

**KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE ELDE
EDİLEN CdSe İNCE FİMLERİNİN OPTİK
ÖZELLİKLERİ VE KARAKTERİZASYONU**

SELMA ERAT

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN – 2007**

**KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN CdSe
İNCE FİLMLEİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ VE
KARAKTERİZASYONU**

SELMA ERAT

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

Fizik Ana Bilim Dalı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Hülya METİN**

**MERSİN
Haziran – 2007**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul ediyoruz.

Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Hülya Metin

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Ramazan ESEN

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Ruhi KAPLAN

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ

Jüri Üyesi
Yrd. Doç. Dr. Aytekin AYDEMİR

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../.....tarih ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mahir TURHAN
Enstitü Müdür

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Kadmiyum Selenür ince filmleri Kimyasal Depolama Yöntemi ile cam alt taban üzerine depolanmıştır. Bu filmlerin yapısal, optiksel, elektriksel ve fotoelektriksel özellikleri, havada ve azot ortamında farklı sıcaklıklarda tavlamanın bu özellikler üzerindeki etkileri XRD, SEM, EDX, Co-planer, 4'lü Prop Yöntemi ve HeNe lazeri bulunan özel bir sistem kullanılarak belirlenmiştir. Tavlama ile filmlerin yasak enerji aralığının ve direncin azaldığı; tanecik büyüklüğünün ve iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: CdSe, Kimyasal Depolama Yöntemi, Optik Özellikler, 4'lü Prop Yöntemi, Fotoiletkenlik

ABSTRACT

Cadmium selenide thin films were deposited on the glass substrate by using Chemical Bath Deposition Method. The structural, optical, electrical and photoelectrical properties of these films and the effect of the annealing in air and nitrogen atmosphere at different temperatures were determined by using XRD, SEM, EDX, Co-planer, Four Point Prope technique and a special system which have HeNe laser. It is observed that the energy band gap and the resistivity of the film were decreased but the grain size and the conductivity were increased with the annealing.

Keywords: CdSe, Chemical Bath Deposition, Optical Properties, Four Point Prop Technique, Photoconductivity.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında emeği geçen, bana maddi manevi her konuda yardımcı olan ve beni her zaman destekleyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hülya Metin başta olmak üzere deneysel çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen ve deney sonuçlarını yorumlamada yardım eden Prof. Dr. Ramazan Esen'e, Prof. Dr. Ruhi Kaplan'a, Prof. Dr. Nevzat Külcü'ye, Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arı'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Deneylerin yapılması sırasında bana yardımcı olan Arş. Gör. Ebru Şenadım Tüzemen'e, Arş. Gör. Tuncay Yeşilkaynak'a, Arş. Gör. Fatih M. Emen'e, Arş. Gör. Gün Binzet'e çok teşekkür ederim.

Bana her konuda yardımcı olan ve destek veren Dr. Kenan Söğüt' e çok teşekkür ederim. Ayrıca her zaman yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Özlem Ertem'e, Meral Bağcı'ya, Ali Kemal Havare'ye ve Berkant Kayan'a çok teşekkür ederim.

BAP-FEF FB(HM) 2004–3 ve BAP-FBE FB 2006–4 YL nolu projeler kapsamında gerçekleştirilen bu çalışma için Mersin Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bütün hayatım boyunca maddi manevi desteğini eksik etmeyen, en zor zamanlarımda anlayış ve güler yüzlerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	2
3. MATERYAL VE METOT	7
3.1. YAPI ANALİZİ	7
3.1.1. X-Işınlarının Oluşması ve Özellikleri.....	7
3.1.2. X-Işınlarının Kırınımı.....	12
3.1.2.1. Laue Eşitlikleri.....	14
3.1.2.2. Bragg Yansıma Koşulu.....	16
3.1.2.3. Kırınım Çalışmalarının Yürütülmesi.....	18
3.1.2.4. Toz Deseni Ölçümleri.....	19
3.2. OPTİK ÖZELLİKLER	22
3.2.1. Soğurma İşlemi.....	22
3.2.2. Bantlar Arasındaki Geçişler.....	23
3.2.3. Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	27
3.2.3.1. Soğurma Katsayısının Hesaplanması.....	27

3.2.3.2. Yasak Enerji Aralığının Bulunması.....	32
3.2.3.3. Film Kalınlığının Belirlenmesi.....	35
3.3. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER.....	36
3.3.1. Ohm Yasası ve Elektriksel İletkenlik.....	37
3.3.2. İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı.....	39
3.3.3. Yarıiletkenlerde Fermi Enerji Seviyesi.....	40
3.3.4. Katkısız Yarıiletkenler.....	42
3.3.5. Co-Planar Yöntemi.....	44
3.3.6. 2’li Prop Yöntemi.....	44
3.3.7. 4’lü Prop Yöntemi.....	45
3.4. FOTOİLETKENLİK.....	47
3.4.1. Temel mekanizma.....	47
3.4.2. Fotoiletkenliğin Serbest Yüklerin Yaşam Süresine ve Mobilitesine Bağlılığı.....	48
3.4.3. Farklı Fotoiletkenlerin Performanslarının Karşılaştırılması.....	51
3.4.3.1. Fotoduyarlılık.....	51
3.4.3.2. Spektral Tepki.....	52
3.4.3.3. Tepki Hızı.....	53
3.4.3.4. Bir Fotoiletkendeki Temel Elektronik Olaylar.....	53
3.4.3.5. Kullanılan n-Tipi Bir Fotoiletken.....	54
3.5. KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ.....	55
3.5.1. CdSe İnce Filmlerinin Elde Edilmesi.....	55

4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	58
4.1. HAVA ORTAMINDA TAVLANAN CdSe FİMLERİNİN X-IŞINI ÇALIŞMALARI.....	58
4.2. AZOT ORTAMINDA TAVLANAN CdSe FİMLERİNİN X-IŞINI ÇALIŞMALARI.....	61
4.3. CdSe FİMLERİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ.....	63
4.4. CdSe FİMLERİNİN AZOT ORTAMINDA TAVLANMASININ TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	65
4.5. FARKLI SICAKLIKTA ELDE EDİLEN CdSe FİMLERİNİN X-IŞINI ENERJİ DAĞINIMI (EDX) ÖLÇÜMLERİ.....	68
4.6. CdSe FİMLERİNİN AZOT ORTAMINDA TAVLANMASININ X-IŞINI ENERJİ DAĞINIMI (EDX) ÖLÇÜMLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	69
4.7. CdSe FİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ.....	72
4.8. CdSe İNCE FİMLERİNİN BÜYÜME HIZLARININ BELİRLENMESİ.....	76
4.9. HAVA ORTAMINDA TAVLAMANIN CdSe FİMLERİNİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	78
4.10. AZOT ORTAMINDA TAVLAMANIN CdSe FİMLERİNİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	80

4.11. CdSe FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	82
4.12. AZOT ORTAMINDA TAVLAMANIN CdSe FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	88
4.13. CdSe FİMLERİNİN FOTOELEKTRİK ÖZELLİKLERİ.....	90
4.13.1. I-V Karakteristik Ölçümü.....	90
4.13.2. Fotoakımın (d.c) Uyarıcı Işık Şiddetine Bağlılığı.....	96
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	99
KAYNAKLAR.....	100
ÖZGEÇMİŞ.....	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 3.1. Elektromagnetik spektrumda X-ışınlarının yeri.....	8
Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan CdSe filmlerinin X- ışını kırınım desen verileri (H: Hekzagonal, C: Kübik).....	59
Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda azot ortamında tavlanan CdSe filmlerinin X-ışını kırınım desen verileri: (H: Hekzagonal, C: Kübik).....	62
Çizelge 4.3. 60°C’de farklı depolama süresinde farklı kalınlıkta elde edilen CdSe ince filmleri için bant keskinliği ve enerji aralığının kalınlıkla değişimi.	74
Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda farklı kalınlıkta elde edilen CdSe ince filmleri için enerji aralığının kalınlıkla değişimi.....	75
Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan CdSe ince filmleri için enerji aralığı değişimi.....	79
Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda azot ortamında tavlanan CdSe ince filmleri için enerji aralığı değişimi.....	82
Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda depolanan filmlerin elektriksel özellikleri için yapılan hesaplamalar.....	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 3.1. Yüksek vakumlu bir X-ışını tüpünde akkor halindeki katottan kopan elektronlar, yüksek gerilimin etkisiyle hızlanır ve içten soğutulan anot metaline çarpar	8
Şekil 3.2. Bir X-ışınları tüpünü şematik gösterimi.....	9
Şekil 3.3. Yarı dalgalarda, X-ışını cihazları elektriksel dalgaların yarısından yararlanır ve pulslar halinde ışın elde edilir.....	10
Şekil 3.4. Doğru akım X-ışını jeneratörlerinde enerjiden daha iyi yararlanılır ve düzgün ışın elde edilir.....	11
Şekil 3.5. Kararlılığı yüksek doğru akım X-ışını jeneratörleri, uzun bir zaman diliminde düzenli bir ışınım sağlar ve bu ışınlar sayıcılar için olmazsa olmaz koşuludur.....	12
Şekil 3.6. 1 ve 2 numaralı ışın dalgalarının A) tam sönümlü B) tam destekleyici C) kısmen sönümlü hali.....	13
Şekil 3.7. X-ışınlarının kırınımı sırasında, ancak belirli geometrik koşulların sağlanması halinde girişim yapan dalgalar güçlenebilir. Bu koşullar Laue'nin üç koşulu ile tanımlanmıştır.....	15
Şekil 3.8. Bir kristalin değişik düzlemleri tarafından yansıtılan X-ışınlarının, aynı fazda yayılabilmesi için, ışınlar arasındaki yol farkının (d), kullanılan X-ışını dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir.....	16
Şekil 3.9. Brag eşitliğinin şematik gösterimi.....	17
Şekil 3.10. Monokromatik X-ışınları kristalin bir tozda kırınıma uğrarsa, yarı tepe açısı 2θ olan bir kırınım konisi oluşur	20
Şekil 3.11. Debye- Scherer yönteminde kırınım konilerinin az bir kısmı silindirik şeklindeki fotoğraf filmi üzerine kaydedilir.....	21
Şekil 3.12. Flat band ve $E(k)$ -k Çizimi İçin Değişik Optik Geçişlerin Karakteristiği.....	23
Şekil 3.13. İnce bir tabakadaki soğurma.....	28
Şekil 3.14. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi.....	29

Şekil 3.15. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi.....	33
Şekil 3.16. Dörtlü Prop Yöntemi için şematik gösterim.....	45
Şekil 3.17. Fotouyarılma ve yeniden birleşme.....	49
Şekil 3.18. N-tipi yarıiletkendeki elektronik geçişler.....	54
Şekil 3.19. Kullanılan tipik bir n-tipi fotoiletken.....	55
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış CdSe filmlerinin X-ışını kırınım desenleri	59
Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda azot ortamında tavlanan CdSe filmlerinin X ışını kırınım desenleri.....	62
Şekil 4.3. 60°C’de elde edilen CdSe filminin SEM görüntüsü.....	64
Şekil 4.4. 70°C’de elde edilen CdSe filminin SEM görüntüsü.....	64
Şekil 4.5. Tavlammamış CdSe filminin SEM görüntüsü.....	65
Şekil 4.6. 100°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin SEM görüntüsü.....	66
Şekil 4.7. 200°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin SEM görüntüsü.....	66
Şekil 4.8. 300°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.9. 400°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.10. 500°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin SEM görüntüsü.....	68
Şekil 4.11. 60°C’de elde edilen CdSe filminin EDX analizi.....	69
Şekil 4.12. 70°C’de elde edilen CdSe filminin EDX analizi.....	69
Şekil 4.13. Tavlammamış CdSe filminin EDX analizi.....	70
Şekil 4.14. 100°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin EDX analizi.....	70
Şekil 4.15. 200°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin EDX analizi.....	71
Şekil 4.16. 300°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin EDX analizi.....	71
Şekil 4.17. 400°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin EDX analizi.....	71
Şekil 4.18. 500°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin EDX analizi.....	72
Şekil 4.19. 60°C’de farklı kalınlıklı CdSe ince filmlerinin %T- λ grafiği.....	73
Şekil 4.20. 60°C’de farklı kalınlıklı CdSe ince filmlerinin $\alpha^2 - h\nu$ grafiği.....	73
Şekil 4.21. Farklı sıcaklıklarda farklı kalınlıklarda elde edilen CdSe filminin $\alpha^2 - h\nu$ grafiği.....	75
Şekil 4.22. 60°C’de büyütülen CdSe filminin kalınlık-zaman grafiği.....	77
Şekil 4.23. 80°C’de büyütülen CdSe filminin kalınlık-zaman grafiği.....	77
Şekil 4.24. Hava ortamında tavlanan CdSe filminin %T- λ grafiği.....	78
Şekil 4.25. Hava ortamında tavlanan CdSe filminin $\alpha^2 - h\nu$ grafiği.....	79

Şekil 4.26. Azot ortamında tavlanan CdSe filminin %T- λ grafiği.....	80
Şekil 4.27. Azot ortamında tavlanan CdSe filminin $\alpha^2 - h\nu$ grafiği.....	81
Şekil 4.28. Azot ortamında tavlanan CdSe filminin %T- $h\nu$ grafiği.....	81
Şekil 4.29. 80°C’de elde edilen CdSe filminin sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	84
Şekil 4.30. 80°C’de elde edilen CdSe filminin sıcaklığa bağlı iletkenliği.....	84
Şekil 4.31. 80°C’de elde edilen CdSe filminin sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	86
Şekil 4.32. 80°C’de elde edilen CdSe filminin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi...	87
Şekil 4.33. 80°C’de elde edilen CdSe filminin sıcaklığa bağlı öz direnç değişimi....	87
Şekil 4.34. Azot ortamında tavlanan CdSe filmlerinin sıcaklığa bağlı direnç değişimi.....	88
Şekil 4.35. Azot ortamında tavlanan filmlerin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi....	89
Şekil 4.36. Azot ortamında tavlanan CdSe filmlerinin sıcaklığa bağlı öz direnç değişimi.....	89
Şekil 4.37. I – V karakteristik ölçümleri için kullanılan deney düzeneği.....	91
Şekil 4.38. CdSe filminin (as-deposited) farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği (kontaklar arası uzaklık = 3 mm).....	92
Şekil 4.39. CdSe filmi için fotoakımın (d.c.) değişik besleme voltajları altında kontaklar arası uzaklığa bağlılığı.....	93
Şekil 4.40. CdSe filminin (as-deposited) karanlık ve farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği (kontaklar arası uzaklık = 0,5 mm).....	93
Şekil 4.41. 100°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin karanlık ve farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği.....	94
Şekil 4.42. 200°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin karanlıkta ve farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği.....	94
Şekil 4.43. 300°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği.....	95
Şekil 4.44. 400°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin karanlık ve farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği.....	95
Şekil 4.45. 500°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin karanlık ve farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği.....	96
Şekil 4.46. CdSe filmi (as-deposited) için fotoakımın (d.c.) değişik besleme voltajları altında uyarıcı ışık şiddetine bağlılığı (kontaklar arası uzaklık = 3mm)..	97

Şekil 4.47. 100°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filmi için fotoakımın (d.c.)
değişik besleme voltajları altında uyarıcı ışık şiddetine bağıllığı
(kontaklar arası uzaklık = 0,5mm).....98

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

CBD	: Kimyasal Depolama Yöntemi
CdSe	: Kadmiyum selenür
EDX	: X- Işını Enerji Dağınımı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınımı
FWHM	: Yarı Maksimum Genişlik
DC	: Doğru Akım
OD	: Optik Yoğunluk
μ_n, μ_p	: Elektron ve Deşik (Hole) Mobiliteleri
σ	: İletkenlik
α	: Soğurma Katsayısı
τ	: Yaşam Süresi
λ	: Dalga Boyu
E_g	: Yasak Enerji Aralığı
G	: Fotoiletkenlik kazancı
T_r	: Geçiş zamanı
E_F	: Fermi Enerjisi
E_v	: Valans Bandı Enerjisi
E_c	: İletkenlik Bandı Enerjisi
E_a	: Aktivasyon Enerjisi

1. GİRİŞ

Son yıllarda II-VI bileşikleri (CdSe, ZnSe, CdS, CdTe, v.b.) fotovoltaik, fotoelektrokimyasal (PEC) ve elektrolüminesans uygulamaları oldukça fazla olduğu için oldukça ilgi çekmeye başlamıştır [1–4].

Nanokristal yarıiletkenlerin fizikokimyasal özellikleri tanecik büyüklüğüne bağlıdır. Bu materyallerin tanecik büyüklüğü ya da film kalınlığı değiştirilerek bu özellikler değiştirilebilir. Geniş bant aralığına ($E_g=1.74$ eV) sahip olan CdSe uygun enerji aralığına, yüksek soğurma katsayısına ve yüksek fotoduyarlılığa sahiptir. CdSe içerisine farklı ilaveler de yapılarak birçok maliyeti az olan aygıtların üretiminde kullanılır. Örneğin; ışık yayan diyotlarda, güneş pillerinde, fotodedektörlerde, elektro fotoğrafçılıkta ve daha birçok alanda kullanılmaktadır [5–9].

CdSe ince filmlerini elde etmek için Moleküler Işınlı Büyütme (Molecular Beam Epitaxy) [10], Vakumlu ve Vakumsuz Film Depolama Yöntemleri [11], Elektrokimyasal Depolama [12], Püskürtme Yöntemi [13] ve Kimyasal Depolama Yöntemi [1,14,15,16,17] gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Diğer yöntemlere kıyasla Kimyasal Depolama Yöntemi maliyeti düşük ve geniş yüzeyli alanlara kaplama yapabilmek için daha uygun bir yöntemdir. Vakuma ve çok karmaşık araçlara gerek yoktur.

Özellikle Kimyasal Depolama Yöntemi ile elde edilen CdS ve CdSe ince filmleri teknolojik gelişmelerdeki uygulamaları ile büyük ilgi çekmektedir [18]. Bu filmler elde edilirken bazı parametreler film kalitesi açısından çok önemlidir. Örneğin; çözelti konsantrasyonu, çözelti pH'ı, depolama süresi, depolama sıcaklığı ve çeşitli atmosferlerde (H_2 , N_2 , Ar, v.b.) tavlamanın film özellikleri üzerinde etkisi büyüktür [14].

