlınmış filmlerin desenlerinin çok fazla değişmediği, fakat 673 K ve 773 K de değiştiği gözlemlenmiştir.

Tüm desenin incelenmesinden örneklerin hekzagonal (wurtzite) ve kübik (zincblende) kristal yapı içerdikleri görülmektedir. Tavlama işlemi ile $2\theta = 52.217^\circ$ de bulunan (112)H piki 573 K'de (311)C kübik pikine, $2\theta = 43.985^\circ$ de bulunan ve (110)H/(220)C karışımı olan pik 673K'de (110)H pikine, 773 K de (220)C pikine dönüşmüştür. Ayrıca tavlama sıcaklığının artması ile piklerin şiddeti artmakta, bu da tavlama işleminden beklediğimiz kristal tanecik büyüklüğünün artması ve daha düzenli bir film öngörüsüyle uyuşmaktadır. Bununla beraber 2θ değeri 50° , 60° ve 70° civarında yeni hekzagonal piklerinin tavlama sıcaklığının artması ile ortaya çıkması, tavlama işleminin filmlerdeki hekzagonal yapıyı artırdığı sonucuna varılabilir. Ayrıca 673 K'de $2\theta = 32.95^\circ$, 38.26° , 55.38° ve 69.23° de meydana gelen piklerin CdO'ya ait (111)C, (200)C, (220)C ve (311)C pikleri olduğu bulunmuştur. 773 K'de ise $2\theta = 69.23^\circ$ deki (311)C CdO piki kaybolarak (211)H CdS pikine dönüşmüştür.

Filmlerdeki kristallerin tanecik büyüklüğü X-Işını kırınım verilerinden hesaplanabilir. X-Işını kırınım desenlerinin genişlikleri tanecik büyümesine paralel olarak genişlemektedir. Scherrer denklemi kullanılarak tanecik yapısı hesaplanabilmektedir. Scherrer formülüne göre tanecik büyüklüğü,

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

ile verilir. Burada K bir sabit, λ kullanılan X-Işınının dalga boyunu, θ Bragg yansıma açısını, β ise radyan olarak yansımaların yarı maksimum genişliğini (FWHM) gösterir. Hesaplamalar için K sabiti 0.9 alınmıştır. Tanecik büyüklüğü hesabı için Denklem 4.1 kullanıldı. $2\theta = 26.13^\circ$ de (111)C yansımasını standart alarak, tavlama sıcaklığının artması ile tanecik büyüklüğünün gittikçe arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. de farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan CdS filmlerinin yarı maksimum genişliğini, tanecik büyüklüğünü, dislokasyon kusurunu, birim alandaki kristallerin sayısını ve gerilme gibi yapısal özellikleri verilmiştir. Filmlerdeki kristallerin dislokasyon yoğunluğu tanecik büyüklüğü kullanılarak hesaplanır. Dislokasyon yoğunluğu (δ), bir malzemenin belli bir kısmında (örneğin bir

tanesinde) bulunan dislokasyonların sayısının bir ölçüsüdür. Kristalin çizgisel diziliminin düzenliliği olarak da adlandırılan δ , dislokasyon yoğunluğu çizgisel bir kusur olduğundan birim alanı kesen çizgisel düzensizliğin sayısı olarak da tanımlanabilir.

Dislokasyon yoğunluğu;

$$\delta = \frac{1}{D_{hkl}^2} \quad (4.2)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanır.

$$N = \frac{d}{D_{hkl}^3} \quad (4.3)$$

$$\varepsilon = \beta \cos \theta / 4 \quad (4.4)$$

Denklem 4.3 ve 4.4 kullanılarak (N) birim yüzey alanındaki kristallerin sayısını ve (ε) gerilme hesaplanmıştır. Burada d değeri filmin kalınlığı, β ise yarı maksimum genişliktir.

Çizelge 4.2. CdS filmlerinin yapısal özellikleri.

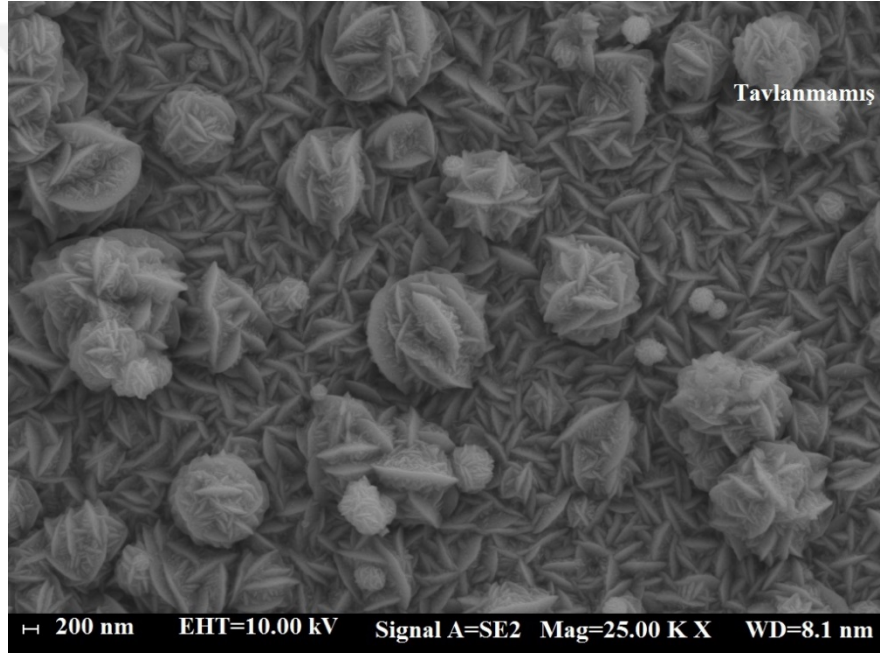
Tavlama Sıcaklığı (K)	FWHM $\beta(10^{-3}\text{rad})$	Tanecik Büyüklüğü (nm)	Dislokasyon yoğunluğu (10^{14}lines/m^2)	Kristallerin sayısı/birim yüzey alan (10^{16}m^{-2})	Gerilme (10^{-4})
Tavlansız	6.18	22.99	18.9	18.9	15.1
373	5.52	25.74	15.1	9.38	13.5
473	5.24	27.12	13.6	7.47	12.8
573	4.89	29.04	11.9	5.23	11.9
673	4.54	31.25	10.24	3.93	11.1
773	4.01	35.36	7.99	2.71	9.8

Tavlama sıcaklığının artmasıyla tanecik boyutunun arttığı dolayısıyla dislokasyon yoğunluğu, birim yüzey alanındaki kristallerin sayısı ve gerilmenin azaldığı

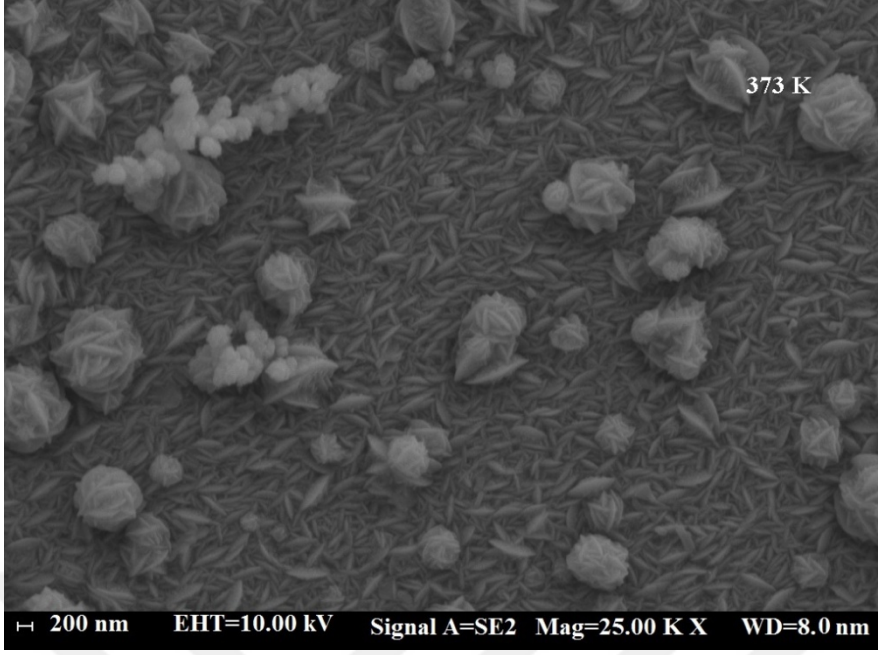
bulunmuştur. Bu da bize materyalin kristalleşmesinin daha iyi olduğunu ve tek kristal olma özelliğine yakın olduğunu göstermektedir.

4.1.2.2. CdS ince filminin taramalı elektron mikroskobu(SEM) ile incelenmesi

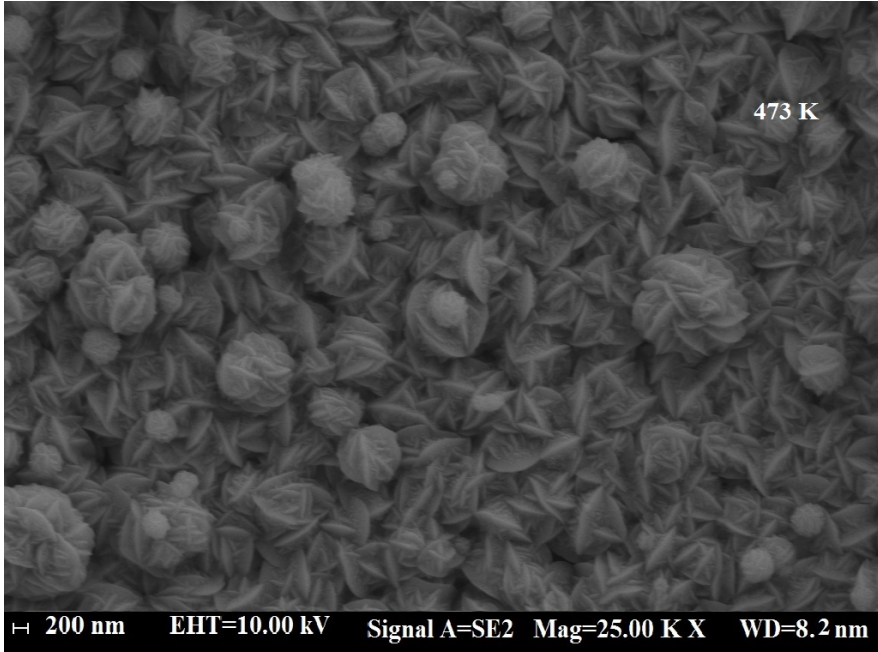
Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri cam tabaka üzerindeki CdS kristallerinin açıklanmasında bize yardımcı olur. Optiksel özellikleri ve X-Işını kırınımıyla yapısı tayin edilen farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan CdS ince filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.4 – Şekil 4.9 arasında gösterilmiştir.



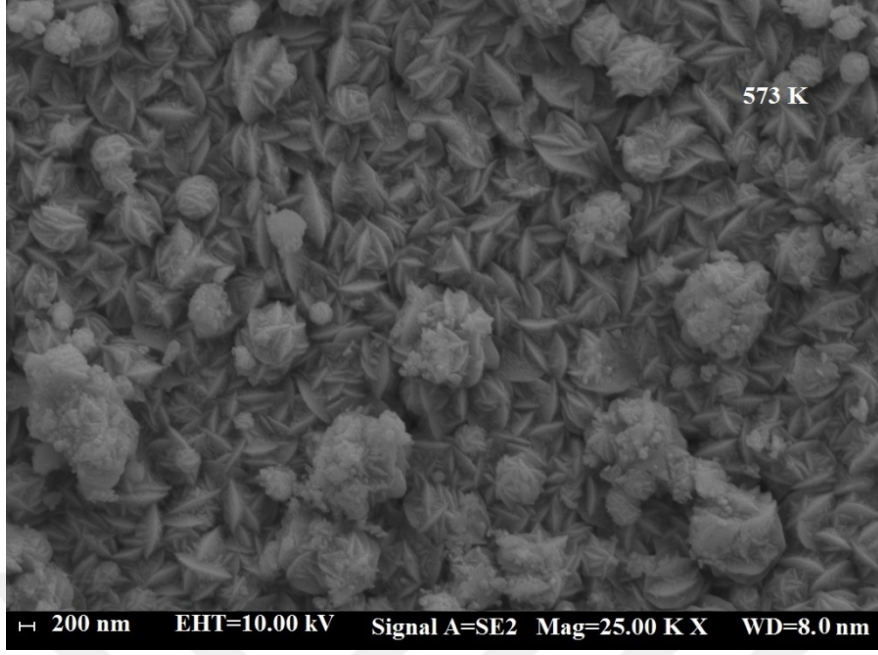
Şekil 4.4. Tavlınmamış CdS filminin SEM görüntüsü.



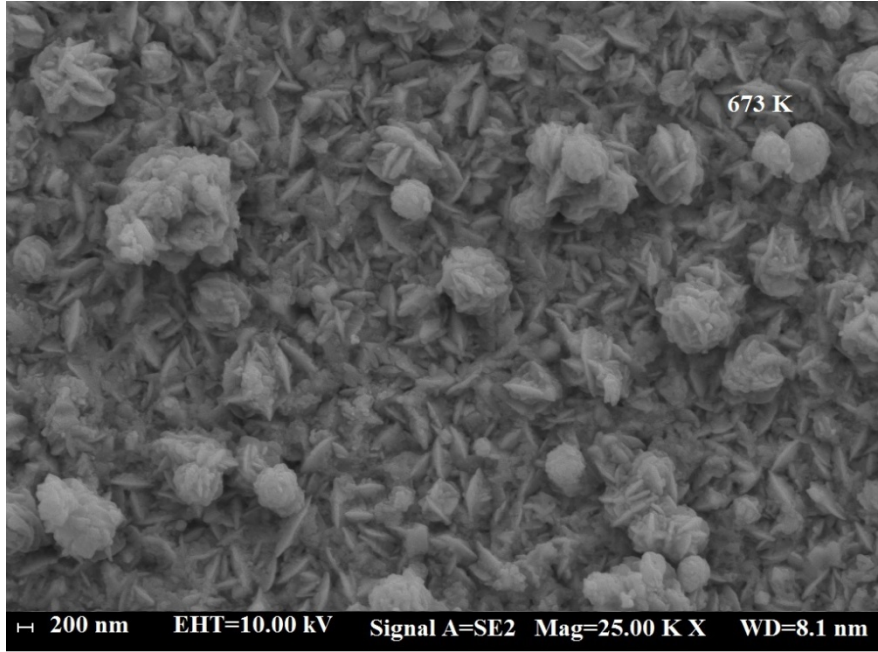
Şekil 4.5. 373 K’de hava ortamında tavlanan CdS filminin SEM görüntüsü.



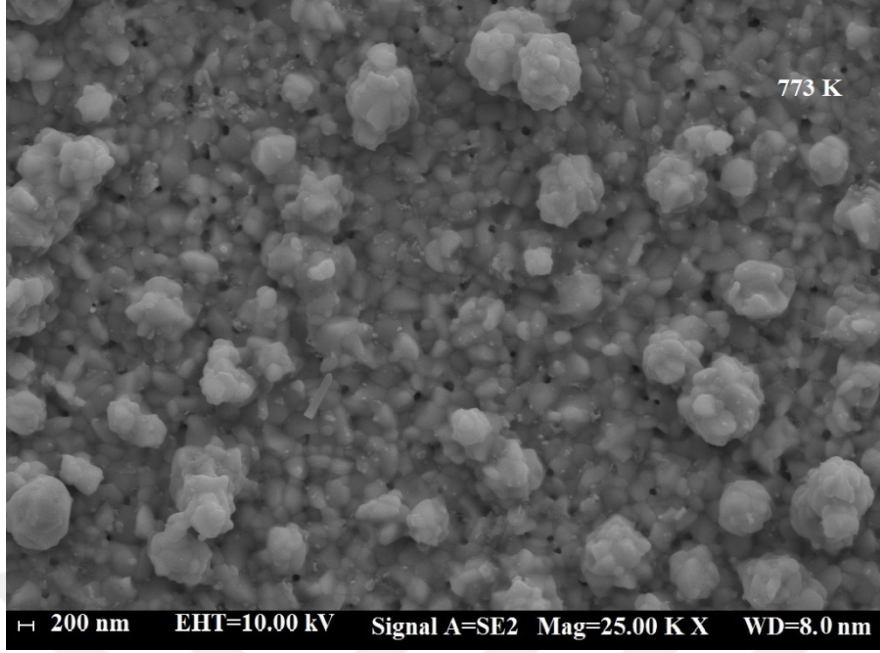
Şekil 4.6. 473 K’de hava ortamında tavlanan CdS filminin SEM görüntüsü.



Şekil 4.7. 573 K’de hava ortamında tavlanan CdS filminin SEM görüntüsü.

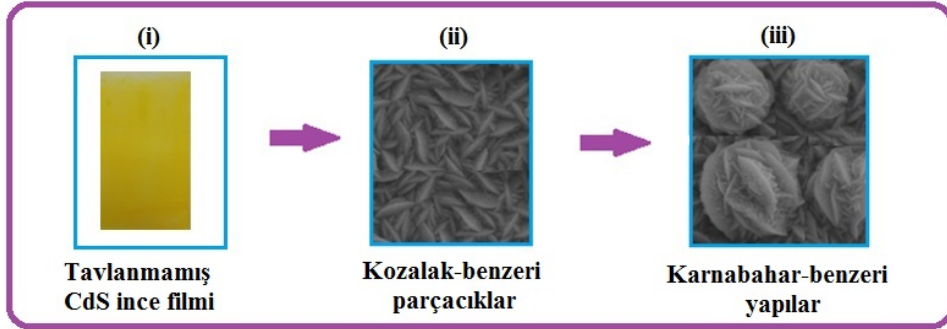


Şekil 4.8. 673 K’de hava ortamında tavlanan CdS filminin SEM görüntüsü.