Bu çalışmada, CdSe ince filmleri Kimyasal Depolama Yöntemi kullanılarak cam alt tabanlar üzerine depolanmıştır. Bu filmlerin yapısal, optiksel, elektriksel ve fotoelektriksel özellikleri incelenmiştir. Depolama sıcaklığının, depolama süresinin etkisi, hava ortamında ve azot ortamında tavlamanın etkileri incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

V. M. Garcia ve arkadaşlarının çalışmasında Sitratokadmiyum(II) ve tartaratokadmiyum(II) kompleks iyonları ve N, N-dimethylselenourea kullanılarak Kadmiyum Selenür (CdSe) ince filmleri Kimyasal Depolama Yöntemi ile elde edilmiştir. Oda sıcaklığında sitrat ve tartarat banyolarından filmler elde edilmiştir. Sitrat banyosundan elde edilen film 0.17µm, tartarat banyosundan elde edilen film ise 0.28 µm' dir. Filmler düzgün ve alt tabana iyi yapışmıştır. Filmlerin fotoduyarlılığını arttırmak için hava ortamında tavlama işlemi yapılmıştır. Fotoduyarlılık film kalınlığına, banyo bileşenlerine, tavlama süresine ve tavlama sıcaklığına bağlıdır. Fotoakımın artış-azalış süresi kısadır; genel olarak milisaniye mertebesindedir. Filmlerin yasak enerji aralıkları (E_g) $\alpha^2 - h\nu$ grafiğinden yararlanılarak belirlenmiştir. Burada soğurma katsayısı α , foton enerjisi $h\nu$ ile gösterilmiştir. Üretilen filmlerin E_g 'leri 2.05 eV ve 2.26 eV olarak belirlenmiştir. Filmlerin X-ışını kırınım (XRD) desenlerinde herhangi bir pik gözlenemediği için tanecik büyüklüğü (grain size) hesaplanamamıştır. Ancak filmler 400°C'de 1 saat tavlendiğinde pikler oluşmuştur ve bu pikler yardımıyla filmlerin hegzagonal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir [19].

R. B. Kale ve C. D. Lokhande'nin çalışmasında CdSe ince filmleri oda sıcaklığında Kimyasal Depolama Yöntemi ile elde edilmiştir. Cd^{2+} iyon kaynağı olarak kadmiyum asetat, Se^{2-} iyon kaynağı olarak da sodyum selenosülfat kullanılmıştır. Elde edilen filmlerin E_g 'leri 2.3 eV, elektriksel dirençleri ise $10^5 - 10^6$ Ω-cm mertebesinde olduğu belirlenmiştir. CdSe filmleri 400°C'de 4 saat tavlansmıştır. Tavlamanın optiksel, elektriksel ve yapısal özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Filmler tavlama işleminden sonra kararsız nanokristal kübik yapıdan kararlı hegzagonal yapıya dönüşmüştür. Kristal büyüklüğü 45 Å'dan 180 Å'a yükselmiştir. Tavlama işlemi sonunda filmlerin yasak enerji aralıkları ve elektriksel dirençleri azalmıştır. Filmlerin maksimum kalınlığı 0.22 µm 15 saatte elde edilmiştir. Daha uzun süre depolama yapıldığında filmde pul pul dökülmeler olmuştur [14].

P. P. Hankare ve arkadaşlarının çalışmasında CdSe ve HgSe (civa selenür) ince filmleri Kimyasal Depolama Yöntemi ile elde edilmiştir. Se^{-2} iyon kaynağı olarak sodyum selenosülfat (Na_2SeSO_3), Cd^{2+} iyon kaynağı olarak kadmiyum asetat, Hg^{2+} iyon kaynağı olarak da civa (II) nitrat çözeltisi kullanılmıştır. Başlangıç sıcaklığı $5^{\circ}C$ 'ye, karıştırma hızı 40 rpm'ye ayarlanmıştır. Daha sonra sıcaklık $20^{\circ}C$ 'ye yükseltilmiştir. Film depolama süresi birkaç saattir. Filmlerin optiksel, elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Büyüme hızı sıcaklığa bağlı olarak değişir ancak film oluşurken sıcaklığın değişmesi film özelliklerini değiştirebilir. Yapılan deneyde sıcaklık düşük olduğu için iyonların kinetik enerjileri de küçüktür. Hazırlanan çözeltide film oluşumu için yeterli iyon vardır ve yeterli sürede beklenilirse film oluşur. Sıcaklıktaki küçük artış film oluşumu için gerekli iyonların, iyon komplekslerinden ayrılmasını ve film oluşumu için hazır hale gelmesini kolaylaştırmıştır. Cam alt taban üzerine kaplanan CdSe filmleri zayıf pikler verirken SnO_2 (kalay oksit) kaplı cam alt taban üzerine kaplanan filmler daha keskin pikler vermiştir. Filmler hava ortamında $100^{\circ}C$ 'de 2 saat tavlansmıştır, böylece pikler daha keskin olmuştur ancak herhangi bir faz dönüşümü olmamıştır. CdSe filmleri için iki farklı E_g belirlenmiştir; 1.76 eV ve 2.18 eV. İkinci bant aralığı teorik olarak hesaplanmamıştır. Birinci bant aralığı ise valans bandının tepesinden iletkenlik bandının minimumuna yapılan geçişi göstermektedir. HgSe için E_g değerleri 0.81 eV ve 0.45 eV'tur. CdSe filmlerinin elektriksel direnci $6.0 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$, aktivasyon enerjisi 0.791 eV; HgSe filmlerinin elektriksel direnci $3.0 \Omega\text{-cm}$, aktivasyon enerjisi ise 0.110 eV olarak hesaplanmıştır. Filmlerin termoelektrik ölçümlerinden yararlanarak n-tipi yarıiletken oldukları söylenebilir [5].

M. E. Rincon ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, CdSe ince filmleri CdS filmi üzerine (CdS/CdSe) ve $250^{\circ}C$ 'de 1 saat hava ortamında tavlanan CdS filmi ($CdS_{250}/CdSe$) üzerine depolanmıştır. CdSe filmleri $80^{\circ}C$ 'de 1'er saat 3 kez daldırılarak elde edilmiştir. Tavlama sıcaklığının film kalınlığı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Cam üzerine kaplanan CdSe filmlerin kalınlığı tavlama sıcaklığından pek etkilenmemiştir. CdS/CdSe filminde $260^{\circ}C$ 'den sonra, ($CdS_{250}/CdSe$) filminde ise $320^{\circ}C$ 'den sonra kalınlık azalmıştır. ($CdS_{250}/CdSe$) filmi $280^{\circ}C$ 'de tavlandıktan sonra I-V (akım- gerilim) özellikleri incelenmiştir. CdSe filminin fotoduyarlılığı

sabit kalmıştır, CdS/CdSe filminin fotoduyarlılığı kararlı bir şekilde artmıştır, (CdS₂₅₀/CdSe) filminin fotoduyarlılığı ise 320°C’de maksimum olmuştur. Filmler 320°C’de tavlandığında; CdSe filminin E_g’si pek değişmezken CdS/CdSe ve (CdS₂₅₀/CdSe) filmlerinin E_g’leri azalmıştır. En büyük soğurma katsayısı (CdS₂₅₀/CdSe) filminindir [20].

K. R. Murali ve arkadaşlarının çalışmasında CdSe filmleri altın kaplı alt taban üzerine farklı çevrim süresince 100°C’de puls elektrodepolama yöntemi ile depolanmıştır. Cam alt tabanlar iyice temizlendikten sonra 10⁻⁵ Torr basınçta üzerine altın kaplanmıştır. Kaplama işlemi 2 dk sürmüştür ve kaplama kalınlığı 0.5 µm’dir. Yapılan bu kaplama, elektrodepolama sırasında katot olarak kullanılmıştır. Elde edilen filmlerin optiksel, elektriksel, yapısal özelliklerinin yanında lüminesans özellikleri de incelenmiştir. Bu özelliklerin çevrim süresi ile nasıl değiştiği gösterilmiştir. % 50 çevrim süresi için E_g = 1.70 eV, % 6 çevrim süresi için ise E_g =1.99 eV olarak hesaplanmıştır. Bunun nedeni çevrim süresi azaldığında taneciklerin küçülmesidir [1].

R. S. Mane ve arkadaşlarının çalışmasında Kadmiyum Sülfoselenür (CdSSe) ince filmleri kadmiyum tuzu, tiyourea, sodyum selenosülfat kullanılarak Kimyasal Depolama Yöntemi ile elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin optiksel, elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir. CdS filmleri kübik yapıda iken CdSe ve CdSSe filmleri hekzagonal yapıdadır. Optik soğurma spektrumlarından yararlanılarak CdS filmine Se eklendiğinde E_g’nin 2.5 eV’tan 1.8 eV’a azaldığı belirlenmiştir. CdS filminin elektriksel direnci hem CdSe filminin hem de CdSSe filminin elektriksel direncinden büyük olduğu bulunmuştur [18].

R. B. Kale ve C. D. Lokhande’nin çalışmasında CdSe filmleri Kimyasal Depolama Yöntemiyle oda sıcaklığında elde edilmiştir. Depolama çözeltisi için kadmiyum asetat (Cd(CH₃COO)₂), %25’lik amonyak ve özel olarak hazırlanmış sodyum selenosülfat (Na₂SeSO₃) kullanılmıştır. Depolama çözeltisi hazırlandıktan sonra içinde cam alt taban bulunan başka bir beher içine boşaltılır. Alt taban sıcaklığı 20°C’dir. Filmler ardışık daldırmalarla 3–25 saatte elde edilmiştir. Elde edilen

filmler oldukça düzgün, iyi yapışmış ve kırmızı-turuncu renktedir. Filmler farklı sıcaklıklarda 4 saat hava ortamında tavlansmıştır. Tavlama işleminin yapısal, elektriksel ve optik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. CdSe filmleri tavlama işleminden önce kararsız kübik yapıda iken tavlama işleminden sonra kararlı hekzagonal yapıya dönüşmüştür. Oda sıcaklığında elde edilen filmlerin E_g 'si 2.3 eV, elektriksel direnci ise $3.25 \times 10^5 \Omega\text{-cm}$ 'dir. Ancak tavlama işleminden sonra hem E_g hem de elektriksel direnç azalmıştır. 400°C deki tavlama sonrası $E_g = 1.7 \text{ eV}$, elektriksel direnç $= 1.17 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$ olmuştur. Tavlama yapılmadan önce elektriksel direncin bu kadar büyük olması; filmin doğal nanokristal yapısından, tanecik sınırlarındaki süreksizliklerden, yüzey durumlarının olmasından, film kalınlığının küçük olmasından kaynaklanabilir. Elektriksel direnç ölçümlerinde yüksek sıcaklık bölgesi (HR) ve düşük sıcaklık bölgesi (LR) olmak üzere iki farklı bölge elde edilmiştir. Her iki bölge içinde aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Tavlama işlemi yapıldıktan sonra filmlerin E_g 'sinin azalmasının nedeni tanecik büyüklüğünün artması, kusurların azalması ve film renginin kırmızı- turuncudan ya da koyu kahverengiden siyaha dönüşmesi olabilir [21].

CdSe ince filmleri $65 \pm 3^\circ\text{C}$ de Kimyasal Depolama Yöntemi ile elde edilmiştir. Alt taban olarak cam kullanılmıştır. Depolama çözeltisini hazırlamak için 0.02 M kadmiyum klorür (CdCl_2), 0.5 M potasyum hidroksit (KOH), 1.5 M amonyum hidroksit (NH_4NO_3) ve 0.2 M selenourea ($\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$) kullanılmıştır. Filmler $\text{Ar}+\text{Se}_2$ atmosferinde farklı sıcaklıklarda tavlansmıştır. Filmlerin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde tavlama sıcaklığı arttıkça hekzagonal yapıya dönüşüm olduğu gözlenmiştir. Depolandığında kübik yapıda olan CdSe filmi 267°C ve 330°C de tavlansığında kübik/hekzagonal, 429°C ve 506°C de tavlansığında ise hekzagonal yapıya dönüşmüştür. Tavlama sıcaklığı arttıkça E_g nin azaldığı gözlenmiştir [22].

CdSe filmleri kadmiyum sülfat oktahidrat ($\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), tartarik asit, potasyum hidroksit (KOH), amonyak ve sodyum selenosülfat kullanılarak elde edilmiştir. Depolama çözeltisinin bileşenlerinin, depolama sıcaklığının, çözelti pH'nın, karıştırma hızının ve kompleks reaktiflerin film oluşumu üzerindeki etkisi

incelenmiştir. Filmler kırmızı renkte ve iyi yapışmıştır. Alt taban olarak cam kullanılmıştır. Bu camlar önce kromik asit sonra alkol ile yıkandıktan sonra saf su ile yıkanmıştır. Depolama çözeltisi farklı pH değerlerinde, farklı sıcaklıklarda, farklı depolama zamanlarında depolanmıştır. pH=11.50–12.25 de en iyi filmler elde edilmiştir. Hazırlanan çözelti önce 278 °K de (buz banyosunda) bekletilmiştir, daha sonra sıcaklık 293°K ne kadar yükseltilmiştir. İlk anda film oluşumu gözlenmemiştir, ancak sıcaklık yükseltildikçe daha iyi filmler oluşmuştur. Düşük sıcaklıkta film oluşmamasının nedeni bütün metal iyonlarının kompleks bağ durumunda olmasıdır. Burada Cd⁺² iyon kaynağı olarak kadmiyum tartarat kompleksi, Se⁻² iyon kaynağı olarak da sodyum selenosülfat çözeltisi kullanılmıştır. Filmler 30 ar dakikalık süre ile daldırılarak toplam 180 dk da elde edilmiştir. Kalınlık-zaman grafiğine bakıldığında 180 dk nın üzerindeki depolamalarda kalınlık azalmıştır. Kalınlık-sıcaklık grafiğine bakıldığında ise 293°K nin üzerinde film kalınlığı azalmıştır. Çünkü yüksek sıcaklıklarda depolama çözeltisinde çökme olmuştur. Farklı karıştırma hızlarında filmler elde edilmiştir; 50 ± 2 rpm, 40 rmp, 65 rmp. En iyi filmler 50 ± 2 rpm de elde edilmiştir. Filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Filmlerin hekzagonal yapıda olduğu görülmüştür. Elektriksel direncinin 10⁶ Ω-cm mertebesinde ve E_g = 2.01 eV olarak hesaplanmıştır [23].

3. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada, CdSe ince filmleri Kimyasal Depolama Yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) , X-ışını enerji dağılımı (EDX) analizi ve taramalı elektron mikroskobu yöntemleri ile belirlenmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri Co-planer ve 4'lü prop yöntemi ile optiksel özellikleri ise UV-visible spektrofotometresi yardımıyla belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin fotoiletkenlik ölçümleri HeNe (Helyum neon) lazerinin bulunduğu özel olarak hazırlanmış bir deney düzeneğinde yapılmıştır.

Bu bölümde elde edilen verilerin daha iyi anlaşılabilmesi ve değerlendirilebilmesi için bazı temel bilgilerin yanında kullanılan yöntemler hakkında da bilgiler verilecektir.

3.1. YAPI ANALİZİ

3.1.1. X-İşinlarının Oluşması ve Özellikleri

1895 yılında Wilhelm Röntgen, metal levhaları yüksek enerjili katot ışınları ile bombardımana tutmuştur ve bir ışımaya ortaya çıktığını keşfetmiştir [24]. Bu nedenle bu ışımaya Röntgen ışınları ismi verilmiştir ancak X-ışını ismi de yaygın olarak kullanılmaktadır [25]. X-ışınları elektromanyetik spektrumun bir kısmını oluşturmakta ve dalga boyları yaklaşık 0.01 nm ile 10 nm arasında değişmektedir. X-ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri, Tablo 3.1'de gösterilmiştir. Bu ışıma, atomik elektronlar atom içinde başka enerji seviyelerine geçtiğinde veya elektronlar hızlandırıldığında (ya da yavaşlatıldığında) oluşur.

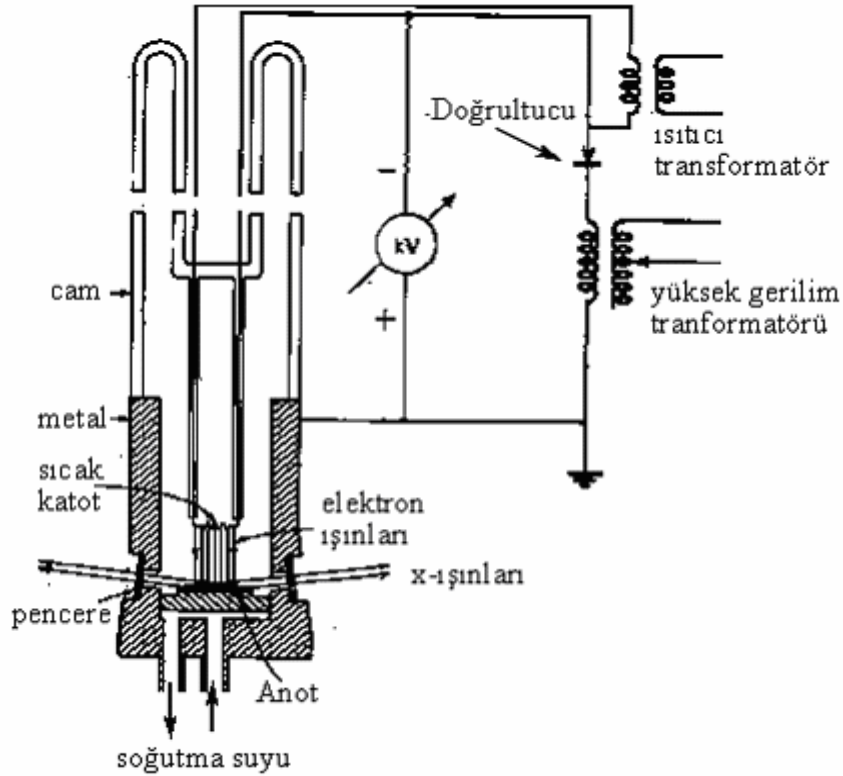
Çizelge 3.1. Elektromanyetik spektrumda X-ışınlarının yeri

Dalga boyu [\AA]	Tanım
7.700 – 4.000	Görünür bölge ışınları
4.000 – 2.000	Yakın UV bölgesi ışınları
2.000 – 100	Uzak UV bölgesi ışınları
100 – 0,02	X-ışınları
< 0,02	γ -ışınları

X-ışınları kırınımı ile yapılan incelemelerde, dalga boyu 0,2 \AA ile 2,5 \AA arasında değişen ışınlar kullanılmaktadır.