Şekil 4.9. 773 K’de hava ortamında tavlanan CdS filminin SEM görüntüsü.

Tavlamanın CdS filmlerinin morfolojisine etkisi hakkında daha iyi fikir sahibi olabilmek için, SEM görüntüleri daha belirgin olarak Şekil 4.10 da verilmiş olup, ayrıntılı olarak incelenmiştir.



Şekil 4.10. CdS ince filminin yüzey morfolojisindeki değişimin şematik gösterimi.

- (i) Bölüm 3.2 de elde edilen tavlansız CdS ince filminin bir görüntüsü. Elde edilen filmlerin sarı renkli olduğu görülmüştür.
- (ii) SEM görüntülerinden CdS filminin yüzeye iyi yapıştığı ve kozalak benzeri taneciklerden meydana geldiği görülmektedir. Bu kozalak benzeri tanecikler yüzey serbest enerjisini minimize etmek için

kümeleşerek bir araya toplanmasıyla karnabahar yapısına dönüşmüştür.

- (iii) Daha yüksek tavlama sıcaklıklarında ise kozalak benzeri taneciklerin çiftler halinde sürekli olarak birleşerek karnabahara benzer yapıların ortaya çıktığı gözlenmiştir.

Tavlanmamış ve 373 K'de hava ortamında tavlanan CdS filminin SEM görüntüsü incelendiği zaman yüzeyi kozalaklı yapının kapladığı görülmüştür. Bu kozalak benzeri yapının geometrik yapısı iki yönde belirlenmiştir. Ortalama uzunluğu 150-665 nm iken genişliği 50-150 nm arasında değişmektedir. Tavlama sıcaklığının artması ile kozalaklı yapının birleşerek karnabahar yapısını meydana getirdiği görülmüştür. 473 K ve 573 K tavlanan filmlerin morfolojilerinin bakıldığında karnabahar benzeri yapılarının değişmediği, fakat 673 K'de yapının bozulmaya başladığı, 773 K ise tavlanan filmin yapısının tamamen bozulduğu görülmüştür.

4.1.3. CdS İnce Filminin Elektriksel Özellikleri

CdS ince filmlerinin elektriksel özellikleri oda sıcaklığında Hall ölçüm sistemi kullanarak belirlenmiştir. Bu sistemle filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu, mobilitesi, öz direnci ve taşıyıcı tipi belirlenmiştir. Hall etkisi ölçümleri Van der Pauw geometrisi ile gerçekleştirilmiştir. Kare şeklinde kesilmiş CdS filmlerinin 4 köşesine indiyum metali lehimleyerek ohmik kontaklar elde edilmiştir. Ölçüm sırasında uygulanan manyetik alan 0.54 tesla ve uygulanan akımların tipik değeri 1 mA'dir. Güvenilir sonuçlar elde etmek için her bir numune ölçümü defalarca tekrarlanmıştır.

Tavlanmış ve tavlanmamış CdS filmlerine ait EDX ve Hall sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Ölçüm sonuçlarından CdS filmlerinin genelde n-tipi materyal olduğu fakat yüksek tavlama sıcaklığında (773 K) p-tipi materyale dönüştüğü görülmüştür.

Çizelge 4.3.Tavlammamış ve tavllanmış CdS filmlerinin EDX ve Hall ölçüm sonuçları.

Tavlama Sıcaklığı (K)	Cd : S Atomik (%)	Taşıyıcı Konsantrasyonu (cm^{-3})	Mobilite (cm^2/Vs)	Özdirenç ($\Omega - \text{cm}$)	Taşıyıcı Tipi
Tavlammamış	47.37:40.15	1.79×10^{19}	1.90	0.18	n
373	47.50:40.62	2.18×10^{18}	1.13	2.54	n
473	49.37:41.88	3.98×10^{18}	1.41	1.10	n
573	48.46:41.10	5.65×10^{17}	2.84	3.89	n
673	48.48:39.27	2.61×10^{17}	2.43	9.83	n
773	48.32:40.53	2.43×10^{14}	378.00	68.00	p

Tavlama sıcaklığının artması ile taşıyıcı konsantrasyonu azalmakta (2.43×10^{14}), özdirenç ve mobilite ise artmaktadır. Bunun sebebi tavllanmış filmlerin tanecik büyüklüğünün tavlammamış filminkinden oldukça büyük olmasıdır. Benzer sonuçlar önceki çalışmalarda da elde edilmiştir. Filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu 10^{14} - 10^{19} arasında değişmektedir, bu da CBD yöntemiyle elde edilmiş Cd ve S bakımından zengin CdS filmleri ile uyumludur. EDX sonuçlarına göre Cd:S atomik (%) oranları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Bu Cd/S oranları hemen hemen aynı olup yüzey boyunca düzgün dağılmışlardır. Özdirenç artması kristal yapının bozulduğunu ve yapı kusurlarının elektriksel iletkenliği azalttığını göstermektedir.

4.2. FTO ALTTABANLAR ÜZERİNE DEPOLANMIŞ CdS İNCE FİMLERİ

4.2.1. Optiksel Özellikler

Alttaban olarak kullanılan FTO (Florin katkılı Kalay Oksit) camlar 76mm x 26 mm boyutlarına kesilip, deterjan ve su ile yıkandıktan saf su ile durulandı. Kurutulan lameller sırasıyla beşer dakika propanol, etanol ve metanol içinde bekletildi ve hava ortamında kurutuldu. İyice temizlenen camlar dik olacak şekilde bölüm 3.2 deki gibi hazırlanan çözeltiye daldırıldı ve 8 saatlik filmler elde edildi. Filmlerin kalınlıkları eşitlik 3.13 kullanılarak $1.20 \mu\text{m}$ olarak hesaplandı.

Filmlerin geçirgenlikleri (%T), dalga boyu 300-1100 nm aralığında olan UV-Visible spektrofotometre ile oda sıcaklığında ölçümü alınmıştır. Filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin alttaban soğurmasından bağımsız olması için ilk olarak FTO camdan FTO cama geçirgenlik ölçümü yapılmıştır.

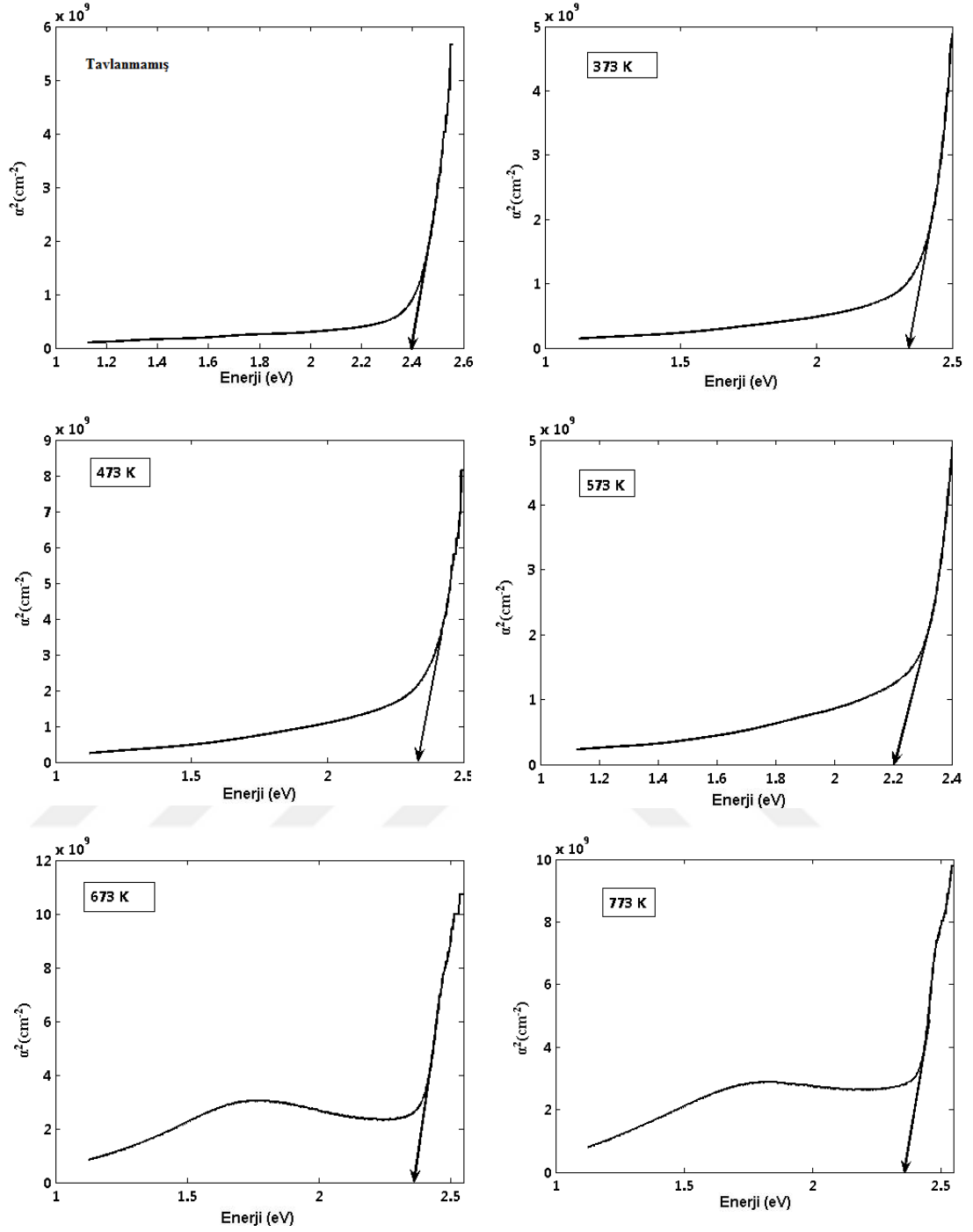
Hemen hemen özdeş olan bu filmleri, hava ortamında tavlamanın CdS ince filmlerinin optiksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için 373, 473, 573, 673 ve 773 K' de 1'er saat tavlandı. Her tavlamadan sonra filmlerin optik geçirgenliği ölçüldü.