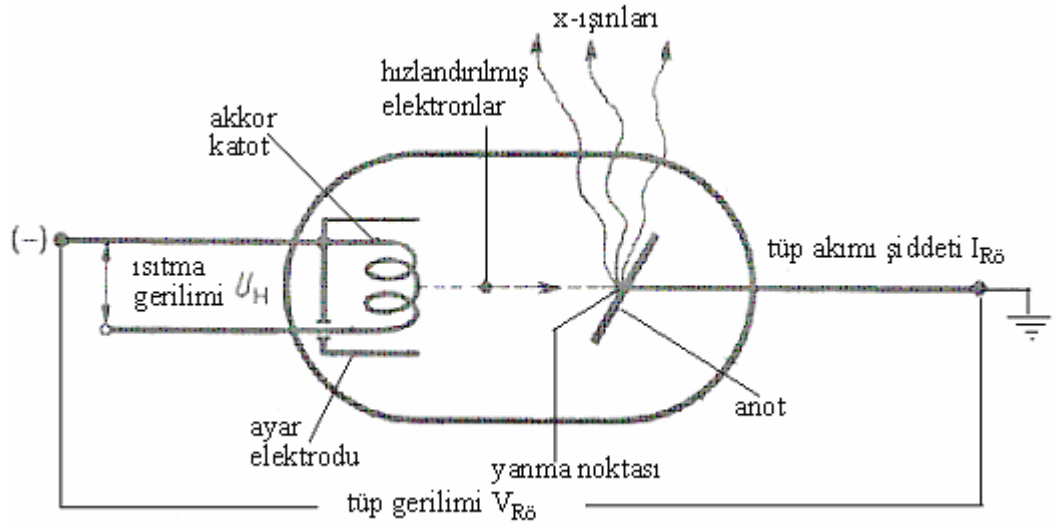
X-Işınlarının Üretimi

Bugün artık kristal yapı analizlerinde, yüksek vakumlu tüplerde akkor halindeki katotlarda üretilen X-ışınları kullanılmaktadır.



Şekil 3.1. Yüksek vakumlu bir X-ışını tüpünde akkor halindeki katottan kopan elektronlar, yüksek gerilimin etkisiyle hızlanır ve içten soğutulan anot metaline çarpar [25].

Şekil 3.1.'de (*Coolidge tüpü* tipinde) yüksek vakumlu X-ışını tüplerinin bir örneği görülmektedir. Elektron kaynağı olarak elektrikle 1500 °C ile 2300 °C'a kadar ısıtılabilen bir wolfram tel sargı kullanılmaktadır. Koparılan termik elektronlar, katot ve anot arasına uygulanan yüksek bir gerilim (yaklaşık 50.000 V) altında hızlandırılır ve yüksek bir enerji ile anot (antikatot) olarak bağlanan bir metal yüzeyine çarpar. Yüksek enerjili hızlandırılmış elektronların anot metali yüzeyinde frenlenmesi sırasında X-ışınları meydana gelir; üretilen ışınların dalga boyu ve şiddeti, uygulanan yüksek gerilimin değerine (beyaz spektrum) ve kullanılan anot metalinin cinsine (karakteristik ışınlar) bağlıdır.



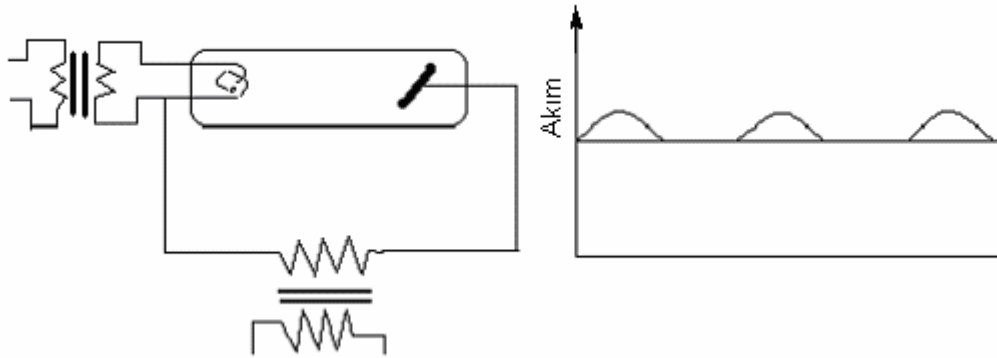
Şekil 3.2. Bir X-ışınları tüpünü şematik gösterimi [25].

Katottan kopan termik elektronların sayısı, uygulanan yüksek gerilimden bağımsız olarak, volfram sargı telinin ısınma derecesine bağlı olarak değiştirilebilir. Böylece meydana gelen X-ışınlarının şiddeti belirli sınırlar içinde değiştirilebilir.

Modern X-ışını tüpleri, Şekil 3.1.'de görüldüğünden daha karmaşıktır. X-ışınlarının üretim verimi çok düşüktür; yani kullanılan enerjinin yalnızca % 0,2'lik bir kısmı yararlanılabilir X-ışınlarına dönüşür. Enerjinin geriye kalan % 99,8'lik kısmı, anot üzerinde ısı enerjisine dönüşür ve anot metalinin deformasyon ve erimeye karşı korunması için soğutma ile bu ısı uzaklaştırılmalıdır. Bu nedenle X-ışını tüplerinin verimli bir şekilde kullanımında, anot metalinin bir soğutma suyu devresi ile etkili bir şekilde soğutulması esastır.

Olabildiğince yüksek şiddette bir ışın elde etmek için, hızlandırılmış elektronlar, (örneğin 1 mm x 10 mm boyutunda) küçük bir kare şeklinde anot üzerine odaklanır. Bu şekilde hareket edilerek, X-ışınları 6°-10°'lik bir açı ile alınır, tüpten ikisi nokta şeklinde 1 mm² boyutunda ve diğer ikisi de çizgi şeklinde (0,1 mm x 10 mm) *ışın lekeleri* elde edilir. Elektron ışınlarının daha da güçlü odaklanması ile, anot üzerinde daha dar bir ışın lekesi (0,1 mm x 10 mm) elde edilebilir. Böylece X-ışınları tütünün zorlanması daha da azaltılmış olur ve spektral hatların daha da incelenmesi ile (*ince odaklı tüpler*) yapı analizlerinin ayırma gücü de yükseltilmiş olur.

X-ışını tüpleri, ışın kaçağına karşı güvenli olmalıdır; yani ışın yalnızca öngörülen konumlardan dışarı çıkmalıdır. Modern X-ışını tüpleri, birbirine 90° açı yapacak şekilde düzenlenmiş dört ayrı pencereden dışarı çıkar. Vakum ortamından X-ışınlarının dışarı çıkabilmesi için, pencerelerin gaz girişine karşı korumalı olması sağlanmalıdır. Ayrıca pencerelerin ışınları soğurma gücü olabildiğince düşük olmalıdır. Bunun için pencerelerde tercihen berilyum kullanılır.



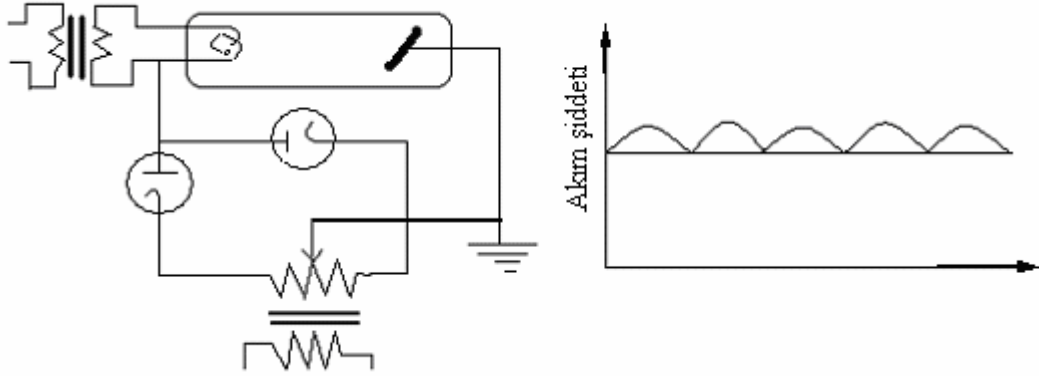
Şekil 3.3. Yarı dalgalarda, X-ışını cihazları elektriksel dalgaların yarısından yararlanır ve pulslar halinde ışın elde edilir [25].

X-ışını tüplerinin işletilmesi, burada üzerinde durulacak olan bazı elektrik ünitelerini gerekli kılar. Bunların farkı özellikle kullanılan yüksek gerilimin türünde yatar.

Şekil 3.3.'de X-ışını tüpünün doğrudan yüksek gerilim transformatörünün kutuplarına bağlandığı bir *yardalga cihazını* göstermektedir. Bu cihazlar oldukça

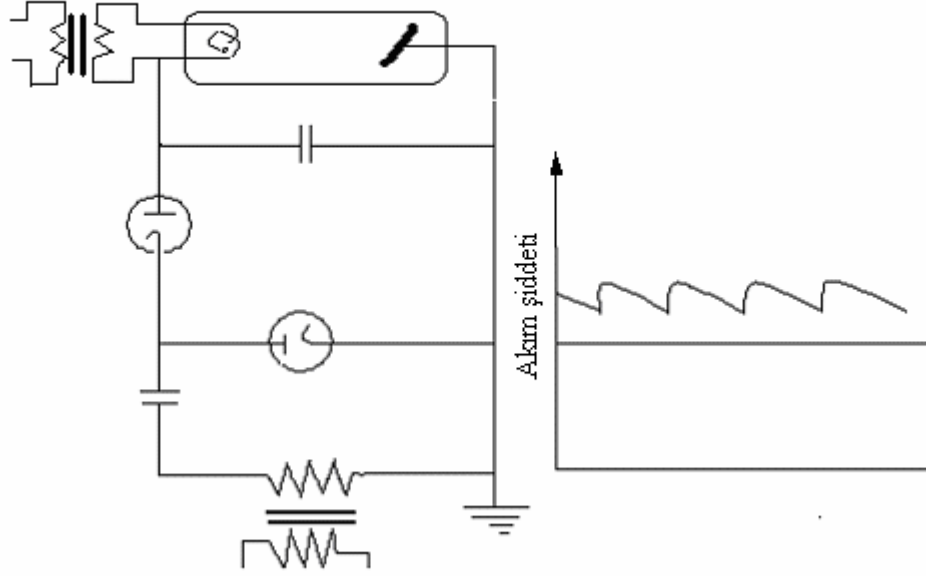
ucuzdur, ancak pulslar şeklinde ışın üretir; çünkü katot ardışık iki yarı dalgada eksi işaret alır.

Şekil 3.4.'de, ilkinin göre daha düzenli ışın üreten bir doğru akım cihazının çalışma prensibini şematik olarak göstermektedir. Bu türlü cihazlar film tekniği ile yapı tayinlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 3.4. Doğru akım X-ışını jeneratörlerinde enerjiden daha iyi yararlanılır ve düzgün ışın elde edilir [25].

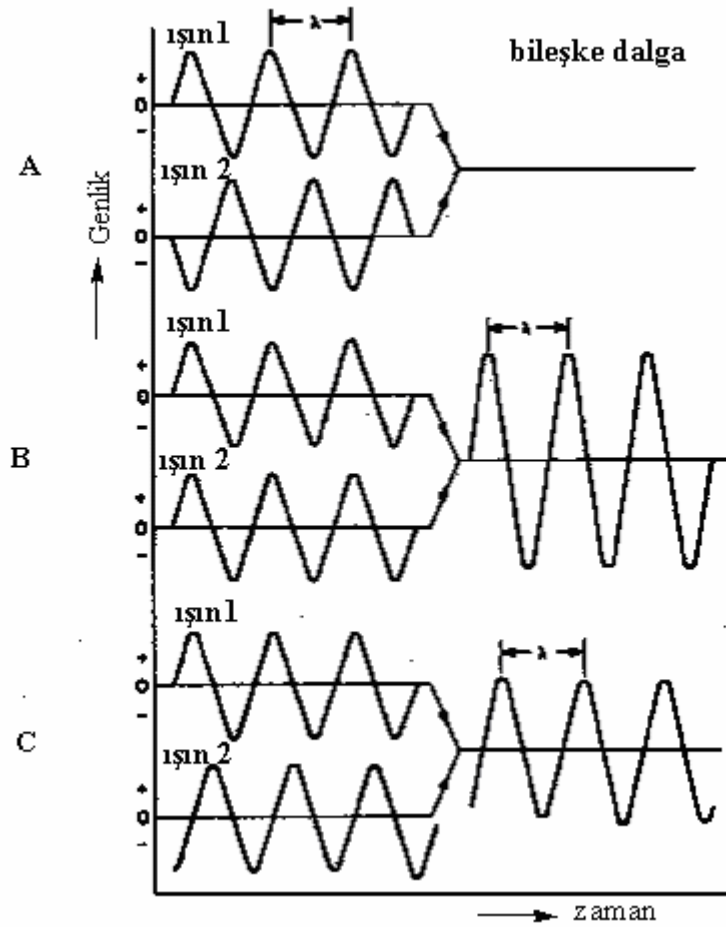
Yansımaların aynı anda değil de tek tek ardı ardına kaydedildiği tüm inceleme yöntemlerinde, X-ışını şiddetinin uzun zaman aralıklarında kararlı kalmasının sağlanması gerekir. Böyle bir cihazın çalışma prensibi, Şekil 3.5'de şematik olarak gösterilmiştir. Işın kararlılığında istenilen dereceye bağlı olarak, değişik kararlılaştırma yöntemlerine başvurulur. Modern cihazlar, şebeke gerilimindeki \pm % 10'luk bir oynamada dahi ışın verimindeki \pm % 0,1'lik tekrarlanabilirliği garanti edebilmektedir. Ancak bu türlü cihazlar kristal yapı analizlerinde kullanılabilir ve sayıcılı yöntemler için de bir ön koşuldur.



Şekil 3.5. Kararlılığı yüksek doğru akım X-ışını jeneratörleri, uzun bir zaman diliminde düzenli bir ışınım sağlar ve bu ışınlar sayıcılar için olmazsa olmaz koşuludur [25].

3.1.2. X-Işınlarnın Kırınımı

Kristal içinde düzenli bir yerleşime sahip atomların elektronları, X-ışını fotonları ile periyodik bir titreşime zorlanırsa, o takdirde her bir elektron bir ışın kaynağı haline gelir ve uyarıcı X-ışını fotonu ile aynı frekans ve dalga boyunda bir ışın yayımlamaya başlar. Titreşime geçen her bir elektrondan küresel bir dalga yayılmaya başlar; işte bu dalgalar çakışarak dalga girişimlerine yol açar; aynen su dalgaları örneğinden bilindiği gibi. Bazı yönlerde dalgalar birbirini güçlendirirken, diğer bazı yönlerde sönüme uğrarlar.



Şekil 3.6. 1 ve 2 numaralı ışın dalgalarının A) tam sönümlü B) tam destekleyici C) kısmen sönümlü hali [25].

Şekil 3.6.'da iki ayrı dalga görülmektedir. Her iki dalganın da aynı fazda olması nedeniyle, bunlar birbiri ile çakışınca birbirlerine eklenir ve bileşke dalganın şiddeti yükselir (*tam destekleyici girişim, faz farkı =0*); bu dalgaların arasındaki faz farkı π kadar ise *tam sönümlü girişim, faz farkı $0 - \pi$ kadarsa, kısmi sönümlü girişim* meydana gelir.

Dalgaların, bir kristal örgüsünde kırınımı halinde, destekleyici bir girişimin meydana gelebilmesi için, belirli geometrik koşulların sağlanması gerekir. Bu koşullar üç adet *Laue eşitliği* veya *Bragg yansıma koşulu* ile tanımlanır.

3.1.2.1. Laue Eşitlikleri

Şekil 3.7.'de, aralarındaki uzaklığın a kadar olduğu ve böylece de tek boyutlu bir örgünün olduğu, bir sıra örgü noktası gösterilmektedir. Birbirine paralel bir X-ışını demeti, bu örgü noktası sırasının üzerine α_0 açısı altında düşerse, böyle bir durumda destekleyici bir girişimin meydana gelebilmesi için, $AB' - A'B$ yol farkının dalga boyunun tam sayılı katlarına eşit olması gerekir.

$$AB' - A'B = h\lambda \quad (3.1)$$

Burada h bir tam sayıyı ve λ dalga boyunu temsil etmektedir. Bu doğru parçaları trigonometrik eşitlikler yardımı ile tanımlanabilirler:

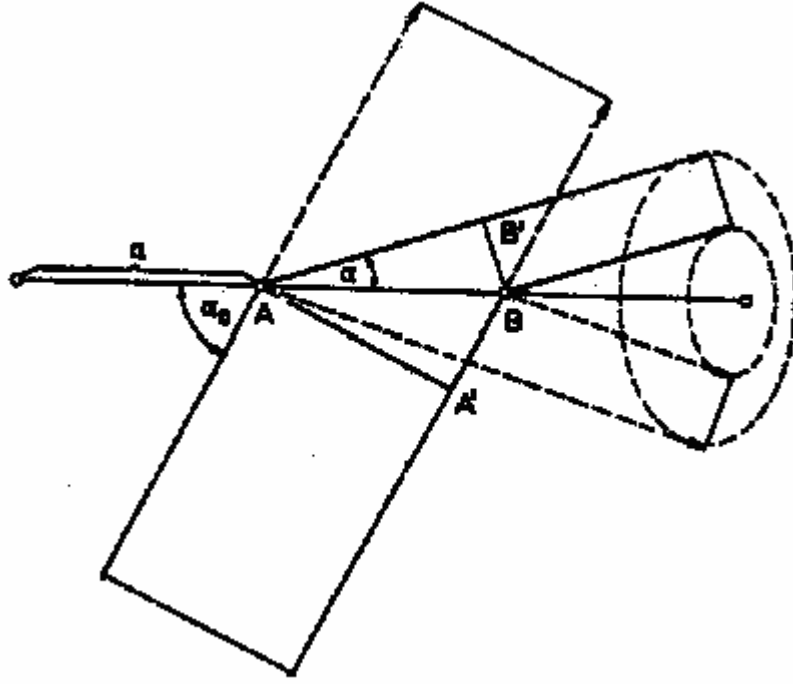
$$AB' = a \cos \alpha \quad (3.2a)$$

$$A'B = a \cos \alpha_0 \quad (3.2b)$$

Tek boyutlu bir örgü için yansıma koşulu Denklem (3.3) ile ifade edilebilir:

$$h\lambda = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) \quad (3.3)$$

Burada X-ışınları kırınımı olayının hacimsel bir problem olduğu unutulmamalıdır. Örgü noktasında kırınıma uğrayan X-ışınları, eksenine örgü doğrusu olan bir koni meydana getirir ve koninin tepe açısının yarısı da α kadardır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. X-ışınlarının kırınımı sırasında, ancak belirli geometrik koşulların sağlanması halinde girişim yapan dalgalar güçlenebilir. Bu koşullar Laue'nin üç koşulu ile tanımlanmıştır [25].