Filmlerin yasak enerji aralığı denklem (3.12) kullanılarak hesaplanmıştır. Bunun için önce $\alpha^2 - h\nu$ grafiği çizilir (Şekil 4.11) ve bu grafiğin eğiminin $h\nu$ eksenini kestiği yer filmin yasak enerji aralığını verir.

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan CdS ince filmleri için enerji aralığı değişimi.

Tavlama Sıcaklığı (K)	E_g (eV)
Tavlınmamış	2.40
373	2.34
473	2.20
573	2.30
673	2.35
773	2.35

Tavlama sıcaklığının artması ile yasak enerji aralığı 2.40 eV'den 2.20 eV'ye düşmüş, daha sonra tavlama etkisi ile tekrar yükselerek 673 K ve 773 K de sabit kalmıştır. Cam üzerine depolanmış CdS filmlerinde de aynı sonuç elde edilmiştir.



Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda tavlanan CdS ince filmlerinin $\alpha^2 - h\nu$ grafiği.

4.2.2. Yapısal Özellikleri

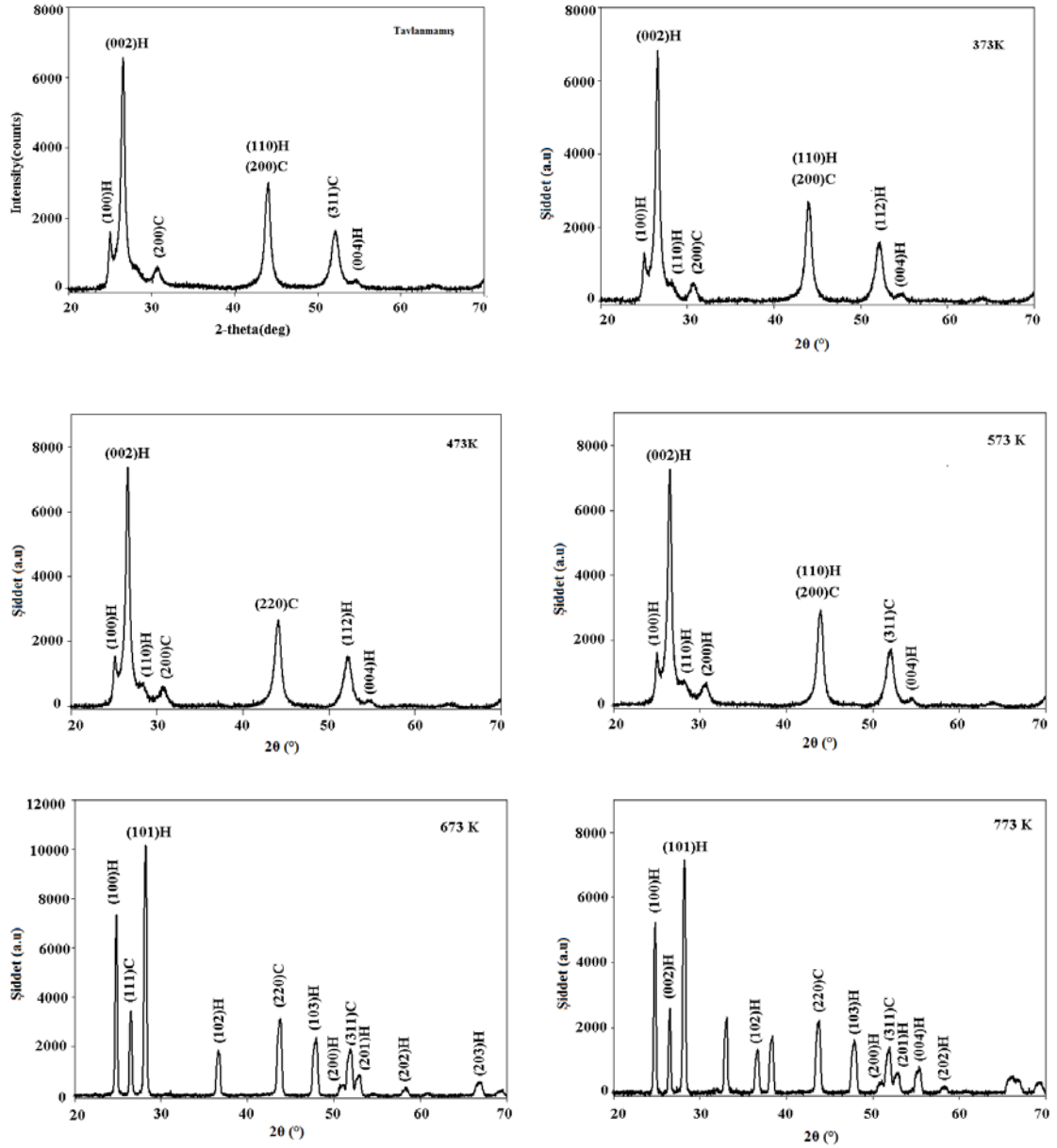
FTO alttabanlı CdS ince filmlerin X-Işınımı kırınım desenleri (XRD) taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (SEM) ve X-Işını enerji dağılımı (EDX) görüntüleri incelenmiştir.

4.2.2.1. CdS ince filminin X-Işını kırınım desenleri (XRD)

1.20 µm kalınlığında ve hava ortamında tavlanan optiksel özellikleri belirlenen CdS ince filmlerinin X-Işını kırınım desenleri ölçümleri Rigaku marka X-Işını difraktometresi ile MEİTAM'da ölçüldü. CdS filmlerinin ölçümleri 40 kV ve 30 mA' e ayarlanmış nikel filtreden $\lambda=1.5406\text{\AA}$ CuK α radyasyonunda $20 \leq 2\theta < 70^\circ$ aralığında 0.02° adımlar ile yapıldı. Farklı sıcaklıklarda tavlanan CdS filmlerin XRD desenlerinin atamaları JCPDS 077-2306, 074-9664, 089-0440, 007-0780, 002-0549, 001-0783, 005-0640, 001-1049, 002-1102 standart kartları kullanılarak bulundu. Farklı sıcaklıklarda tavlanan CdS filmlerin X-Işını kırınım desenleri Şekil 4.12'te, FTO alttabana ait kırınım deseni ise Şekil 4.13'te gösterilmiştir.

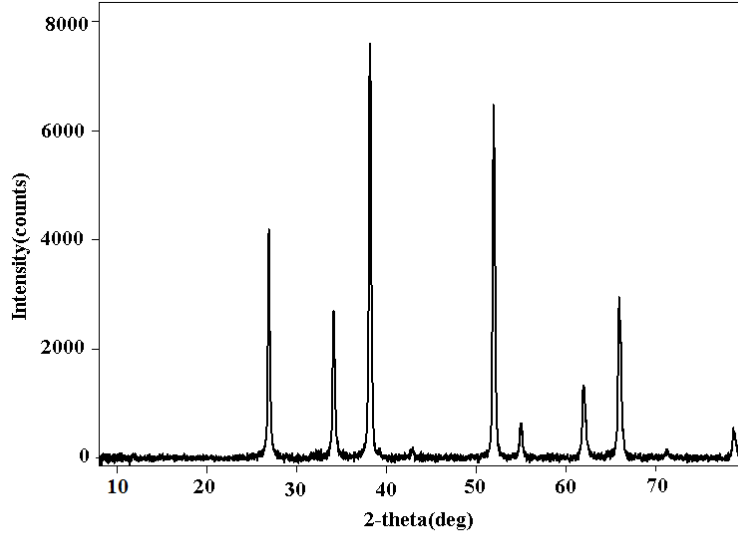
FTO alttabanlı CdS filmlerinin XRD kırınım desenleri incelendiği zaman tavlammamış, cam alttaban üzerine elde edilen CdS filmine benzer bir yapı gösterdiği, 373, 473 ve 573 K'de tavlammış filmlerin desenlerinin çok fazla değişmediği, fakat 673 ve 773 K'de değiştiği gözlemlenmiştir. CdS'in kırınım desenini ile FTO alttabanın kırınım deseni karşılaştırıldığı zaman, CdS'in kırınım deseninin alttabandan etkilenmediği görülmüştür.

Tüm desenin incelenmesinden örneklerin hegzagonal (wurtzite) ve kübik (zincblende) kristal yapı içerdikleri görülmektedir. Tavlama sıcaklığının artması ile piklerin şiddeti artmakta, bu da tavlama işleminden beklediğimiz kristal tanecik büyüklüğünün artması ve daha düzenli bir film öngörüsüyle uyumaktadır. Ayrıca 2θ değeri 50° , 60° ve 70° 'de yeni hegzagonal piklerin tavlama sıcaklığının artması ile ortaya çıkması, tavlama işleminin filmlerdeki hegzagonal yapıyı artırdığı sonucuna varılabilir. Ayrıca 673 K'de $2\theta = 69.25^\circ$ 'de meydana gelen pikin CdO'ya ait (311)C piki olduğu bulunmuştur. 773 K'de ise $2\theta = 33.12^\circ$, 38.45° , 55.48° , 66.23° ve 69.29° 'daki piklerin CdO'ya ait (111)C, (200)C, (220)C, (311)C ve (222)C pikleri olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.12. FTO alttabanlı CdS filmlerin XRD verileri.

Filmlerdeki kristallerin tanecik büyüklüğü X-Işını kırınım verilerinden hesaplanmıştır. X-Işını kırınım desenlerinin genişlikleri tanecik büyümesine paralel olarak genişlemektedir. $2\theta=26.13^\circ$ 'de (111)C yansımısını standart alarak, tavlınmamış CdS filminin tanecik büyüklüğü 12.21 nm olarak hesaplanmış olup, tavlama sıcaklığının artması ile tanecik büyüklüğünün gittikçe arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.13. FTO alttabanının X-Işını kırınım deseni

Çizelge 4.5.'de farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan FTO alttabanlı CdS filmlerinin yarı maksimum genişliğini, tanecik büyüklüğünü, dislokasyon kusurunu, birim alandaki kristallerin sayısını ve gerilme gibi yapısal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.5. FTO alttabanlı CdS filmlerinin yapısal özellikleri.

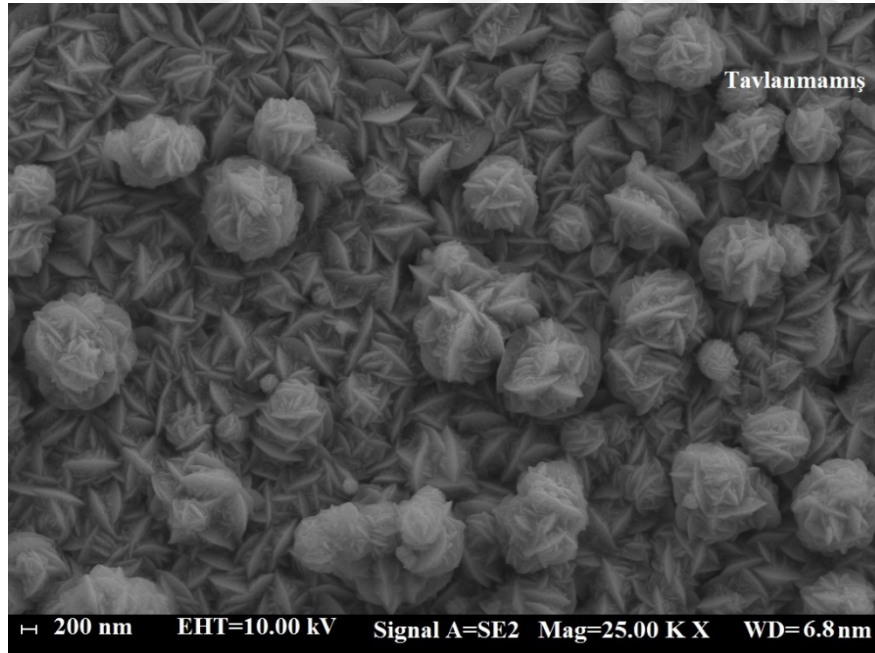
Tavlama Sıcaklığı (K)	FWHM $\beta(10^{-3}\text{rad})$	Tanecik Büyüklüğü (nm)	Dislokasyon yoğunluğu (10^{14}lines/m^2)	Kristallerin sayısı/birim yüzey alan (10^{16}m^{-2})	Gerilme (10^{-4})
Tavlansamış	11.63	12.21	67.1	65.92	28.4
373	9.59	14.86	45.3	33.5	23.4
473	9.42	15.08	43.9	29.2	22.98
573	8.37	16.98	34.7	17.4	20.42
673	4.01	35.42	7.97	1.72	9.78
773	4.54	31.27	10.23	2.45	11.1

Tavlama sıcaklığının artmasıyla tanecik boyutunun arttığı dolayısıyla dislokasyon yoğunluğu, birim yüzey alanındaki kristallerin sayısı ve gerilmenin azaldığı

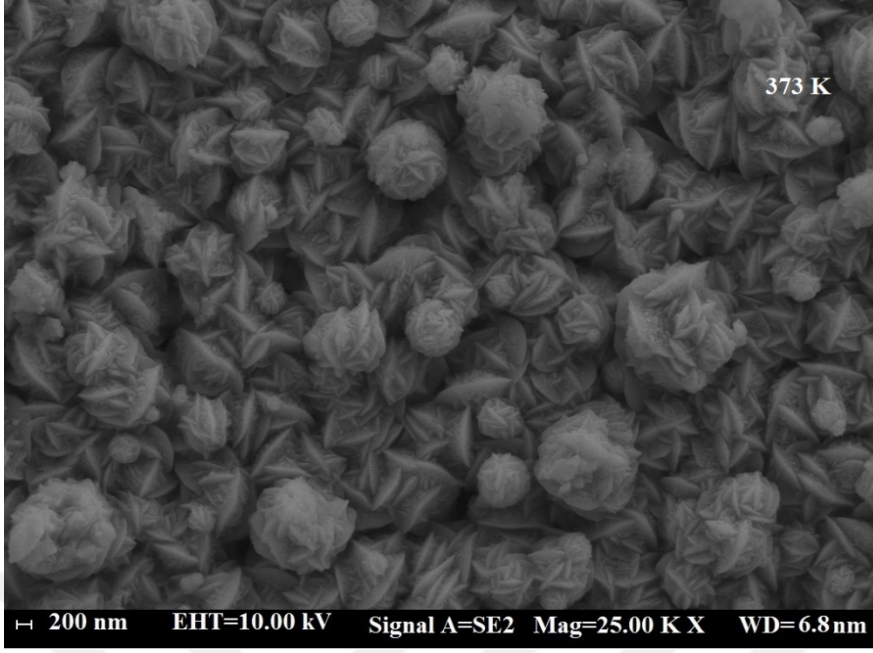
bulunmuştur. Bu da bize farklı alttabanlar üzerine depolanan filmler ile cam alttabanlar üzerine depolanan filmlerin aynı özellikleri gösterdiği, alttabanın değişmesinin CdS yapısal özelliklerini bozmadığını göstermiştir. Yani materyalin kristalleşmesinin daha iyi olduğunun ve tek kristal olma özelliğine yakın olduğunu göstermektedir.