Dalgaların girişimi iki ve üç boyutlu uzaya genişletilir, noktalar arası mesafe iki boyutlu da b ve üç boyutluda da c kadar; diğer taraftan gelen ışınlarla kırınımına uğrayan ışınların örgü doğruları ile yaptıkları açılar β_0 ve β ya da γ_0 ve γ ile gösterilirse, iki yeni eşitlik daha eklenebilir:

$$k\lambda = b(\cos \beta - \cos \beta_0) \quad (3.4a)$$

$$l\lambda = c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) \quad (3.4b)$$

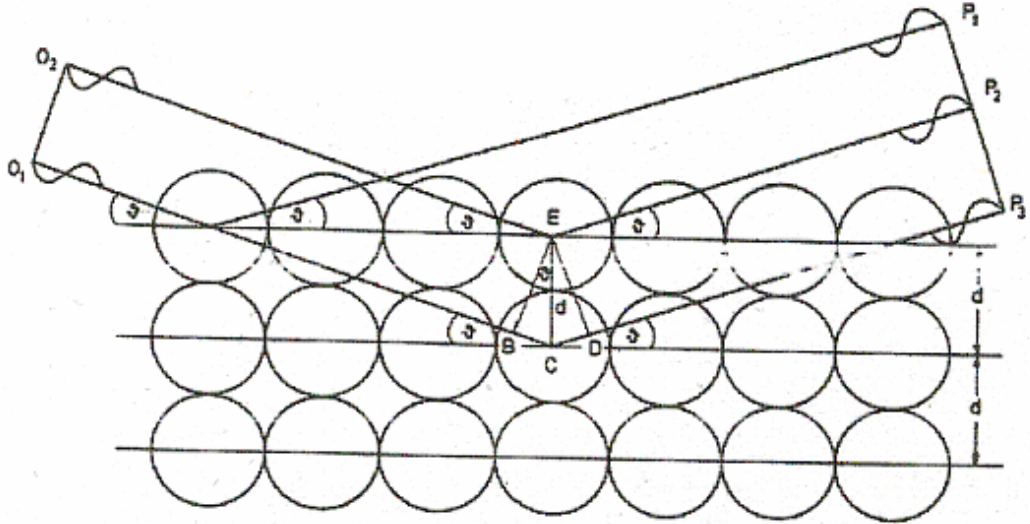
Burada k ve l de birer tam sayıdır.

Denklem (3.3) ve (3.4) Laue eşitlikleri olarak adlandırılırlar [15]. Üç boyutlu örgülerdeki kırınım girişimlerini elde etmek için, her üç Laue eşitliğinin de eş

zamanlı olarak sağlanması gerekir. Ancak bu koşulun sağlanması halinde her üç kırınım konileri destekleyici girişim yapabilirler.

3.1.2.2. Bragg Yansıma Koşulu

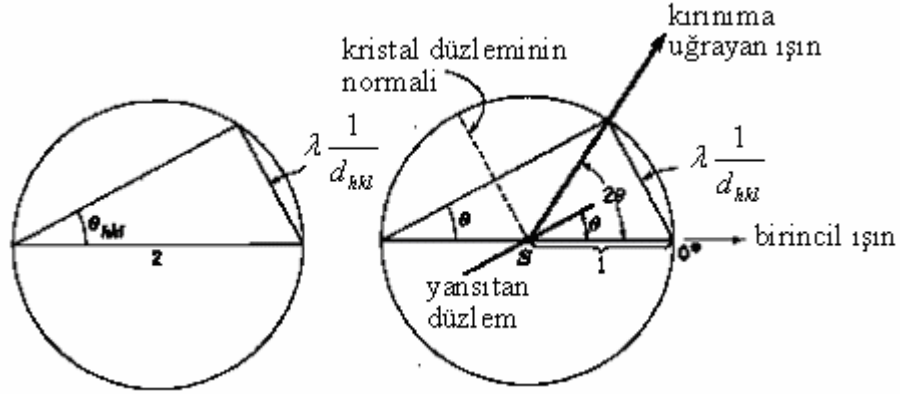
Bragg, kristallerin, az veya çok yoğun olarak atomlarla bezenmiş ve aralarındaki mesafenin (d) eşit ve sabit olduğu düzlemlerden meydana geldiğini farz etmiştir. X-ışınları kristal içindeki bir örgü düzlemi üzerine düşerse, meydana gelecek kırınım, bir yansıma olayı gibi düşünülebilir. Burada yansıma daha çok kırınımın yerine kullanılmaktadır. Ancak burada kastedilen yansıma, görünür bölge ışınları yansımasından oldukça farklıdır. X-ışınları tamamen soğuruluncaya kadar milyonlarca örgü düzleminde içeri sızar. Bu sırada her bir örgü düzleminde kısmen yansımaya uğrar. Böylece ışın dalgaları çakışır; ancak bu çakışma geometrik koşulların sağlandığı belirli yönlerde destekleyici girişimle sonuçlanırken, koşulların sağlanmadığı tüm diğer yönlerde sönmümlü bir girişimle sonuçlanır.



Şekil 3.8. Bir kristalin değişik düzlemleri tarafından yansıtılan X-ışınlarının, aynı fazda yayılabilmesi için, ışınlar arasındaki yol farkının (d), kullanılan X-ışını dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir [25].

Şekil 3.8.'de, kristalde, dairelerin örgü noktalarını (atomlar) temsil ettiği, üç ayrı atom konumu (örgü düzlemi) çizilmiştir. O_1 ve O_2 kaynaklarından gelen paralel X-ışınlarının fazları aynıdır ve kristal yüzeyi ile yaptıkları açı θ kadardır. Bunlar A

ve E noktalarında yansıtılırlar. O_1AP_1 ve O_2EP_2 mesafelerinin eşit olması nedeniyle, dalgalar P_1 ve P_2 noktalarına eşit fazlı olarak ulaşır ve aralarında destekleyici bir girişim yaparlar. Bir düzlem üzerindeki destekleyici girişimin, yasaları optik kurallarından bilinmektedir. Ancak X-ışınlarının yansımada daha alttaki örgü düzlemleri için bazı ek koşullar dikkate alınmalıdır.



Şekil 3.9. Brag eşitliğinin şematik gösterimi [25].

İkinci örgü düzlemindeki yansımada, O_1C ışını, CP_3 yönünde yansıtılmaktadır. EB doğru parçasının P_2P_3 doğru parçasına paralel olması nedeniyle, O_1CP_3 yolu O_2EP_2 yolundan Δ kadar daha uzundur. Δ yol farkı, BD ve BC doğru parçalarının birbirine eşit olması nedeniyle, BCD ya da $2BC$ kadardır.

$$D = BC + BD = 2BC \quad (3.5)$$

BC uzunluğu geometrik bağıntılar yardımı ile hesaplanabilir:

$$BC = d \sin \theta \quad (3.6)$$

İkinci ve birinci örgü düzleminde yansıtılan ışınlar arasındaki Δ yol farkı için

$$\Delta = 2BC = 2d \sin \theta \quad (3.7)$$

eşitliği yazılabilir.

Şekil 3.9.'dan da görülebileceği gibi, X-ışınları, ışınlar arasındaki Δ yol farkının, ışının dalga boyunun tam sayılı katlarına eşit olması halinde ancak aynı fazda yansıtılabilir. Böylece Bragg yansıma koşulu da ifade edilmiş olmaktadır:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.8)$$

Eğer Denklem (3.8)'deki koşul sağlanıyorsa, o zaman her bir n tam sayısı için yansıyan ışınlar arasında destekleyici bir girişim meydana gelir. X-ışınları dalga boyunun sabit olması halinde, θ yansıma açısının değeri yalnızca örgü düzlemleri arasındaki mesafeye (d) bağlıdır. *Yansıma açısının değerini, kristalin örgü düzeni belirler.*

Toz desenleri değerlendirilirken, dalga boyunun tamsayı katları ile çalışmak pek yarar sağlamamaktadır; bunun yerine n sayısı örgü düzlemlerinin indisleri içinde dikkate alınmalıdır. Bir (hkl) örgü düzleminde yansıtılan n -mertebesindeki bir X-ışını, gerçekte kristal içinde var olmayan bir $(nh \ nk \ nl)$ düzleminde yansıyan 1. mertebeden bir yansıma gibi düşünülür. Bu yüzden Bragg bağıntısı çoğu zaman

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.9)$$

şeklinde yazılır.

3.1.2.3. Kırınım Çalışmalarının Yürütülmesi

Kırınım araştırmalarından, kırınım açısı (θ), kullanılan ışının dalga boyuna, ölçülen maddenin yapısına ve kullanılan ölçüm tekniğine bağlı olarak değişen bir dizi yansımalar elde edilir.

Denklem (3.8) kullanılarak yansıma açısı θ yardımı ile düzlemler arası uzaklık d_{hkl} değerleri hesaplanır. Bunlardan da kristalin birim hücre büyüklüğü ve simetrisi ile kristallenme derecesinin kalitesi hakkında sonuçlar çıkarılabilir. Kırınım geometrisi yanında yansımaların şiddeti de dikkate alınır, belirli koşullar altında

atomların birim hücre içindeki konumları belirlenebilir ve böylece kristal yapı analizleri de tamamlanabilir.

X-ışınları kırınım ölçümlerinin ulaşabileceği sonuçların niteliği ve yapı analizi, yapılacak maddenin niteliğine, kullanılan ölçüm tekniğine ve ölçüm sonuçlarını değerlendirme tekniğine bağlıdır. Ölçülen maddenin kristalin toz halde veya tek kristal oluşuna bağlı olarak, ölçüm teknikleri iki gruba ayrılır.

Toz deseni (ölçüm) yönteminde, monokromatik X-ışını kullanılarak toz halindeki kristalin maddeler incelenir. Bu teknik için gerekli cihazlar oldukça basit ve yöntemin kullanım alanı da oldukça yaygındır; çünkü maddenin ince toz halinde hazırlanması oldukça kolaydır. Toz deseni ölçümleri, maddelerin ve madde karışımlarının tanısında, kristal sistemi ve hücre tipinin ve kristallenme derecesinin belirlenmesinde kullanılır. Çok nadir de olsa, bazen kristal yapı analizinde de kullanılabilir.

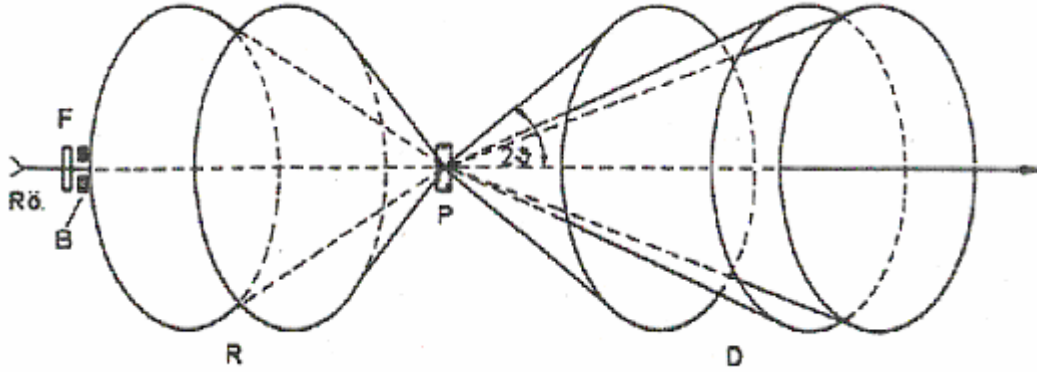
Tekkristal (kırınım) yönteminde, değişik yöntemler kullanılarak tekkristallerin yapıları belirlenir. Bu yöntem, uygun kalitede tekkristallerin elde edilmesindeki zorluk ile ölçme ve değerlendirme yöntemlerinin karmaşıklığı bakımından, toz deseni yöntemine göre çok daha karmaşıktır. Bu yüzden bu yöntem çok yönlü olarak kullanıma uygun değildir. Diğer taraftan verdiği sonuçların niteliği bakımından, bu yöntem toz deseni yöntemine göre çok daha üstündür.

3.1.2.4. Toz Deseni Ölçümleri

İyi kristallenmiş toz halindeki bir madde üzerine monokromatik X-ışınları düşürülürse, Bragg koşulunu sağlayan tüm örgü düzlemlerinde X-ışınları kırınıma uğrar:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.8)$$

Kırınımına uğrayan ışınlar yarı tepe açısı 2θ olan koniler oluşturur. Şekil 3.10.'da toz deseni ölçümünün ilkeleri vurgulanmaktadır:



Şekil 3.10. Monokromatik X-ışınları kristalin bir tozda kırınımına uğrarsa, yarı tepe açısı 2θ olan bir kırınım konisi oluşur [25].

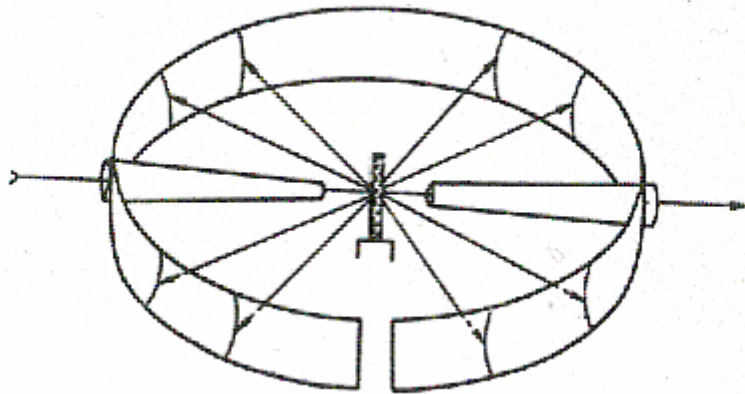
Bir X-ışınları tüpünden çıkan karakteristik ışınlar bir *süzgeçten* (F) geçtikten sonra bir *paralleleştirici sistemden* (B) geçer ve toz halindeki örnek maddesi (P) üzerine paralel bir ışın demeti şeklinde düşer. Kırınım konileri hem geçen (D, transmisyon) hem de geri yansıyan (R) bölgede meydana gelir. Toz halindeki örnek maddeleri, cam bir kapilere doldurulmuş ince bir çubuk veya baskılanmış plaka veya düzgün yüzeyli bir parça halinde ölçülebilir. Monokromatik ışınların örnek yüzeyine ulaşması ile meydana gelen *girişim konileri* bir film veya sayıcı yardımı ile kaydedilebilir. Genellikle koninin tamamı yerine yalnızca bir kısmı kaydedilir.

Eşit şekilde kararmış girişim halkalarının meydana gelebilmesi için, her konumda, girişim yapabilen yeterli sayıda taneciğin bulunması ile olanaklıdır ki, bu da yalnızca ince tanecikli toz örneklerinin bulunması halinde mümkündür. Girişim yapabilen tanecik sayısı yeterli değilse, o zaman girişim halkaları tek tek noktalardan meydana gelir. Eğer yeteri kadar ince tanecikli toz örneği mevcut değilse, böyle bir durumda film üzerindeki girişim halkasının dolu elde edilebilmesi için, örnek maddesini içeren kapiler çubuğun ölçüm sırasında döndürülmesi gerekir.

Toz desenlerini kaydetmek için bir dizi ölçüm tekniği geliştirilmiştir. Bunların arasındaki fark, hem örnek maddesinin düzeni hem de girişim halkalarının kaydı şeklinden kaynaklanır.

Debye-Scherer Yöntemi:

Bu yöntemin, Hull-Debye-Scherer Yöntemi olarak adlandırılmasının nedeni, Almanya'da Debye ve Scherer ile Amerika'da Hull'un eş zamanlı olarak bu yöntemi geliştirmiş olmalarıdır. Yöntem çok yönlü olarak kullanılabilir nitelikte olup, bugün hala toz desenlerinin ölçümünde en kullanışlı olanıdır. Yöntemin ilkeleri Şekil 3.11.'de gösterilmiştir. Çubuk şeklindeki örnek maddesi, iç cidarına film yerleştirilmiş silindirik bir kameranın ortasında silindir ekseninde bulunur. Bir *paralleleştirci* içinden çıkan monokromatik paralel ışın demeti örnek maddesi üzerine düşer ve *kristalitler* üzerinde kırınımına uğrar. Kırınım konilerinin yalnızca ekvator bölgesindeki dar bir bölgesi kaydedilir ve film üzerinde farklı yarıçaplara sahip halkalar meydana getirilir. Debye-Scherer yönteminin en önemli avantajı, miligram düzeyinde az maddeyi ve çok basit araç-gereci gerektirmesidir.



Şekil 3.11. Debye- Scherer yönteminde kırınım konilerinin az bir kısmı silindir şeklindeki fotoğraf filmi üzerine kaydedilir [25].

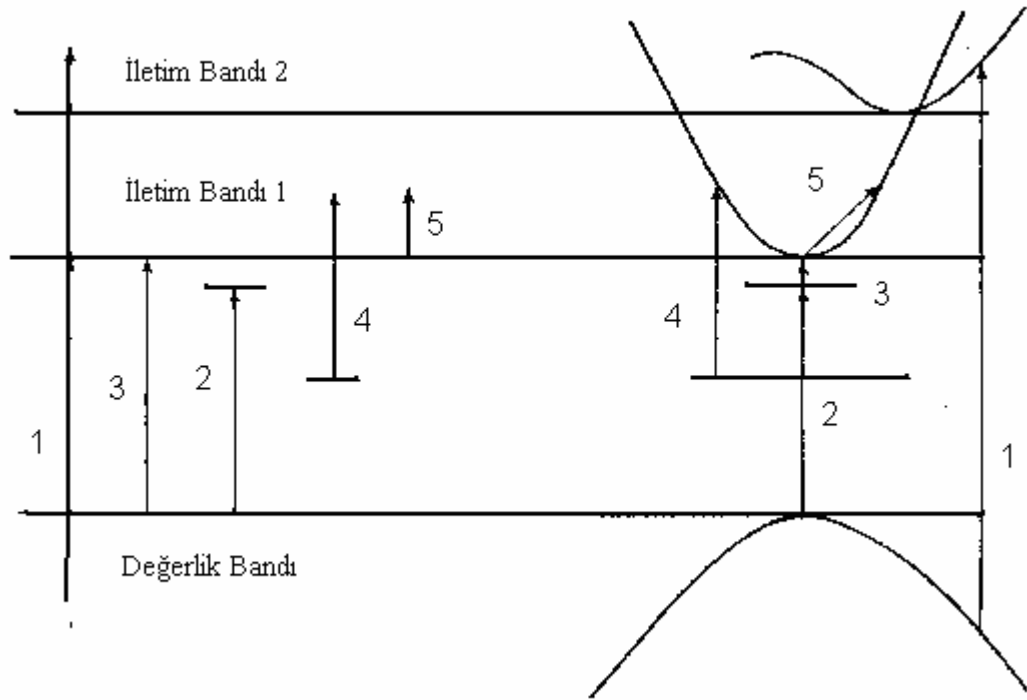
3.2. OPTİK ÖZELLİKLER

3.2.1. Soğurma İşlemi

Katılardaki soğurma işlemini tam olarak anlatabilmek için 6 ana başlıkta toplamak gerekir [26]. Bu 6 olay geçiş enerjisini azaltır. Bu maddeler şu şekilde açıklanabilir;

- (1) Valans bandındaki bir elektronun iletkenlik bandının yüksek enerjili bir seviyesine uyarılması.
- (2) Valans bandının maksimumundan iletkenlik bandının minimumuna bir elektronu uyararak için yasak enerji değeri kadar enerji gereklidir. Eğer geçişler doğrudan geçiş ise bu durumda sadece foton enerjisi gereklidir. Ancak geçişler dolaylı geçiş ise bu durumda fonon enerjisi de gereklidir.
- (3) Eğer serbest elektron-deşik çifti oluşturacak kadar enerji yoksa bu durumda bağlı elektron-deşik çifti oluşur. Bağlı elektron- deşik çiftine eksiton denir. Eksitonlar hiçbir net yüke sahip olmadan kristal boyunca enerji taşırlar. Eksitonu oluşturan elektron ve deşik termal yolla serbest elektron ve deşiğe dönüşebilir. Ya da foton yayınlamaya yeniden birleşebilirler.
- (4) Eğer kristalde kusurlar varsa bunlar yasak enerji aralığına yerleşmiş enerji seviyeleri oluşturur. Bu enerji seviyelerindeki elektronlar yasak enerji değerinden daha küçük enerjilerde bile iletkenlik bandına geçebilirler. Valans bandındaki elektronlar bu kusur seviyelerine uyarılabilirler. Her iki olay da optiksel soğurmaya katkıda bulunur. Foton enerjisi kusur seviyesinden iletkenlik bandına geçmek için gerekli olan enerjiden ya da valans bandından kusur seviyesine geçmek için gerekli olan enerjiden küçük olduğu zaman soğurma işlemi biter.
- (5) Serbest yükler foton soğurursa daha yüksek enerjili seviyelere uyarılırlar. Bu işlem geniş bir foton enerjisi aralığında gerçekleşir. Bu uyarılma işlemi sırasında hem enerji hem de \mathbf{k} (dalga vektörü) değişeceği için hem foton hem de fonon soğurulmalıdır. Ayrıca plazma rezonans soğurması da gerçekleşebilir. Bir çeşit elektron gazı gibi davranan serbest yüklerden dolayı oluşan optiksel soğurma plazma rezonans soğurması olarak bilinir.

(1) Soğurma olayını anlatabilmek için gerekli olan 6. madde Reststrahlen soğurmasıdır. Ancak bu olay elektronik soğurma içermediği için üzerinde durulmayacaktır. Şekil 3.12 de anlatılan bu çeşitli elektronik soğurma işlemlerini hem bant diyagramında hem de enerji- k diyagramında göstermektedir. Burada bant diyagramı optiksel geçiş sırasında sadece enerjideki değişimi gösterirken E- k diyagramı hem enerjideki değişimi hem de k daki değişimi göstermektedir. Optik soğurma işlemini tam olarak anlatabilmek için 2–5. maddeleri biraz daha ayrıntılı ele alınacaktır.



Şekil 3.12. Flat band ve E(k)-k Çizimi İçin Değişik Optik Geçişlerin Karakteristiği [26].

3.2.2. Bantlar Arasındaki Geçişler

Şekil 3.12'de 2 numaralı geçiş, temel soğurma kenarlarından kaynaklanmaktadır.

Metallerin yüksek yansıtma özelliğine sahip olmalarının sebebi serbest yüklerin soğurulmasıdır. Yarıiletkenin yasak enerji bant aralığı UV (ultraviyole) den IR ye (infrared) taşınırken materyalin rengi de ya bütün görünen spektruma ya da geçilen daha uzun dalga boylu bölgenin oranına bağlı olarak sarıya, turuncuya, kırmızıya ya da siyaha dönüşür.

Yasak enerji bant aralığı soğurma işlemlerinde sadece yüksek enerjili fotonlar soğrulduğu için belirli renklerin gözlenmesi saf yarıiletkenler için mümkün değildir.

Şekil 3.12’de görülen 2 numaralı geçiş banttan banda geçiştir. Bu geçiş sadece foton içerir ve ‘doğrudan geçiş’ olarak isimlendirilir. Bu tür optiksel soğurma işleminde enerji korunumunu

$$\hbar\omega_{pt} = E_g + \hbar^2 k_o^2 / 2m_r^* \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilir. $\hbar\omega_{pt}$ foton enerjisi, E_g yasak enerji bant aralığı, k_o optiksel geçişin yapıldığı \mathbf{k} değeri, m_r^* indirgenmiş küttedir. İndirgenmiş kütle şu şekilde

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (3.11)$$

yazılabilir. Momentum korunumu ise \mathbf{k} dalga vektörünün korunumuna karşılık gelir. Foton momentumu (Δk), $\omega r / c$ ($\hbar \Delta k = \hbar r \nu / c$) şeklindedir ve sıfır kabul edilebilecek kadar küçüktür. $\Delta k = K_{pt} \cong 0$ olarak kabul edilir. K_{pt} foton dalga vektörüdür. c/r ışığın madde içindeki hızıdır, r ise yansıma katsayısıdır. Δk ile k_{max} nicelikleri Brillouin bölgesinin kıyısında karşılaştırılırsa

$$\frac{\Delta k}{k_{mak}} = \frac{2r\pi\nu/c}{\pi/a} = \frac{2raE_g}{hc} \quad (3.12)$$

ifadesi elde edilir. Sayısal değerler verilirse; $r = 4$, $a = 2$ ve $E_g = 2$ eV için bu oran 1/500 civarındadır. Böylece Δk foton momentumu ihmal edilebilir. E-k diyagramında doğrudan geçişler valans bandından iletkenlik bandına bir dik çizgi çizilerek gösterilir. Şekil 3.12’de gösterilen 2 nolu geçiş $k_o = 0$ da minimum enerjili geçiştir. Eğer geçiş olasılığı kuantum teorisi ile hesaplanırsa; karakteristik bağıllık $\alpha \propto (\hbar\omega_{pt} - E_g)^{1/2}$ olarak bulunur. Doğrudan geçişler birinci sıradaki işlemlerdir ve bu nedenle soğurma katsayısının büyük değerlerine karşılık gelir. Foton enerjisi

yasak enerji bant aralığından daha büyük olduğunda soğurma katsayısı hızlı bir şekilde artar, 10^5 - 10^6 cm^{-1} aralığındadır.

$\alpha \propto (\hbar\omega_{pt} - E_g)^{1/2}$ ifadesi E_g 'den biraz büyük olan enerji değerlerini içine alan küçük bir bölgeyi ifade eder. Ancak E_g 'den çok büyük olan enerji değerlerinde soğurma katsayısı durum yoğunluğundaki değişim ve yüksek enerjilerde üst üste binmiş olan bantlardan kaynaklanan değişimler ihmal edilirse, sabit bir değere ulaşır.

Eğer valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu \mathbf{k} uzayının farklı noktalarında ise bu durumda geçiş sırasında hem enerji değişimi hem de dalga vektörü değişimi olacaktır. Dolaylı geçişlerde enerji korunumu

$$\Delta E = \hbar\omega_{pt} \pm \hbar\omega_{pn} \quad (3.13)$$

şeklinde ifade edilir. $\hbar\omega_{pt}$ foton enerjisi, $\hbar\omega_{pn}$ fonon enerjisidir. Eğer aradaki işaret (+) ise soğrulan fononu, (-) ise yayınlanan fononu ifade eder. Fonon soğrulması ya da yayınlanması foton soğrulma ile eş zamanlıdır. Dolaylı geçişlerde momentum korunumu ise

$$\Delta k = K_{pt} \pm K_{pn} \cong K_{pn} \quad (3.14)$$

şeklinde ifade edilir. K_{pn} soğrulan ya da yayınlanan fonon dalga vektörüdür. Dolaylı geçişler için geçiş olasılığı kuantum teorisi kullanılarak ifade edilirse

$$\alpha \propto \left[\frac{\hbar\omega_{pt} + \hbar\omega_{pn} - E_g}{\exp(\hbar\omega_{pn} / kT) - 1} + \frac{(\hbar\omega_{pt} - \hbar\omega_{pn} - E_g)^2 \exp(\hbar\omega_{pn} / kT)}{\exp(\hbar\omega_{pn} / kT) - 1} \right] \quad (3.15)$$

elde edilir. Burada 1. terim foton ile fononun birlikte soğrulmasını, 2. terim ise foton soğrulmasıyla fonon yayınlanmasını göstermektedir.

Dolaylı geçişler için $\alpha^{1/2} - \hbar\omega_{pt}$ grafiği çizilirse, enerji eksenini kesen iki farklı nokta elde edilir. Bu noktalar $\hbar\omega_1$ ve $\hbar\omega_2$ 'dir. Dolaylı bant aralığı $E_g = (\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2)$ ile fonon enerjisi ise $\hbar\omega_{pn} = (\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1)$ ile ifade edilir.

Dolaylı geçişler ikinci sıradaki işlemlerdir bundan dolayı doğrudan geçişlerdeki soğurma katsayılarından daha küçük soğurma katsayılarına sahiptirler. Dolaylı optik soğurma grafiklerinden ve fonon dağılım eğrisi yardımıyla Brillouin bölgesindeki iletkenlik bandının minimumunu belirlemek mümkündür. $\hbar\omega_{pn}$ ve dağılım eğrisi yardımıyla K_{pn} belirlenebilir.

Eğer serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerjili durumlarını doldurursa, optik soğurma kenarı yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olur. Böylesi bir olay safsızlık yoğunluğu çok fazla olursa meydana gelir. Bir yarıiletkenin dejenere olması fermi enerji seviyesinin bant içinde yer alması demektir. Bundan dolayı bant içi durumların doldurulması Boltzmann kuyruğu ile değil tamamen Fermi fonksiyonu ile tanımlanmalıdır. İletkenlik bandının bu doldurulmuş hali serbest elektron modeline yaklaşır. Fermi enerji seviyesi

$$E_F = (\hbar^2 / 2m)(3\pi^2 n)^{2/3} \quad (3.16)$$

denklemleri yardımıyla belirlenir.

Böylesi durumlarda çok küçük foton enerjisi bile elektronları valans bandından iletkenlik bandına geçirmek için yeterlidir. Bu geçişler dolaylı geçişlerdir.

$(E_F - E_c)$ serbest elektron yoğunluğu ile değiştiği için serbest elektron yoğunluğu değiştikçe materyalin soğurma kenarı da kayar. Bu durumda doğrudan geçişler valans bandının daha derin seviyelerinden olurken dolaylı geçişler valans bandının tepesinden olmalıdır [26].

3.2.3. Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

3.2.3.1. Soğurma Katsayısının Hesaplanması

Tek renkli ışık demetinin soğurucu özelliğe sahip örnek üzerine düşürüldüğünü düşünelim ve gelen ışığın bir kısmının ilk yüzeyden ve diğer bir kısmının da ışığın örnekten ayrıldığı yüzeyden yansıdığı gerçeğini ihmal edelim [27]. Böylece gelen ışığın şiddeti I_0 ve ortamdan 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.

$$-\Delta I = I_T - I_0 = I_0 \alpha \Delta x \quad (3.17)$$

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.

$$\Delta I = -I_0 \alpha \Delta x \quad (3.18)$$

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I_0 \Delta x} \quad (3.19)$$

elde edilecektir. Burada α soğurucu materyalin her birim kalınlıktan kaynaklanan azalma oranını veya soğuruculuğunu göstermektedir. Katmanları dx gibi çok küçük

kalınlıklara indirgersek, ışık her katmanı geçerken soğurulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan $\frac{dI}{I_0}$ oranı böylece;

$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha dx \quad (3.20)$$

şekline gelecektir.

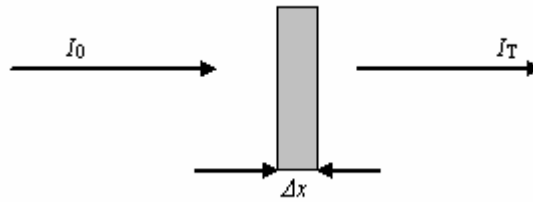
Toplam x kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade, $x=0$ da I_0 ve $x = x$ te I_T olmak üzere integral alınır;

$$\int_0^x \frac{dI}{I_0} = -\alpha \int_0^x dx \quad (3.21)$$

$$\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\alpha x \quad (3.22)$$

$$I_T = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.23)$$

Elde edilen bu eksponansiyel soğurma yasasıdır ve Lambert tarafından geliştirilmiştir.



Şekil 3.13. İnce bir tabakadaki soğurma [27].

Buradan gördüğümüz gibi soğurma için Beer- Lambert yasası;

$$\alpha = \frac{I}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} \quad (3.24)$$

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

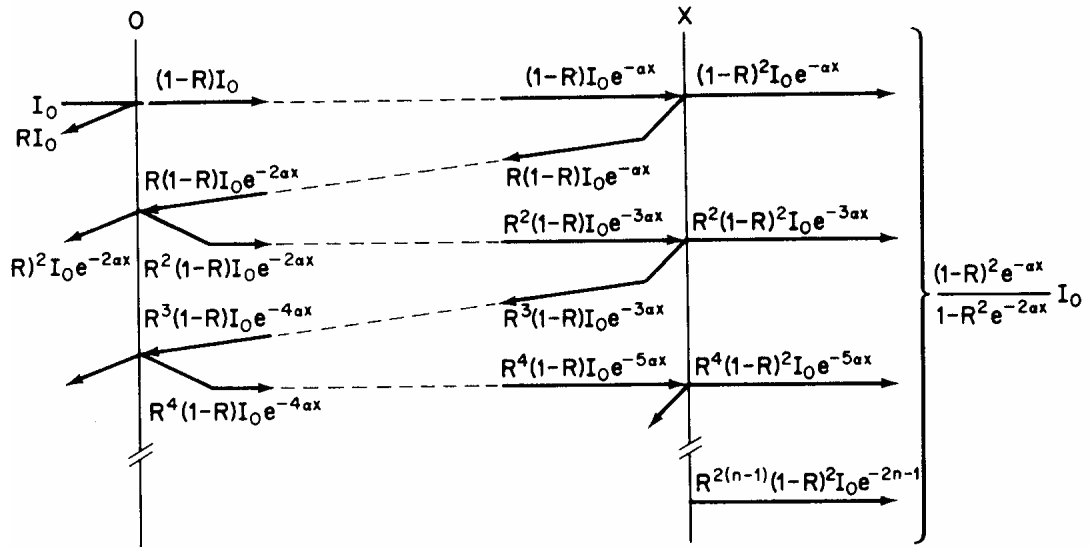
Yansımaya (R);

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (3.25)$$

şeklinde verilebilir. n ve k kırılma indisinin gerçekte ve sanal kısımlarıdır. Görünür bölgede k , n 'den çok küçük olduğundan Denklem (3.25);

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (3.26)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Toplam geçirgenliği CdS ince filmde bulmak için şekilde gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz.



Şekil 3.14. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi [27].

Girişim ihmal edildiği zaman d kalınlığındaki bir ince filme I_0 şiddetinde tek renkli ışık düşürülürse film içine giren ışık miktarı I ;

$$I = (I - R)I_0 \quad (3.27)$$

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise;

$$I = I_0(I - R)e^{-ad} \quad (3.28)$$

dır. Filmden geçen ışık miktarı;

$$I = I_0(I - R)^2 e^{-ad} \quad (3.29)$$

dır. Bu şekilde iç yansımalar devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir;

$$I = R^{2n} (I - R)^2 I_0 e^{-(2n+1)ad} \quad (3.30)$$

terimi kadar arttığı görülür. Bu artış göz önüne alınırsa filmin toplam ışık geçirgenliğinin;

$$I = (I - R)^2 I_0 e^{-ad} \left(\sum_r R^{2n} e^{-2nad} \right) \quad (3.31)$$

olduğu görülür. Bu geometrik bir seridir. Böylece toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı şeklinde tanımlanır.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.32)$$

Bu iç yansımalar şekilde gösterildiği şekilde devam ettirilirse toplam geçirgenlik;

$$T = \frac{(1 - R)^2 I_0 e^{-ad}}{1 - R^2 e^{-2ad}} \quad (3.33)$$

şekline indirgenir. Soğurma birçok kaynakta optik yoğunluk olarak alınıyor bu değişik yoğunluk tanımlarından kaynaklanmaktadır. Optik yoğunluk;

$$\text{Optik Yoğunluk} = OY = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.34)$$

şeklinde tanımlanır. Bu, geçirgenlik cinsinden yazılırsa;

$$T = 10^{(-OY)} \quad (3.35)$$

elde edilir ve Denklem (3.26) kullanılarak;

$$IR^2 e^{-2\alpha d} + (I - R)^2 e^{-\alpha d} - T = 0 \quad (3.36)$$

elde edilir. Burada $e^{-\alpha d} = y$ ve $e^{-2\alpha d} = y^2$ yaklaşımı kullanılarak;

$$TR^2 y^2 + (I - R)^2 y - T = 0 \quad (3.37)$$

ve son olarak α ;

$$y = \frac{-(I - R)^2 + \sqrt{(I - R)^4 + 4R^2 T^2}}{2TR^2} \quad (3.38)$$

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{(I - R)^2 + \sqrt{(I - R)^4 + 4R^2 T^2}}{2TR^2} \right]$$

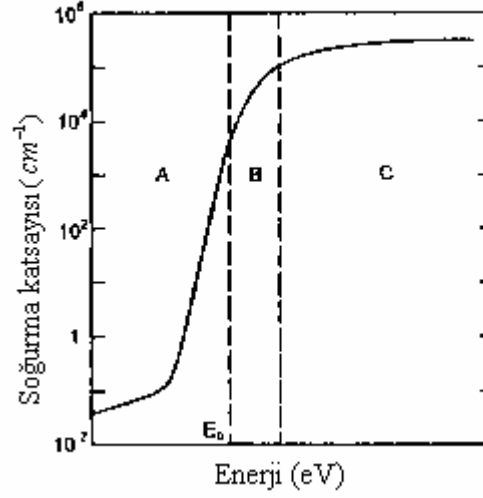
elde edilir. Böylece optik yoğunluk yardımıyla geçirgenlik belirlenebilir. Denklem (3.38) yardımıyla soğurma katsayısı hesaplanabilir ve optik karakterizasyonda kullanılabilir.