4.2.2.2. CdS ince filminin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmesi

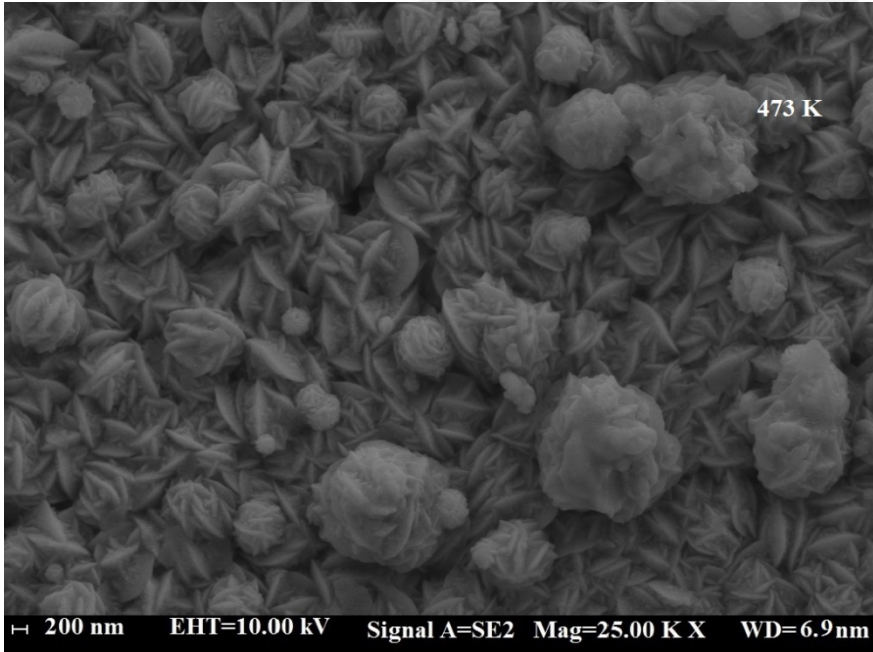
SEM görüntülerinden CdS filminin yüzeye iyi yapıştığı ve kozalak benzeri taneciklerden meydana geldiği görülmektedir. Bu kozalak benzeri tanecikler yüzey serbest enerjisini minimize etmek için kümeleşerek bir araya toplanmasıyla karnabahar yapısına dönüşmüştür. Daha yüksek tavlama sıcaklıklarında ise kozalak benzeri taneciklerin çiftler halinde sürekli olarak birleşerek karnabahara benzer yapıların ortaya çıktığı gözlenmiştir.



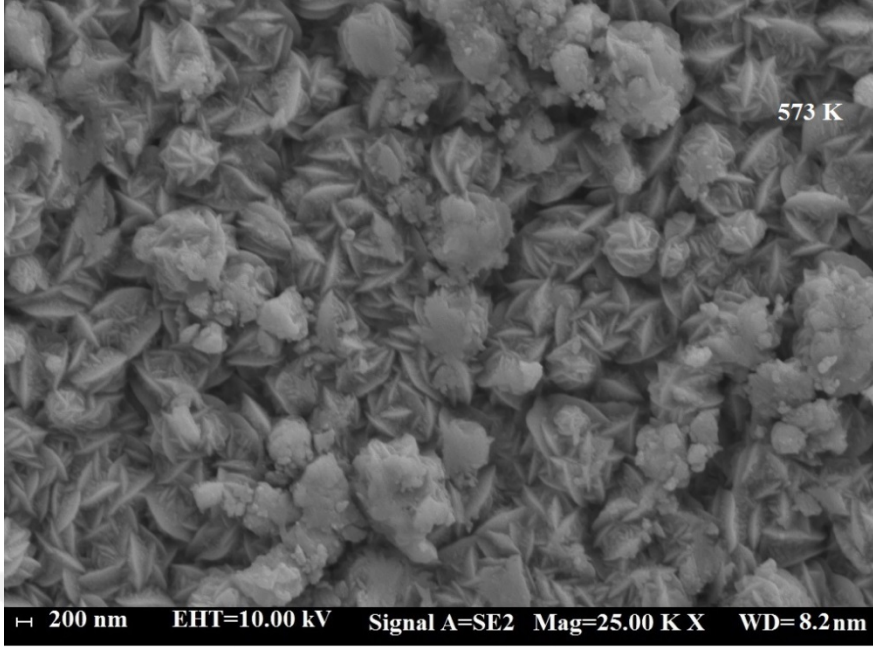
Şekil 4.14. Tavlınmamış FTO alttabanlı CdS filminin SEM görüntüsü.



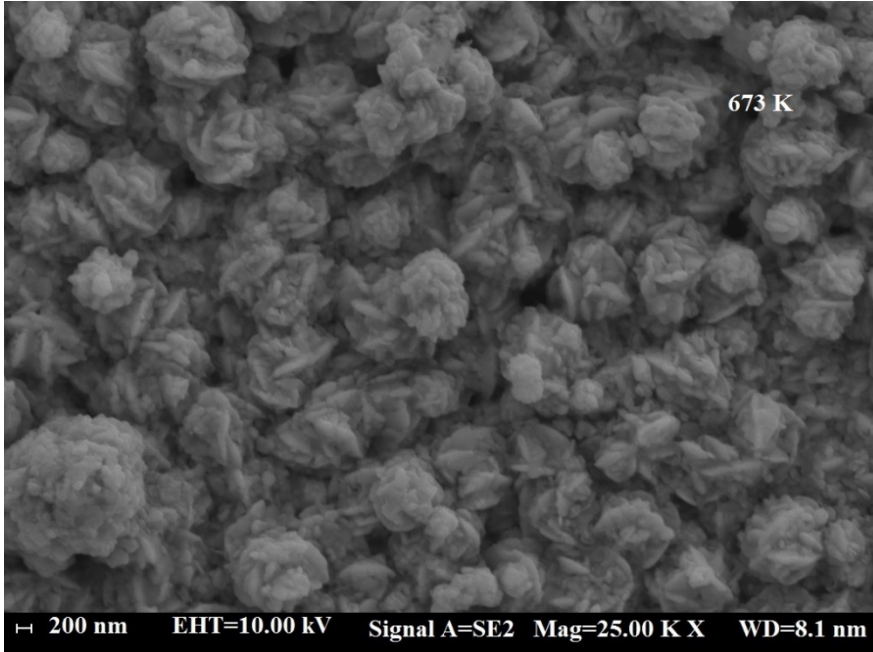
Şekil 4.15. 373 K’de tavllanmış FTO alttabanlı CdS filminin SEM görüntüsü.



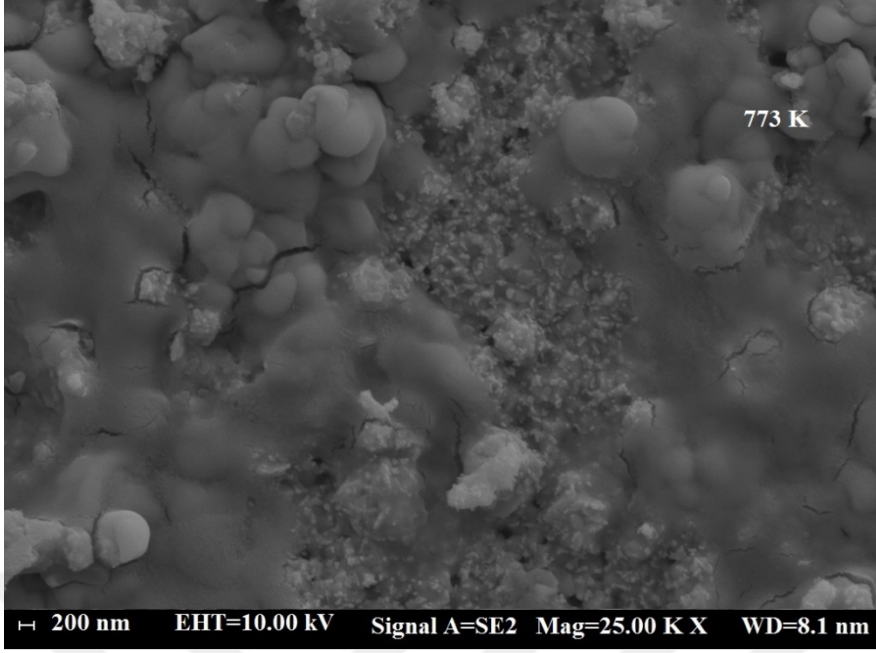
Şekil 4.16. 473 K’de tavllanmış FTO alttabanlı CdS filminin SEM görüntüsü.



Şekil 4.17. 573 K’de tavllanmış FTO alttabanlı CdS filminin SEM görüntüsü.



Şekil 4.18. 673 K’de tavllanmış FTO alttabanlı CdS filminin SEM görüntüsü.



Şekil 4.19. 673 K’de tavllanmış FTO alttabanlı CdS filminin SEM görüntüsü.

Şekil 4.13-Şekil 4.15 deki CdS filmlerinin SEM görüntüsü incelendiği zaman yüzeyi kozalaklı yapının kapladığı görülmüştür. Fakat Şekil 4.16 ve Şekil 4.17 ‘de kısmen bozulmaların başladığı, Şekil 4.18 deki filmin yapısının tamamen bozulduğu görülmüştür.

4.2.3. FTO Alttabanlı CdS İnce Filminin Elektriksel Özellikleri

FTO alttabanlı CdS ince filmlerinin elektriksel özellikleri oda sıcaklığında Hall ölçüm sistemi kullanarak belirlenmiştir. Bu sistemle filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu, mobilitesi, özdirenci ve taşıyıcı tipi belirlenmiştir.