3.2.3.2. Yasak Enerji Aralığının Bulunması

Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerjiye göre değişimi Şekil 3.15'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 [27]. 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 banttın banda geçişlerin oluşturduğu bölge olup fotoiletkenlik yöntemiyle bile tamamı ölçülemeyen $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bölgesidir.

Davis ve Mott [27] 1970 deki çalışmalarında soğurma katsayısını çıkarmak için iki varsayım yaptılar:

- 1) Türetmenin yapıldığı foton enerjileri aralığında elektron geçiş matrisleri sabittir.
- 2) k dalga vektörü korunumu yada geçiş kuralı burada geçerli değildir.
Amorf yarıiletkenlerde k'da ki belirsizliğin değeri, k'ya yaklaşır.



Şekil 3.15. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi [27].

Bu yaklaşımlarla ω frekansındaki iletkenlik;

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \Omega \hbar^2}{m^2 \omega} \int N_i(E) N_f(E + \hbar\omega) |D|^2 dE \quad (3.39)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $N_i(E)$, başlangıç enerji durumları sayısı, $N_f(E)$, $N_i(E)$ 'ye $\hbar\omega$ kadar enerji uzaklığındaki elektron enerji durumlarının sayısı; D , geçiş matrisi; Ω , örneğin hacmi; \hbar , Planck sabiti; m , elektron kütesidir. Buna karşılık gelen soğurma katsayısı;

$$\alpha = \frac{4n}{n_0} \sigma(\omega) \quad (3.40)$$

dır. n_0 , kırılma indisini, c ışık hızını göstermektedir. D matrisi banttan banda geçişin matrisi olduğundan;

$$D = n \left(\frac{a}{n} \right)^{1/2} \quad (3.41)$$

dir. Burada a ortalama bağ uzaklığıdır. Bu tanımlarla (3.39) eşitliğinden soğurma katsayısı;

$$\alpha(\omega) = \frac{8\pi^4 e^2 \hbar a}{n_0 c m} \int \frac{N_i(E) N_f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} dE \quad (3.42)$$

şeklinde yazılabilir. İntegrasyon birbirinden $\hbar\omega$ enerjisi kadar farklı enerjideki iletkenlik ve değerlik bandı elektron enerji durumlarını kapsayacak sınırlarda alınmaktadır. $N_i(E)$ ile gösterilen başlangıç elektron enerji durumları değerlik bandının üst kısmındakiler; $N_f(E)$ nin ise iletkenlik bandının alt kısmındakiler olduğu hatırlanır, bunların bir C sabiti ve E_A ile E_B örneğe özgü iki enerji değeri olmak üzere;

$$N_i(E) = N_v(E) = C_1(E_B - E)^P, N_f(E) = N_c(E) = C_2(E - E_A)^S \quad (3.43)$$

şeklinde yazılabildiğini varsayılırsa ve $y = \frac{E_A - \hbar\omega - E}{E_A - \hbar\omega - E_B}$ değişken değişimi yapılırsa Denklem (3.42);

$$\alpha(\omega) = Sabit \left\{ \int_0^1 (1-y)^P y^S dy \right\} \frac{(\hbar\omega - E_0)^{P+S+1}}{\hbar\omega} \quad (3.44)$$

şeklini alır. Burada $E_0 = E_A - E_B$ dir. Parantez içindeki integral, Γ gama fonksiyonunu göstermek üzere;

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{(S+1)} \Gamma_{(P+1)}}{\Gamma_{(S+P+2)}} \quad (3.45)$$

dir. Değerlik bandının üst kısmıyla iletkenlik bandının alt kısmındaki elektron enerji durumları parabolik ise ($s = p = 1/2$) soğurma katsayısı integrali;

$$\alpha(\omega) = \frac{Sabit(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega} \quad (3.46)$$

halini alır. Amorf malzemelerin birçoğu eksponansiyel soğurma kuyukları dışında olan bölgede bu kurala uyar. Buradan soğurma katsayısının enerji ile çarpımının karekökü, enerjiye göre çizildiğinde kesim noktası E_0 enerjisini verir. Bu optik yasak enerji aralığıdır [28].

3.2.3.3. Film Kalınlığının Belirlenmesi

Bir boyutta +x yönünde ilerleyen bir elektromanyetik dalga;

$$E = E_0 e^{i2\pi\nu(t - \frac{x}{v})} \quad (3.47)$$

ile verilir. Burada E , E_0 elektrik alanı, v elektromanyetik dalganın ortam içindeki hızını, ν frekansını, t ise zamanı göstermektedir. Elektromanyetik dalga n kırılma indisli, x kalınlıklı bir film içine girdiğinde film çıkışındaki düzlem dalganın faz değişimi;

$$\theta = \frac{n}{c} 2\pi\nu x = 2\pi \frac{n}{\lambda} x \quad (3.48)$$

olur. İçten yansıyan bir ışının ilk dalga ile faz farkı 3θ , 5θ v.b. gibi değerler alır. m bir tam sayı olmak üzere yapıcı ve yıkıcı girişim gözlenir.

$$x = \frac{(2m+1)\lambda}{2n} \quad (\text{yapıcı girişim}) \quad (3.49)$$

$$x = \frac{(2m+1)\lambda}{4n} \quad (\text{yıkıcı girişim}) \quad (3.50)$$

Böylece ince bir filmde çıkan elektromanyetik dalganın şiddeti $\cos\theta$ gibi bir faz farkıyla modüle edilmiş olur [27].

İki ardışık tepe değerlerinin gözleendiği λ_1 ve λ_2 dalga boylarının farkı alınırsa Denklem (3.49) dan;

$$n = \frac{1}{\left(\frac{1}{\Delta\lambda}\right)x} \quad (3.51)$$

bulunur. Eşitlikten kırılma indisi bilindiğinde, film kalınlığı ya da diğere yönüyle kırılma indisi hesaplanabilir. Eğer farklı dalga boylarına ait farklı kırılma indisleri olursa, denklem şu şekilde yazılabilir;

$$x = \left\{ 2 \left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right] \right\}^{-1} \quad (3.52)$$

3.3. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER

Elektriksel özellikler maddeden maddeye değişir [26]. Ancak genel olarak düşünülürse metallerin elektriksel iletkenliği 10^6 ($\Omega\text{-cm}$)⁻¹, yalıtkanların ise 10^{-16} ($\Omega\text{-cm}$)⁻¹ mertebesindedir. Yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki iletkenliği 1 ($\Omega\text{-cm}$)⁻¹ mertebesindedir. Ancak yarıiletkenlerin iletkenliği sıcaklıkla ve yarıiletkenin saf ya da katkılı olmasıyla yakından ilgilidir. Bu bölümde yarıiletkenlerin iletkenliklerinin safsızlık yoğunluğuyla, sıcaklıkla ve kusurlarla nasıl değiştiğiyle ilgili bilgi verilecektir.

Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik, sıcaklığa bağlı serbest yük yoğunluğuyla ve sıcaklığa bağlı serbest yük mobilitesi ile belirlenir. Metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların sıcaklığa bağımlılıkları çeşitli nedenlerden dolayı birbirinden farklıdır.

Metallerin serbest yük yoğunluğu sıcaklığa bağlı olmadığı için iletkenlikleri sıcaklığa bağlı mobiliteden bağımsızdır. Yarıiletkenlerin ve yalıtkanların serbest yük

yoğunlukları geniş bir sıcaklık aralığında eksponansiyel olarak artar. Sıcaklığa bağlı mobilite özel dağılma işlemlerine bağlıdır. Buradaki dağılma işlemi metallerde, yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda farklı oluşan bir işlemdir. Bu dağılma işlemi özellikle akustik örgü dalgaları tarafından ya da yüklü kusurlar tarafından gerçekleştirilen dağılma işlemidir.

Bir yarıiletkenin iletkenlik bandındaki ya da yerleşmiş kusur seviyelerindeki durumların işgal edilmiş olması Fermi seviyesinin nerede olduğuna dayanılarak açıklanabilir. Dejenere olamamış yarıiletkenler için Fermi seviyesinin nasıl belirleneceği ve durum enerjisi ile ilgili olarak materyalin diğer bütün durumlarının işgal edilmesinin nasıl açıklanabileceği üzerinde durulacaktır.

Elektrik alan içindeki kusurlar ya verici enerji seviyesi olarak ya da alıcı enerji seviyesi olarak davranırlar. Homojen bir materyalin Fermi seviyesinin sıcaklığa bağımlılığı termal denge durumunda elektriksel yükün nötr olduğu düşünülerek belirlenebilir. Bu da istenilen kusur yoğunluğundan sıcaklığa bağlı serbest yük yoğunluğunun belirlenmesine izin verir. Birçok amaç için elektriksel iletkenlikteki yük yoğunluğu ve yük mobilitesi etkilerini birbirinden ayırmak önemlidir. Bunun bir yolu Hall Etkisini açıklamaktır.

3.3.1. Ohm Yasası ve Elektriksel İletkenlik

Genel olarak $I=V/R$ ifadesine Ohm Yasası denir. Akım şiddeti I , uygulanan gerilim V , (orantı sabiti) direnç ise R ile ifade edilmiştir. Ohm Yasası

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3.53)$$

Burada \vec{J} akım yoğunluğu, σ elektriksel iletkenlik, \vec{E} ise elektrik alanıdır. Eğer akım yoğunluğunu, akım şiddeti I ve materyalin dik kesit alanı A cinsinden

$$E = \frac{V}{l} \quad \sigma = \left(\frac{1}{\rho}\right) \frac{l}{A}$$

denklemleri kullanılarak yazılması istenirse $J = \frac{I}{A}$ elde edilir. Burada σ , \mathbf{J} ve \mathbf{E} den bağımsız olmalıdır. Elektriksel akım yoğunluğu

$$\vec{J} = nq\vec{v}_d \quad (3.54)$$

ile verilir. Burada n iletkenliğe katkıda bulunan serbest elektron yoğunluğu, q serbest elektronun yükü, \vec{v}_d elektrik alandaki ortalama sürüklenme hızıdır. Buradaki sürüklenme hızını $v = (2kT/m^*)^{1/2}$ ısı hızı ile karıştırmamak gerekir. Isıl hız rastgele yönde olabilir ancak \vec{v}_d sürüklenme hızı \vec{E} ile orantılıdır ve

$$|\vec{v}_d| = \mu\vec{E} \quad (3.55)$$

şeklinde ifade edilir. Birim elektrik alandaki hıza mobilite denir ve μ ile gösterilir. Denklem (3.53), (3.54) ve (3.55) birleştirilirse iletkenlik için

$$\sigma = nq\mu \quad (3.56)$$

ifadesi elde edilir. Genel olarak iletkenlik hem elektronlar hem de boşluklar için

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (3.57)$$

şeklinde yazılır. Burada n ve p sırasıyla elektron ve boşluk yoğunluğunu μ_n ve μ_p ise elektron ve boşluk mobilitelerini göstermektedir. Denklem (3.57) ye bakıldığında n ve μ açıkça elektrik alana bağlı değildir. Ancak bazı koşullarda hem n hem de μ elektrik alana bağlı olabilir, bu durumlarda ise Ohm yasası geçerliliğini kaybeder.

Elektrik alan artırıldığında n artar. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir;

a) Elektrottan taşıyıcıların enjeksiyonu ısı denge taşıyıcılarını baskın hale getirir ve uzay yük nötralizasyonun olmadığı durumda uzay yük durumlarıyla sınırlandırılan akımın artmasını sağlar.

b) Elektrik alan arttırıldığında kusur seviyesindeki yüklerin enerjisi artar ve bu enerjisi artan yükler kusur seviyelerine lokalize olmuş enerji seviyesine geçerek serbest yük yoğunluğunu arttırır. Bu olaya 'impact ionization' denir.

c) Eğer elektrik alan, alan yayılımına (field emission) neden olacak kadar yüksekse kusur seviyesindeki yükler ya da valans bandındaki elektronlar tünel olayı ile en yakın enerji seviyesine geçerek serbest yük miktarını arttırırlar.

Eğer mobilitayı kontrol eden saçılma işlemleri elektrik alan ile artırılan yük enerjisinin bir fonksiyonu iseler bu durumda mobilite elektrik alanının bir fonksiyonu olur. Örneğin, bir yarıiletkendeki akustik örgü saçılmasının saçılma durulma zamanı (scattering relaxation time) yük enerjisinin arttırılmasıyla azalır. Çünkü artan enerji, hızın artması demektir ve birim zamanda saçılma olasılığının artması anlamına gelir.

3.3.2. İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı

Tek tip yükün baskın olduğu iletkenlik düşünülürse Denklem (3.56) dan da görüldüğü gibi iletkenlik sıcaklığa bağlı serbest yük yoğunluğuna (n) ve sıcaklığa bağlı mobiliteye (μ) bağlıdır.

Metallerde n valans elektron yoğunluğudur ve 10^{22} cm^{-3} gibi büyük bir değere sahiptir. Mobilite ise 10^2 - $10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sn}$ mertebesindedir. Bu nedenle metallerin iletkenliği oldukça yüksektir, 10^5 - $10^6 \text{ (ohm}\cdot\text{cm)}^{-1}$ mertebesindedir. Metallerin iletkenliğinin sıcaklığa bağımlılığı; n sıcaklıktan bağımsız olduğu için sıcaklığa bağlı μ 'den kaynaklanmaktadır.

Yarıiletkenlerde ise n sıcaklıkla artar. Bu artış sıcaklık arttıkça valans bandından ya da kusur seviyelerinden iletkenlik bandına termal olarak uyarılan elektron sayısının artmasından kaynaklanmaktadır. Yarıiletkenlerin mobilitelerinin sıcaklığa bağımlılığı metallerdeki benzer. Ancak yüksek sıcaklıklarda iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığını, yük yoğunluğunun sıcaklığa bağımlılığını belirler.

3.3.3. Yarıiletkenlerde Fermi Enerji Seviyesi

Metallerde iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığını mobilitenin sıcaklığa bağımlılığı kontrol ederken yarıiletkenlerde ise yük yoğunluğunun sıcaklığa bağımlılığı kontrol etmektedir. Yarıiletkenlerdeki yük yoğunluğunun sıcaklığa bağımlılığını tam olarak anlayabilmek için Fermi seviyesinin incelenmesi uygun bir yöntemdir.

Metaller için Fermi Enerjisi (E_f),

$$E_f = (\hbar^2 / 2m)(3\pi^2 n)^{2/3} \quad (3.58)$$

ile ifade edilir. Bu ifade $E = 0$ ve $E = E_f$ ($T = 0$ K'de) arasındaki enerji durumlarını işgal eden toplam serbest elektron yük yoğunluğu hesabının bir sonucudur.

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp[-(E_C - E_F) / kT] \quad (3.59)$$

Burada m_e^* elektronun etkin kütesidir. Dejenere olmamış yarıiletkenler için $[E + (E_C - E_F)] \gg kT$ dir. Denklem (3.59) tekrar

$$n \equiv N_C \exp \left[-\frac{(E_C - E_F)}{kT} \right] \quad (3.60)$$

yazılabilir.

$$N_C = 2(2\pi m_e^* kT / h^2)^{3/2} \quad (3.61)$$

Burada N_C iletkenlik bandındaki etkin durum yoğunluğudur. Denklem (3.60) den $\frac{n}{N_C}$ oranı bulunur ve bu oran durumların işgalini belirtir.

n ile N_C kıyaslanabilir mertebede olursa, Denklem (3.60) da kullanılan Boltzmann yaklaşımı uygun olmayacaktır. Bu durumda ‘full Fermi’ fonksiyonu üzerinden integral alınmalıdır. Eğer, $n \gg N_C$ olursa yarıiletken dejenere olur ve Fermi seviyesi iletkenlik bant kenarının ($E_F - E_C$) üstünde yer alır. Bu durumda Fermi seviyesi serbest elektron modeline göre Denklem (3.59) dan hesaplanabilir.

Benzer hesaplamalar valans bandındaki deşikler için de yapılırsa

$$p \equiv N_V \exp\left[\frac{-(E_F - E_V)}{kT}\right] \quad (3.62-a)$$

elde edilir. Burada N_V valans bandındaki etkin durum yoğunluğudur.

$$N_V = 2(2\pi m_h^* kT / h^2)^{3/2} \quad (3.62-b)$$

Bu özel N_C ve N_V değerleri eşit enerji dağılımına sahip küresel yüzeyler içindir. Eğer Denklem (3.60) ve Denklem (3.62-a) çarpılırsa ve $E_C - E_V = E_G$ eşitliği de göz önüne alınırsa

$$np = N_C N_V \exp(-E_G / kT) \quad (3.63)$$

ifadesi elde edilir. np çarpımı belli bir materyal için belli bir sıcaklıkta sabittir. Termal dengedeki materyalde n 'yi arttıracak olan herhangi bir değişiklik p ' nin azalmasına yol açar ve böylece np çarpımı sabit kalır.

3.3.4. Katkısız Yarıiletkenler

Kusurların serbest yük yoğunluğunda hiçbir katkısı olmadığı yarıiletkenlere ‘katkısız yarıiletkenler’ denir [24]. Bu tür yarıiletkenlerde serbest elektron sayısı serbest deşik sayısına eşittir. Çünkü termal yolla valans bandından bir elektron uyarılarak iletkenlik bandına geçtiği zaman geride bir deşik bırakır. Katkısız yarıiletkenlerin yük yoğunluğu (n_i)

$$n_i^2 = np = N_C N_V \exp(E_g / kT) \quad (3.64)$$

ile ifade edilir. $n = p$ durumundan yararlanarak Denklem (3.60) ile Denklem (3.62-a) eşitlenirse;

$$N_C \exp\left[-\frac{(E_C - E_F)}{kT}\right] = N_V \exp\left[-\frac{(E_F - E_V)}{kT}\right] \quad (3.65)$$

elde edilir.

$$\exp\left[-\frac{(E_C - E_F)}{kT}\right] = \frac{N_V}{N_C} \exp\left[-\frac{(E_F - E_V)}{kT}\right]$$

$$2E_F - E_C - E_V = kT \ln \frac{N_V}{N_C}$$

$$2(E_F - E_C) = -E_g + kT \ln \frac{N_V}{N_C}$$

$$E_C - E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_C}{N_V} \quad (3.66)$$

Denklem (3.61) ile Denklem (3.62-b) Denklem(3.66) da yerine yazılırsa;

$$E_C - E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{3kT}{4} \ln \frac{m_e^*}{m_b^*} \quad (3.67)$$

elde edilir. Saf yarıiletkenlerde $T = 0^\circ\text{K}$ de $m_e^* = m_b^*$ değildir. Bu nedenle Fermi seviyesi yasak enerji aralığının tam ortasında yer alır. Denklem (3.60) ile Denklem (3.67) birleştirilirse;

$$n_i = N_C \exp\left(-\frac{1}{kT}\right) \left[\frac{E_g}{2} + \frac{3kT}{4} \ln \frac{m_e^*}{m_b^*} \right]$$

$$n_i = N_C \exp\left(-\frac{1}{kT}\right) \frac{E_g}{2} \exp \ln \left(\frac{m_e^*}{m_b^*}\right)^{-3/4}$$

$$n_i = N_C \left(\frac{m_b^*}{m_e^*}\right)^{3/4} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (3.68)$$

elde edilir. $N_C \propto T^{3/2}$ olduğu için $\ln(n_i T^{-3/2})$ nin $1/T$ ye karşı grafiği çizilirse, eğim $-\frac{E_g}{2k}$ 'a eşit olur. Denklem (3.60) ve Denklem (3.68) $n = p$ koşulu altında birleştirilirse,

$$\sigma_i = qn_i(\mu_e + \mu_b)$$

$$\sigma_i = qN_C \left(\frac{m_b^*}{m_e^*}\right)^{3/4} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)(\mu_e + \mu_b) \quad (3.69)$$

Denklem (3.69) saf yarıiletkenlerin iletkenliğinin sıcaklıkla nasıl değiştiğini göstermektedir.