Çizelge 4.6. Tavlanmamış ve tavlanmış FTO alttabanlı CdS filmlerinin EDX ve Hall ölçüm sonuçları.

Tavlama Sıcaklığı (K)	Cd : S Atomik (%)	Taşıyıcı Konsantrasyonu (cm^{-3})	Mobilite (cm^2/Vs) $\times 10^2$	Özdirenç ($\Omega - \text{cm}$)	Taşıyıcı Tipi
Tavlanmamış	53.00:45.50	7.23×10^{15}	4.37	1.97×10^0	n
373	46.95:40.57	5.10×10^{15}	1.98	6.19×10^0	n
473	51.17:43.90	1.51×10^{15}	1.69	2.44×10^0	n
573	51.03:43.63	1.97×10^{16}	0.85	3.71×10^0	n
673	50.88:43.67	8.05×10^{13}	2.16	3.59×10^2	n
773	37.88:23.13	1.42×10^{15}	0.127	3.46×10^2	n

Tavlanmış ve tavlanmamış FTO alttabanlı CdS filmlerine ait EDX ve Hall sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Ölçüm sonuçlarından FTO alttabanlı CdS filmlerinin n-tipi materyal olduğu tavlama sıcaklığı ile değişmediği görülmüştür. Tavlama sıcaklığının artması ile taşıyıcı konsantrasyonunun 673 K de birden azaldığı görülmüştür, bunun sebebi tanecik boyutunun 673 K de hızlı bir şekilde büyümesidir. Benzer sonuçlar önceki çalışmalarda da elde edilmiştir. EDX sonuçlarına göre Cd:S atomik (%) oranları Çizelge 4.6'te verilmiştir. Bu Cd/S oranları hemen hemen aynı olup 773 K'de azalmıştır.

5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER

CdS ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile cam alt tabaka üzerine 80 °C de elde edildi. Elde edilen filmler hava ortamında tavlansarak, tavlamanın optiksel, yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine etkisi incelendi.

Cam alt tabaka üzerine büyüyen CdS filmlerin optik geçirgenlik verilerinden soğurma katsayısı ve yasak enerji aralığı gibi parametreler hesaplandı. Cam üzerine depo edilen CdS filmlerinin yasak enerji aralığı tavlama ile 2.42 eV' den 2.34 eV' ye kadar azaldığı, ancak tavlama etkisi ile 673 K ve 773 K'de tekrar arttığı gözlemlendi. Ayrıca filmleri element yüzdelerinin tavlama ile değişmesi yasak enerji aralığının değişmesine etki ettiği önceki çalışmalarda da elde edilmiştir[9, 36, 38].

Cam alt tabaka üzerine büyüyen CdS filmlerinin XRD kırınım desenleri incelendiği zaman tavlansmamış, 373, 473 ve 573 K'de tavlansmış filmlerin desenlerinin çok fazla değişmediği, fakat 673 K ve 773 K'de değiştiği gözlemlenmiştir. Tavlama işlemi ile pik şiddetlerinin arttığı ve yeni hekzagonal piklerin ortaya çıktığı gözlemlendi. X-Işını kırınımı (XRD) verilerinden yararlanılarak filmlerin tanecik büyüklükleri hesaplandı. CdS filmlerinin tanecik büyüklüklerinin ortalama 22.99-35.36 nm civarında olduğu Scherrer yöntemi kullanılarak elde edildi. Ayrıca XRD analizinden yararlanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda; tavlama sıcaklığının artması ile pik şiddetlerinin arttığı dolayısıyla FWHM değerlerinin azaldığı görülmüştür. Bunun sonucu olarak da tanecik boyutlarının artmış olduğu gözlemlenmiştir. Tavlama ile daha iyi kristallik gösteren filmlerin dislokasyon yoğunluğu, birim alandaki tanecik sayısı ve gerilmelerinde düşüş gözlemlenmiştir [29, 30, 37].

Tavlansmamış ve 373 K'de hava ortamında tavlansan cam alt tabaka üzerine depolansan CdS filminin SEM görüntüsü incelendiği zaman yüzeyi kozalaklı yapının kapladığı görülmüştür. Bu kozalak benzeri yapının geometrik yapısı iki yönde belirlenmiş olup, ortalama uzunluğu 150-665 nm iken genişliği 50-150 nm arasında değişmektedir. Tavlama sıcaklığının artması ile kozalaklı yapının birleşerek karnabahar yapısını meydana getirdiği görülmüştür [27-28, 31,38].

Cam alt tabaka üzerine depolanan CdS ince filmlerinin elektriksel özellikleri oda sıcaklığında Hall ölçüm sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Tavlama sıcaklığının artması ile taşıyıcı konsantrasyonu azalmakta (2.43×10^{14}), özdirenç ve mobilite ise artmaktadır. Bunun sebebi ise tavllanmış filmlerin tanecik büyüklüğünün tavlansız filminkinden oldukça büyük olması ve tavlama sıcaklığının artması ile kristal yapının bozularak, yapı kusurlarının özdirenç arttırması ve elde ettiğimiz filmlerin Cd bakımından zengin olmasıdır. Ölçüm sonuçlarından cam alt tabaka üzerine depolanan CdS filmlerinin genelde n-tipi materyal olduğu fakat yüksek tavlama sıcaklığında (773 K) p-tipi materyale dönüştüğü görülmüştür. Tavlanan ve tavlansız cam alt tabaka üzerine depolanan CdS filmlerinin X-Işını enerji dağılımı (EDX) sonuçlarına göre Cd:S atomik (%) oranları hemen hemen aynı olup yüzey boyunca düzgün dağılmışlardır. Filmlerin Cd ve S bakımından zengin olması, filmde yer alan sülfür boşluklarının ya da kadmiyum atomları arasındaki çatlakların filmde verici olarak davrandığını göstermiştir [30, 32-35].

FTO alttabanlı CdS yarıiletken ince filmleri, cam alttabanlı filmler ile aynı şekilde elde edilmiştir. Elde edilen filmler incelendiği zaman yasak enerji aralığı tavlama ile 2.40 eV' den 2.20 eV' ye kadar azaldığı, ancak 573 K'de tekrar artıp, 673 K ve 773 K'de sabit kaldığı gözlemlendi.

FTO alttabanlar ve cam alttabanlar üzerine depolanan filmler incelendiği zaman FTO alttabanlar üzerinde elde edilen filmlerin daha ince olduğu görülmüştür.

FTO alttabanlı CdS filmlerinin XRD kırınım desenleri incelendiği zaman tavlansız, 373, 473 ve 573 K'de tavlansız filmlerin desenlerinin çok fazla değişmediği, kübik ve hekzagonal fazların karışımı olduğu görülmüştür. Fakat 673 ve 773 K'de pik şiddetlerinin arttığı ve hekzagonal yapının baskın hale geldiği gözlemlenmiştir. CdS yapısının alttabandan etkilenmediği ve cam alttabanlar üzerine depolanmış filmler ile benzer özellikleri gösterdiği görülmüştür.

Tavlansız ve 373 K'de hava ortamında tavlanan FTO alttabanlar üzerine depolanan CdS filminin SEM görüntüsü incelendiği zaman yüzeyi kovalaklı yapının

kapladığı görülmüştür. Fakat 573 K ve 673 K’de kısmen bozulmaların başladığı, 773 K’de tavlanan filmin yapısının tamamen bozulduğu görülmüştür.

FTO alt tabaka üzerine depolanan CdS ince filmlerinin elektriksel özellikleri oda sıcaklığında Hall ölçüm sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları cam alt tabaka üzerine depolanan CdS filmlerinininkine 573 K’e kadar benzer sonuçlar gösterirken, 573 K, 673 K ve 773 K’de taşıyıcı konsantrasyonunda, özdirenç ve mobilitelerde artış ve azalmalar şeklinde değişirken iletkenlik n-tipi olarak değişmeden kalmıştır [39].