3.3.5. Co-Planar Yöntemi

İnce filmlerin elektriksel iletkenliklerini belirleyebilmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemi kullanabilmek için önce ince film üzerine buharlaştırma yöntemiyle paralel eş düzlemler metal (gümüş ya da indiyum) kontaklar yapılır. Özellikle bu iki metal kontakın yapılmasının nedeni; film ile etkileşmelerinin yok denecek kadar az olmasıdır. Bu özellik de daha doğru sonuçların elde edilmesini sağlar. Yapılan bu kontaklardan biri anot diğeri ise katot olarak kullanılır. Sabit bir direncin (R_0) de kullanılarak hazırlandığı basit bir elektronik devrede filme farklı sıcaklıklarda sabit bir gerilim verilir ve film üzerindeki gerilim kaydedilir.

$$R = \frac{30V}{V_{ölçülen}} R_0 \quad (3.70)$$

Film direnci (R), Denklem (3.70) kullanılarak hesaplanır. İnce filmlerin dirençleri ve aktivasyon enerjileri (E_a) arasında;

$$R = R_0 \exp[E_a / kT] \quad (3.71)$$

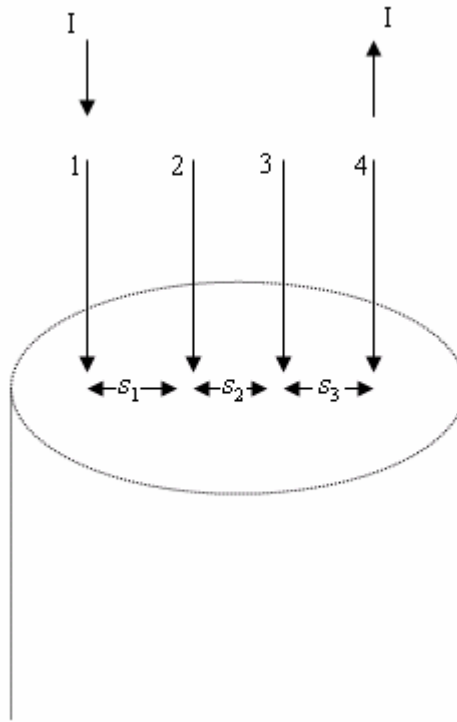
bağıntısı vardır. Burada k Boltzmann sabitidir. Denklem (3.71) den de anlaşıldığı gibi filmlerin aktivasyon enerjileri $\ln(R/R_0)$ 'in $1/T$ ile değişiminden elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanır.

3.3.6. 2'li Prop Yöntemi

Yarıiletkenlerin direnç ölçümü için 2'li Prop Yöntemi yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bunun nedeni bu yöntemin tam olarak yorumlanamamasıdır [29].

3.3.7. 4'lü Prop Yöntemi

Elektriksel ölçümler için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olan 4'lü Prop Yöntemi ince filmlerin elektriksel karakteristiğini belirlemek için de güzel sonuçlar veren bir yöntemdir [29]. Bu yöntemde 4 tane prop vardır; bunlardan iki tanesi akım kaynağı olarak kullanılırken diğer ikisi voltajı ölçmek için kullanılır. Bu yöntem prop direnci, film ile her bir metal prop arasındaki kontak direnci gibi etkenlerden kaynaklanan hataları azaltmaktadır. Bu nedenle 4'lü prop yöntemi diğer yöntemlere göre daha doğru sonuçlar vermektedir. Bu yöntemde farklı sıcaklıklarda farklı gerilimler için birden fazla değer kaydedilebilmektedir. Ayrıca, bu yöntemde filmlere 2'li prop yönteminde olduğu gibi paralel eş düzlemlerle kontaklar yapmaya gerek yoktur.



Şekil 3.16. Dörtlü Prop Yöntemi için şematik gösterim [29].

Şekil 3.16. da 4'lü prop yöntemi şematik olarak gösterilmiştir. 1 nolu proptan r kadar uzaklıktaki gerilim ile materyalin öz direnci (ρ) arasında;

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \quad (3.72)$$

bağıntısı vardır. Şekil (3.16) dan da görüldüğü gibi 1 nolu proptan materyale akım geliyor, 4 nolu proptan akım materyali terk ediyor. Bu durum göz önüne alınarak Denklem (3.72) yeniden düzenlenirse;

$$V = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right) \quad (3.73)$$

elde edilir. Burada r_1 ve r_4 sırayla 1 ve 4 nolu proptan olan uzaklıkları göstermektedir. Şekil (3.16) da propların birbirinden uzaklıkları s_1, s_2 ve s_3 olarak gösterilmiştir. Buna göre 2 ve 3 nolu proplardaki voltaj değerleri şu şekilde yazılabilir;

$$V_2 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad (3.74)$$

$$V_3 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (3.75)$$

Toplam ölçülen voltaj ise $V = V_2 - V_3$ olur.

$$V = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right) \quad (3.76)$$

Buradan ρ çekilecek olursa;

$$\rho = \frac{2\pi V / I}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{(s_1 + s_2)} - \frac{1}{(s_2 + s_3)}} \quad (3.77)$$

elde edilir. Burada V volt olarak, I amper olarak ölçüldüğü için ρ 'nun birimi ohm-cm olarak bulunur. Birçok 4'lü prop yönteminde proplar arasındaki uzaklıklar $s = s_1 = s_2 = s_3$ olarak ayarlanır. Bu durumda ρ şu şekilde yazılır;

$$\rho = 2s\pi(V/I) \quad (3.78)$$

En iyi ölçümler için proplar arası uzaklıklar 0.5–1.5 mm civarında olmalıdır ancak bu uzaklıklar örnek çapına ve kalınlığına bağlı olarak değişebilir.

3.4. FOTOİLETKENLİK

3.4.1. Temel mekanizma

Kristalin, üzerine düşen ışığı soğurarak elektronlarının üst enerji seviyelerine uyarılması kuantumsal bir özelliktir [30]. Uyarılan elektron sayısı arttığı zaman fotoiletkenlik de buna bağlı olarak artar. Bu uyarılmalar; yasak enerji aralığındaki lokalize enerji seviyelerinden iletkenlik bandına veya valans bandından iletkenlik bandına olabilir.

Baskın olan tek tip yük taşıyıcı; örneğin elektronlar cinsinden iletkenlik;

$$\sigma = ne\mu \quad (3.79)$$

ile verilir. Burada σ yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini, n elektron konsantrasyonunu, e elektronik yükü, μ de mobilitayı göstermektedir.

Elektron konsantrasyonundaki veya mobilitadaki herhangi bir değişiklik iletkenliği etkiler. Bu durum n ve μ 'nün küçük değerleri için

$$\Delta\sigma = e\mu\Delta n + en\Delta\mu \quad (3.80)$$

şeklinde ifade edilir. Burada Δn elektron konsantrasyonundaki, $\Delta\mu$ de mobilitadaki değişimi ifade etmektedir. n elektron yoğunluğu f elektron-deşik üretme hızına

$$n = f\tau \quad (3.81)$$

şeklinde bağlıdır. Burada τ serbest taşıyıcıların yaşam süresini (lifetime) ifade eder. Ancak τ , sadece iletkenlik bandındaki elektronların yaşam süresini içerir. Fakat tuzaklarda bulunan elektronların termal uyarımla iletkenlik bandına geçenlerin yaşam süresini içermemektedir. Denklem (3.81)'den görüldüğü gibi elektron yoğunluğundaki değişim ya uyarılma şiddetinin değişiminden ya da yaşam süresinin değişiminden kaynaklanmaktadır. Denklem (3.81)'e bağlı olarak elektron yoğunluğundaki değişim,

$$\Delta n = \tau\Delta f + f\Delta\tau \quad (3.82)$$

yazılabilir. Denklem (3.82), Denklem (3.80) de yerine yazılırsa iletkenlikteki değişim şu şekilde

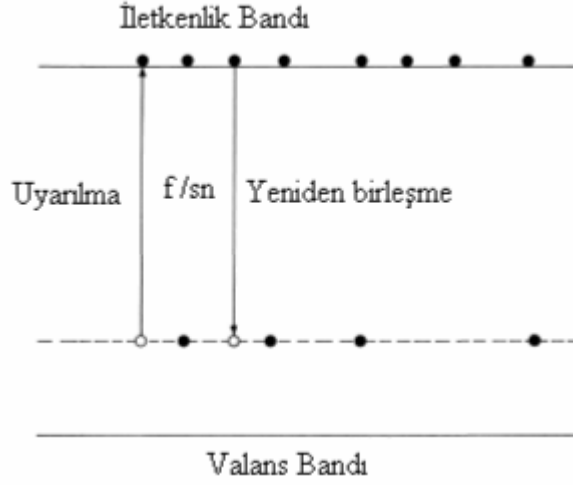
$$\Delta\sigma = e\mu(\tau\Delta f + f\Delta\tau) + en\Delta\mu \quad (3.83)$$

$$\Delta\sigma = e\mu\tau\Delta f + e\mu f\Delta\tau + en\Delta\mu \quad (3.84)$$

yeniden düzenlenebilir. Buradan da görüldüğü gibi, fotoiletkenlikten en az bir ve bazı durumlarda birden fazla mekanizma etkilidir.

3.4.2. Fotoiletkenliğin Serbest Yüklerin Yaşam Süresine ve Mobilitesine Bağlılığı

Fotoiletkenliğin serbest yüklerin yaşam süresine ve mobilitesine nasıl bağlı olduğunu açıklayabilmek için CdS gibi n tipi bir yarıiletken düşünelim.



Şekil 3.17. Fotouyarılma ve yeniden birleşme [30].

Şekil 3.17, bu materyalin birim çaprazlama kesit alanını göstermektedir, bu materyal düzgün bir hacimsel uyarıma maruz kalmış ve bunun sonucu saniye başına f nin toplam oranındaki serbest elektronları üretir.

Şekil 3.17, saniyedeki f toplam oranında serbest elektron üreten düzgün hacimsel uyarılmanın olduğu materyalin birim çaprazlama kesit alanını göstermektedir.

Fotoakım I_{ph} , elektron yoğunluğu n 'ye, elektron yükü e 'ye ve uygulanan elektrik alan (E) etkisiyle serbest elektronların bir elektrottan diğerine geçiş süresi T_r 'ye

$$I_{ph} = \frac{ne}{T_r} \quad (3.85)$$

şeklinde bağlıdır. Burada T_r ,

$$T_r = \frac{L}{V_d} \quad (3.86)$$

şeklinde tanımlanır. Denklem (3.86)'da L elektrotlar arasındaki uzaklığı, V_d de elektronların sürüklenme hızını göstermektedir.

$$V_d = \mu E \quad (3.87)$$

ve

$$E = \frac{V}{L} \quad (3.88)$$

olduğundan (burada V elektrotlar arasına uygulanan gerilim)

$$V_d = \mu \frac{V}{L} \quad (3.89)$$

yazılabilir. Denklem (3.89), Denklem (3.86) yerine yazılırsa

$$T_r = \frac{L^2}{\mu V} \quad (3.90)$$

ifadesi elde edilir. Denklem (3.90), Denklem (3.85) de yerine yazılırsa

$$I_{ph} = \frac{ne\mu V}{L^2} \quad (3.91)$$

ifadesi elde edilir. Denklem (3.81), Denklem (3.91) de yerine yazılırsa

$$I_{ph} = \frac{f\tau\mu eV}{L^2} \quad (3.92)$$

ifadesi elde edilir. Bu denklemden de görüldüğü gibi fotoiletkenlik sabit f , V , L koşulu altında doğrudan olarak serbest yüklerin mobilitesine ve yaşam süresine bağlıdır.

II-VI bileşiklerinde yük taşıyıcılarının yaşam süreleri değişebilir ancak mobilitelerindeki değişiklik çok küçüktür. Bu nedenle yaşam süresi fotoiletkenlik için çok önemlidir. CdS gibi n tipi yarıiletkenlerin iletkenlik bandındaki uyarılmış elektronların yaşam süreleri büyüktür. Çünkü bu tür yarıiletkenlerin foto-uyarılmış deşik yakalama özelliği fazla, foto-uyarılmış elektron yakalama özelliği ise azdır.

Katkısız fotoiletkenler oldukça düşük fotoiletkenliğe sahiptirler.

Denklem (3.89) a göre; ne yaşam süresinin ne de mobilitenin elektrotlar arasına uygulanan voltaja bağlı olduğunu varsayarsak, fotoakım uygulanan voltaja lineer olarak bağlıdır. Sistemde hiçbir fiziksel değişiklik yapmadan, fotoakımı arttırmak için uygulanan voltaj artırılmalı, elektrotlar arasındaki uzaklık ise azaltılmalıdır.

3.4.3. Farklı Fotoiletkenlerin Performanslarının Karşılaştırılması

Farklı fotoiletkenlerin performanslarının değerlendirilebilmesi ve birbirleriyle karşılaştırılabilmesi için ;

- * Fotoduyarlılık
- * Spektral tepki
- * Tepki hızı

özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi gereklidir.

3.4.3.1. Fotoduyarlılık

Fotoduyarlılıkla ilgili çeşitli tanımlar vardır. Örneğin; kristalde, üzerine düşen fotonu soğurarak elektronlarının iletkenlik bandına geçmesiyle elektrik akımı oluşur. Bu dönüşümdeki verime fotoduyarlılık denir. Diğer tanımlamaları da aşağıda verilmiştir.

Fotoiletkenlik Kazancı (G)

$$G = \frac{\tau}{T_r} \quad (3.93)$$

Burada τ uyarılan elektron sayısı, T_r ise elektrotlar arasındaki geçiş süresidir. T_r uygulanan voltaja ve elektrotlar arasındaki uzaklığa bağlı olduğu için fotoiletkenlik kazanç da bunlara bağlıdır.

Spesifik Duyarlılık (S)

$$S = \frac{(I_{ph} / V)L^2}{P} \quad (3.94)$$

Burada I_{ph} fotoakım, V elektrotlar arasına uygulanan gerilim, L elektrotlar arasındaki mesafe, P soğrulan ışığın gücüdür. Eğer ışık şiddeti uygulanan elektrik alanla ve ışık yoğunluğu ile lineer olarak değişiyorsa, spesifik duyarlılık geometriden, elektrik alandan ve gelen ışık yoğunluğundan bağımsızdır. Dolayısıyla spesifik yoğunluk, aygıt parametresi olmaktan çok malzemeye bağılı bir parametredir. Bazen spesifik yoğunluk, fototepki olarak da düşünülebilir.

Fotoduyarlılık, fotoakımın karanlık akıma oranı veya karanlıktaki direncin fotodirence oranı olarak da düşünülebilir.

3.4.3.2. Spektral Tepki

Spektral tepki, fotoiletkenliğin uyarılma dalga boyuna bağımlılığını ifade eder. Spektral tepki, soğurma karakteristiğine göre değişir. Çünkü soğurmanın büyük bir kısmı yüzeye yakın olan bölgelerde, çok az bir kısmı ise hacim içinde olur. Yüzeydeki yüklerin yaşam süreleri, hacim içindeki yüklerin yaşam sürelerinden daha kısadır. Dolayısıyla bir maddenin fotoiletkenliği, ışık yüzeysel soğurulursa daha az, ışık hacim içinde soğurulursa daha fazla olur. Kristal üzerine gönderilen ışığın dalga boyu, kristal kalınlığı (örgü sabiti) ile kıyaslanabilir mertebede ise bu durumda spektral tepki en fazladır. Kristal üzerine uzun dalga boyu ışın gönderildiğinde fotoiletkenlik maksimum olurken, fotoduyarlılık minimum olur. Kusur merkezleri spektral tepkiyi uzun dalga boylarına taşıyabilir. Çünkü bu kusur merkezleri yasak enerji aralığında enerji seviyeleri oluştururlar ve bu enerji seviyelerindeki yüklerin iletkenlik bandına geçmesi için daha az enerji gereklidir.

3.4.3.3. Tepki Hızı

Bir fotoiletken için tepki süresi fotouyarılma yoğunluğunda ani değişikliğin olduğu zamandır veya fotoakımın kararlı duruma ulaştığı zamandır veya foton gelmeye başladıktan sonra kararlı durumun %63'üne ulaşma zamanıdır. Bunun tersi de düşünülebilir; ışık kaynağı kapatıldıktan sonra kararlı durumun %37'sine ulaşması için geçen zamana da cevap süresi denilebilir. Mümkün olan en kısa tepki süresi çoğunluk yük taşıyıcılarının yaşam süresidir. Çoğu zaman gerekli tepki süresi yaşam süresinden daha büyüktür. Bunun nedeni; kusur seviyelerinin ve tuzak merkezlerinin olmasıdır. Tepki süresi aynı zamanda aydınlatma şiddetine, devrede kullanılan yük direncine ve ortamın sıcaklığına da bağlı olarak değişir. Örneğin; aydınlatma şiddeti ne kadar büyük olursa tepki hızı o kadar büyük olur.