Sonuç olarak; FTO ve cam alttabanlar üzerine elde edilen CdS ince filmlerinin optiksel, yapısal özellikleri benzer sonuçlar gösterirken, elektriksel iletkenliğinde çok azda olsa bir değişiklik olmuştur. Her iki alttabanda da iletkenliğin yüksek olduğunu görmekteyiz. Daha önceki çalışmalarımızda özdirenç değerleri 10^4 ile 10^6 Ω -cm arasında değişirken burada 10^0 ile 10^2 Ω -cm arasında değiştiği çizelgelerden de görülüyor. Bunun nedeni CdS oluşturulurken kullanılan kimyasalların molaritelerinin değiştirilmesinden, pH değerinin farklılığından ve kalınlıklarının farklı olmasından kaynaklanabilir. Bütün bu sonuçlar yüksek kalitede n-tipi CdS ince filmleri üretmek için kimyasal depolama yöntemi iyi bir aday olabileceğini gösterdi. Ayrıca karnabahar-benzeri CdS ince filmleri p-n eklemlili güneş hücreleri için n-tipi materyal üretmek için kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Metin, H., Esen, R., “Annealing effects on optical and crystallographic properties of CBD grown CdS films”, *Semiconductor Science and Technology*, 18: 647-654, (2003).
- [2] Metin, H., Sat, F., Erat, S., Arı, M., “Cadmium sulphide thin films grown by CBD:the effect of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties”, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, Vol.10, No.10 2622-2630, (2008).
- [3] Metin H., Arı M., Erat S., Durmuş S., Bozoklu M., Braun A., “ The effect of annealing temperature on the structural,optical,and electrical properties of CdS films”, *Materials Research Society*, Vol.25, No.1, (2010).
- [4] Salazar Y.A., Patino R., Pena J.L., Cauich W., Oliva A.I., “ Physical properties of CdS/ITO thin films growth by CBD technique with substrate oscillating Agitation”, *Brazilian of Physics*, Vol.36, No.3B, (2006).
- [5] Martinez M.A., Guillen C., Herrero J., “Cadmium sulphide growth investigations on different SnO₂ substrates”, *Applied Surface Science*, 140: 182-189, (1999).
- [6] Contreras-Puente G., Quiebras-Ximello J.N., Rueda-Morales G., Vigil O., Santana-Rodriquez G., Morales-Acevedo A., “Properties of CdS thin films grows by CBD as a function of thiourea concentration”, *Solar Energy Materials &Solar Cells*, 90: 727-732, (2006).
- [7] Vigil O., Zelaya-Angel O., Rodriquez Y., “Changes of the structural and optical properties of cubic CdS films on annealing in H₂ and air atmospheres”, *Semiconductor Science and Technology*, 15: 259-262, (2000).
- [8] Gluszak Edward A., Hinckley S., “Optical and Electrical properties of Chemically Deposited CdS Thin films Modified by air annealing ”, *Optoelectronic and Microelectronic Materials Devices*, 426-429, (1999).
- [9] Metin H., Erat S., Durmuş S., Arı M., “Annealing effects on CdS/SnO₂ films grown by chemical bath deposition”, *Applied Surface Science*, 256: 5076-5081, (2010).

- [10] Moualkiaa H., Hariecha S., Aidaa M.S., “Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition”, *Thin Solid Films*, 1259-1262, (2009).
- [11] Zyoud Ahed, Saa’deddin Iyad, Khudruj Sahar, Hawash Zafer M., Park DaeHoon, Campet Guy, Hilal Hikmat S., “CdS/FTO thin film electrodes deposited by chemical bath deposition and by electrochemical deposition: A comparative assessment of photo-electrochemical characteristics ”, *Solid State Sciences*, 18: 83-90, (2013).
- [12] Carreon-Moncada I., Gonzalez L.A., Rodriguez-Galicia J.L., Rendon-Angeles J.C., “Chemical Deposition of CdS films by an ammonia-free process with amino acids as complexing agents”, *Thin Solid Films*, 599: 166-173, (2016).
- [13] Yücel E., Şahin O., “Effect of pH on the structural, optical and nanomechanical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition”, *Ceramics International*, 42: 6399-6407, (2016).
- [14] Zhou L., Hu X., Wu S., “Effects of deposition temperature on the performance of CdS films with chemical bath deposition”, *Surface & Coatings Technology*, 228: 171174 (2013).
- [15] Wasa K., Kitabatake M. and Adachi H., "Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials", William Andrew, New York, 518s., (2003).
- [16] Martin, P.M., "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Science, Applications and Technology", William Andrew, USA, 901s., (2009).
- [17] Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S., “İnce film üretim teknikleri”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5): 389-401, (2012).
- [18] Ulutaş, C., “ Kimyasal depolama yöntemi ile elde edilmiş MnS ince filmlerinin özelliklerine ısısal tavlamanın etkisi”, *Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 140s., (2009).
- [19] <http://slideplayer.biz.tr/slide/1955012/>
- [20] https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/5874/tr
- [21] Meyer R. J., “Introduction to Classical and Modern Optics” Prentice-Hall, 471-478, (1972).
- [22] Metin H., “Çok Tabanlı Yarıiletken İnce Film Aygıtların Üretimi ve Modellemesi”, *Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 146s., (2002).

- [23] Mott N. F., Davis E. A., “Electronic Process in Nanocrystalline Materials”, Clarendon Press, Oxford, 273-274, (1979).
- [24] Pankove J.N., “Optical Processes in Semiconductors”, Dover, New York, 422s., (1971).
- [25] Pankove J. I., “Optical Processes in Semiconductors, , 2nd ed ”, Dover , New York, 448s., (1975).
- [26] Erdoğan N. H., “P-tipi çinko oksit (ZnO) yarıiletken ince filminin atmalı katodik vakum ark depolama yöntemi ile elde edilmesi ve karakterizasyonu”, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 189s., (2009).
- [27] Nan Y. X., Chen F., Yang L.G., Chen H. Z., “Electrochemical Synthesis and Charge Transport Properties of CdS Nanocrystalline Thin Films with Coniferlike Structure”, The Journal Of Physical Chemistry C, 114: 11911–11917, (2010).
- [28] Zhu Z., Wu Y., Liu H., Chen G., Zhu C., “Synthesis of CdS cauliflower-like microspheres via a template-free hydrothermal method”, Materials Letter, 107: 90-92, (2013).
- [29] Metin H., Esen R., “Annealing studies on CBD grown CdS thin films”, Journal of Crystal Growth, 258: 141-148, (2003).
- [30] Bakıyaraj G., Gopalakrishnan N., Dhanasekaran R., “Influences of thermal annealing on the structural, optical and electrical properties of nanostructured cadmium sulphide thin films”, Chalcogenide Letters, 8: 419-426, (2011).
- [31] Dhandayuthapani T., Girish M., Sivakumar R., Sanjeeviraja C., Gopalakrishnan R., “Tuning the morphology of metastable MnS films by simple chemical bath deposition technique”, Applied Surface Science, 353: 449-458, (2015).
- [32] Erdogan N. H., Kara K., Ozdamar H., Esen R., Kavak H., “Effect of the oxidation temperature on microstructure and conductivity of Zn_xNy thin films and their conversion into p-type ZnO:N films”, Applied Surface Science, 271: 70-76, (2013).
- [33] Khallaf H., Oladeji I. O., Chai G., Chow L., “Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources”, Thin Solid Films, 516: 7306-7312, (2008).
- [34] Liu F., Lai Y., Liu J., Wang B., Kuang S., Zhang Z., Li J., Liu Y., “Characterization of chemical bath deposited CdS thin films at different deposition temperature”, Journal of Alloys and Compounds, 493: 305-308, (2010).

- [35] Kose S., Atay F., Bilgin V., Akyüz I., Ketenci E., “Optical characterization and determination of carrier density of ultrasonically sprayed CdS:Cu films”, *Applied Surface Science*, 256: 4299-4303, (2010).
- [36] Demir R., Gode F., “Structural, optical and electrical properties of the nanocrystalline CdS thin films grown by chemical bath deposition method”, *Chalcogenide Letters*, 12(2): 43-50, (February, 2015).
- [37] Mustafa G., Chowdhury M. R. I., Saha D. K., Hussain S. and Islam O., “Annealing effects on the properties of chemically deposited CdS thin films at ambient condition” , *Dhaka Univ. J. Sci.*, 60(2): 283-288, (July, 2012).
- [38] Şat F., “Yarıiletkenlerde İletkenlik Ölçümleri”, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 111 s., (2010).
- [39] Tatar D., “Spray Pyrolysis Yöntemi ile Farklı Altlık Sıcaklığında Elde Edilen SnO₂ ve SnO₂: F İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özelliklerine, Altlık Sıcaklığının Etkisinin Araştırılması”, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 173 s., (2015).
- [40] http://faik.com.tr/cihaz/_15.html

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: GAMZE CÖMERT ÖZCAN

Doğum Tarihi: 15/02/1982

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen Bilimleri		1993-2000
Lisans	Fen-Edebiyat/Kimya	Gazi Üniversitesi	2001-2005
Yüksek Lisans	Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler	Mersin Üniversitesi	2012-2016

(Varsa) Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Uzman Araştırmacı	Türkiye Şişe ve Cam Fab.A.Ş./Analiz ve Destek Hizmetleri Direktörlüğü	2008-
Kimyager	Mersin Su Kanalizasyon İdaresi-Atık Su laboratuvarı	2006-2008

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Alpdogan S., Cömert Özcan G., Metin Gübür H., “Tavlama Sıcaklığının CdS Yarıiletken İnce Film Üzerine Etkisi”, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin, (2015)
2. Cömert Özcan G., Metin Gübür H., Alpdogan S., Kesik Zeyrek B., “Characterization of CdS cauliflower-like thin films grown by chemical bath deposition” incelemede.