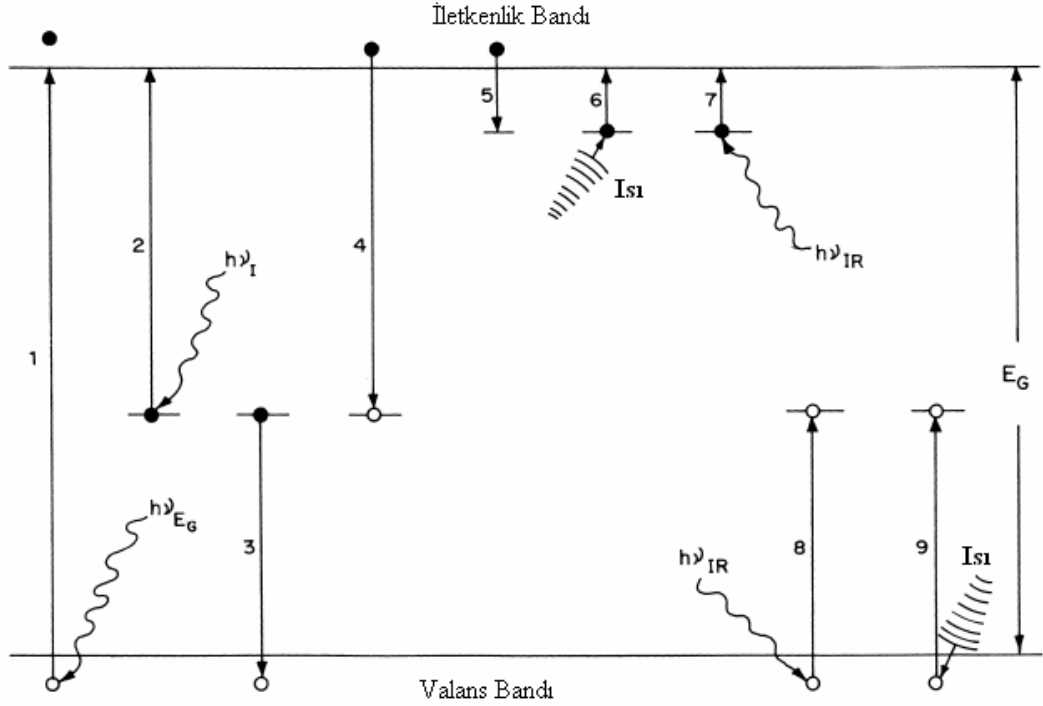
Aydınlatma şiddetindeki değişikliği hızlı bir şekilde belirlemekte kullanılan araçlar için tepki hızı önemli bir faktördür. Bir fotoiletken fotosensör olarak kullanıldığı zaman onun performansı, fotoduyarlılığı ve tepki hızı ile belirlenir.

3.4.3.4. Bir Fotoiletkendeki Temel Elektronik Olaylar

CdS gibi n-tipi bir fotoiletkendeki, fotoiletkenlikle ilgili temel elektronik olaylar Şekil 3.18'de gösterilmiştir. Bu olaylar aşağıdaki gibi açıklanmıştır.

- (1) E_g 'ye eşit ya da daha büyük enerjiye sahip foton soğrulmasıyla valans bandındaki elektronun iletkenlik bandına uyarılması.
- (2) Safsızlık seviyesindeki bağlı elektronun iletkenlik bandına uyarılması.
- (3) Fotouyarılma ile oluşan değişimin kusur merkezi tarafından yakalanması.
- (4) Daha önceden ışıkla uyarılan bir deşik yakalamış olan bir merkezin ışıkla uyarılmış bir elektronu yakalaması, yani taşıyıcıların yeniden birleşmesi (recombination).
- (5) Işıklı uyarılmış bir elektronun tuzak merkezi tarafından yakalanması.
- (6) Tuzaklanmış bir elektronun termal yolla serbest olması.
- (7) Tuzaklanmış bir elektronun optik yolla serbest olması.

- (8) Yakalanan deşğin optik yolla uyarılması.
 (9) Yakalanan deşğin termal yolla uyarılması.



Şekil 3.18. N-tipi yarıiletkendeki elektronik geçişler [30].

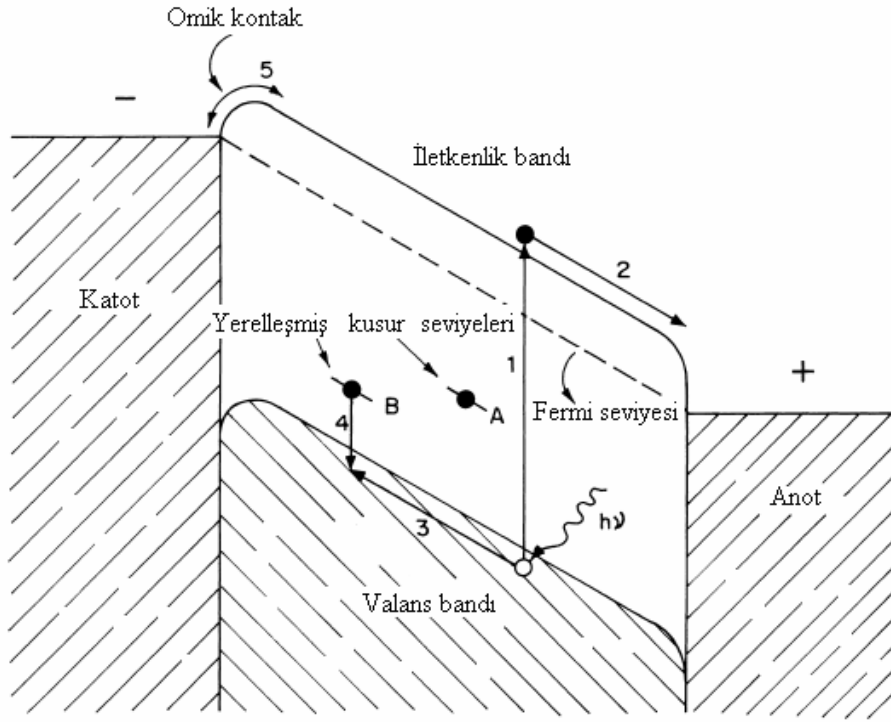
Anlatılan olaylardan (1). ve (2). geçişler spektral tepkiyi, (3). ve (4). geçişler serbest elektron yaşam süresini ve dolayısıyla fotoduyarlılığı belirler, (5). ve (6). geçişler ise tepki hızını belirler. (7). geçiş iletkenliğe neden olur. (8). ve (9). geçişler ise fotoiletkenliğin optik ve termal yollarla sönümlenmesine karşılık gelir. (3) ve (4) geçişleri ya ışımalı (radiative) ya da ışısız (non-radiative) olabilir.

3.4.4.5. Kullanılan n-Tipi Bir Fotoiletken

Kullanılmakta olan tipik bir n-tipi fotoiletken Şekil 3.19’da gösterilmiştir. Fotoiletken üzerine yapılmış olan elektriksel kontakların, fotoiletkenlik olayının gerçekleşmesinden sorumlu serbest taşıyıcıları açığa çıkardığı varsayılır.

- (1) Foton soğurulması ile serbest elektron–deşik çifti oluşur.
- (2) Uygulanan E (elektrik alan) sayesinde elektronlar anoda hareket eder.
- (3) Işıyla uyarılmış deşik katoda doğru hareket eder.

(4) Deşik bir kusur merkezi tarafından yakalanır. Başlangıç elektronunun anotta fotoiletkeni terk etmesinden sonra, materyaldeki arta kalan pozitif yükün katottan fotoiletkene diğer bir elektronun girmesine yol açar. Fotoakım serbest bir elektronun yakalanmış deşik ile birleşmesine kadar devam eder.



Şekil 3.19. Kullanılan tipik bir n-tipi fotoiletken [30].

3.5. KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ

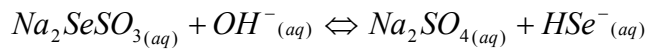
Çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. Temizlenmiş cam alt tabanlar, hazırlanmış çözelti içerisinde belirli bir zaman daldırılarak camın yüzeyinde ince filmler oluşturulur. İnce filmi hazırlamak için kullanılan teknikler (Buharlaştırma, Kimyasal Püskürtme, Elektro Depolama ve Püskürtme Tekniği vb.) arasında Kimyasal Depolama Yöntemi (CBD) maliyeti en ucuz ve en basit olan bir yöntemdir. Kimyasal depolama yöntemi sırasında çözeltinin pH değeri, sıcaklığı ve çözeltinin konsantrasyonu kolayca kontrol edilebilir.

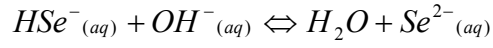
3. 5. 1. CdSe İnce Filmlerinin Elde Edilmesi

CdSe ince filmleri, kadmiyum nitrat tetrahidrat ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), trietanolamin [$N(CH_2CH_2OH)_3$], amonyak (NH_3), sodyum sülfat (Na_2SO_3), sodyum selenosülfat çözeltisi ve saf su karışımından oluşan çözeltilerden elde edilmiştir. Sodyum selenosülfat çözeltisi şu şekilde hazırlandı: 250 ml'lik bir cam balon içine 12,5 g sodyum sülfat, 4 g selenyum tozu ve 100 ml saf su konuldu. Bu karışım karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırıldı ve çözelti 90°C de, 6 saat sürdürüldü, daha sonra bu çözelti süzüldü, süzüntü alındı film oluşumu için uygun hale getirildi. Derişimi 0,45 M olacak şekilde hazırlanan bu çözelti daha sonraki işlemlerde Se^{2-} iyon kaynağı olarak kullanıldı.

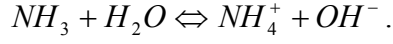
Bir CdSe ince filmi oluşturmak için 100 ml'lik bir çözelti; 3 ml 1M kadmiyum nitrat, 4 ml 1 M TEA, 2,5 ml % 25'lik amonyak, 3 gr sodyum sülfat, 7 ml 0,45 M sodyum selenosülfat, 80,5 ml saf su bileşenlerinden oluşmuştur [20]. Hazırlanan çözelti uygun temiz bir behere konulup karıştırıldı. Alt taban olarak 76 mm x 26 mm boyutlarındaki cam lameller kullanılmıştır. Bu lameller deterjanla ve kromik asitle yıkandıktan sonra 3–4 dk propanol ve etanol içinde bekletilir, daha sonra tekrar saf su ile durulanır ve hava ortamında kurutulur. Böylece lameller film oluşumu için iyice temizlenmiş olur. Lameller içinde çözelti bulunan beher içine dik olacak şekilde daldırılmıştır. Böylece film üzerinde düzensiz parçacık çökmesi ile film kalitesinin bozulması önlenmiş oldu. Filmler 60°C, 70°C ve 80°C'de farklı depolama sürelerinde oluşturulmuştur. En iyi filmlerin 60°C'de 2 saatte, 70°C'de 1 saatte, 80°C'de ise 30 dakikada oluştuğu gözlenmiştir. Daldırma işleminde film büyütme koşullarının tekrarlanabilirliğine dikkat edilmiştir. Hazırlanan CdSe ince filmlerinin optik özelliklerinin ölçülebilmesi için cam alt tabanların iki yüzeyinde oluşan filmlerin bir tarafı özel olarak hazırlanan % 38'lik hidroflorik asit (HF) ile temizlenmiştir. Film oluşumu sırasında meydana gelen kimyasal tepkimeler aşağıda üretilmiştir;

Sodyum selenosülfat (Na_2SeSO_3) sulu çözeltilerde Se^{2-} iyonları verir [14];

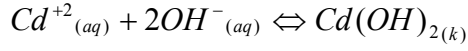




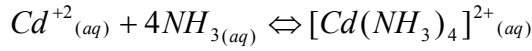
Amonyak hidroliz olur ve ortama OH^{-} iyonları verir;



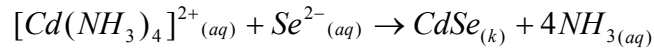
Cd^{2+} iyonlarının bulunduğu çözeltiye NH_3 ilave edildiği zaman eğer $Cd(OH)_2$ 'in çözünürlük çarpımını ($SP = [Cd^{2+}][OH^{-}]^2 = 2.2 \times 10^{-14}$) geçerse $Cd(OH)_2$ bileşiği çöker;



Ancak ortamdaki fazla NH_3 bu bileşikten Cd^{2+} iyonlarını $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ kompleks iyonları halinde bağlayarak çeker;



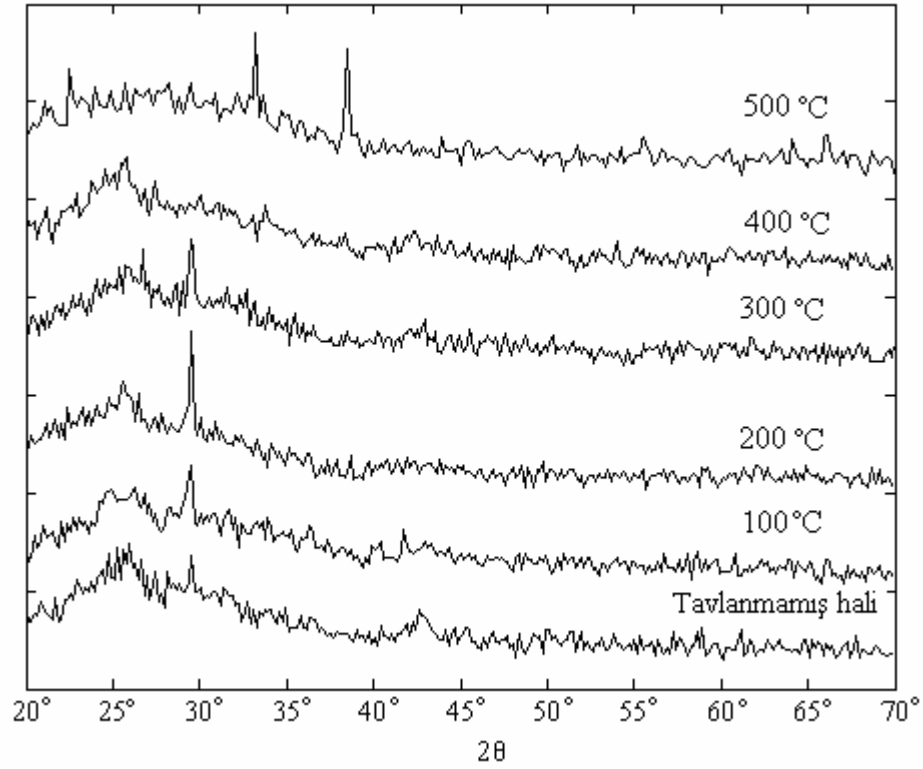
Ortamda bulunan $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ iyonları, Se^{2-} iyonları ile birleşerek kadmiyum selenür ($CdSe$) filmini oluşturur:



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. HAVA ORTAMINDA TAVLANAN CdSe FİMLERİNİN X-IŞINI ÇALIŞMALARI

CdSe ince filmlerinin X-ışını kırınım desenlerini inceleyebilmek için 80°C’de 30’ar dakikalık ardışık daldırmalarla yaklaşık 1µm kalınlığında 6 tane film elde edildi. Filmler 100, 200, 300, 400 ve 500°C’de 1’er saat hava ortamında tavlandı. Filmlerin X-ışını kırınım desenleri Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü laboratuvarlarında ölçüldü. Ölçümler Philips marka X-ışını difraktometresi (nikel filtre) ile 40 kV ve 35 mA’e ayarlanarak $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) ışını ile ölçüldü. Farklı sıcaklıklarda tavlanan CdSe filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Şekil 4.1’den de görüldüğü gibi $2\theta=29^\circ$ civarındaki metalik Se’ ait yansıma tavlama sıcaklığı arttıkça daha da belirginleşmiştir. En keskin pik 200°C’de gözlenmektedir. 300°C’de bu pik şiddetini kaybederken 400°C’de ve 500°C’de tamamen kaybolmuştur. Ayrıca 500°C’de $2\theta=33^\circ$ ve $2\theta=38^\circ$ civarında iki farklı pik oldukça belirginleşmiştir.



Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda tavlammamış CdSe filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.

Filmlerin kırınım desenlerindeki tüm yansımaların şiddetleri, düzlemler arası uzaklıkları (d), yarı maksimum yansıma genişlikleri ve Miller indisleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Çizelge 4.1’de de görüldüğü gibi, filmler 300°C’ye kadar tamamen kübik yapıdadır. Ancak tavlama sıcaklığı arttıkça kübik yapıdan hekzagonal yapıya faz dönüşümü olmuştur.

Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlammamış CdSe filmlerinin X- ışını kırınım desen verileri: (H: Hekzagonal, C: Kübik)

Film	Açı (2θ)	d (Å)	Şiddet	Genişlik (FWHM)	Özellik	Miller İndisleri
Tavlammamış	25.54	3,4850	24	0.104	Çoklu	CdSe (111)C
	29.54	3,0216	49	0.271	Keskin	Se (100) C
	42.20	2,1397	8	0.104	Çoklu	CdSe (222)C
	43.50	2.0787	3	0.208	Keskin	Se
	49.92	1.8253	11	0.167	Tekli	CdSe (311) C
	52.88	1.7300	7	0.313	Çoklu	Se
100°C	62.38	1.4874	5	0.229	Çoklu	Se (200)C
	25.44	3.4984	12	0.063	Çoklu	CdSe (111)C
	29.49	3.0257	69	0.313	Keskin	Se (100)C
	42.02	2.1485	10	0.208	Tekli	CdSe (220)C

Çizelge 4.1'in devamı

	43.38	2.0842	2	0.188	Çoklu	Se	
	49.70	1.8330	6	0.084	Çoklu	CdSe	(3 11) C
	53.36	1.7156	8	0.167	Keskin	Se	(111)C
	62.26	1.4900	8	0.417	Çoklu	Se	(200)C
200°C	25.22	3.5286	18	0.208	Çoklu	CdSe	(111)C
	29.56	3.0196	130	0.229	Keskin	Se	(100)C
	41.96	2.1514	5	0.104	Tekli	CdSe	(220)C
	43.02	2.1007	12	0.417	Çoklu		
	49.80	1.8295	7	0.063	Tekli	CdSe	(311)C
	53.44	1.7131	10	0.313	İkili	Se	(111)C
300°C	25.40	3.5038	27	0.167	İkili	CdSe	(111)C
	26.70	3.3361	72	0.208	Keskin	CdSe	(101)H
	29.52	3.0235	127	0.292	Keskin	Se	(100)
	42.48	2.1263	6	0.208	İkili	CdSe	(220)C
	43.30	2.0879	8	0.063	Tekli	Se	
	49.80	1.8295	7	0.417	Çoklu	CdSe	(311)C (112)H
	53.68	1.7061	7	0.313	İkili	Se	(111)
	62.14	1.4926	8	0.208	İkili	Se	(200)
400°C	25.28	3.5201	13	0.063	İkili	CdSe	(111)C
	29.67	3.0080	17	0.042	Tekli	Se	
	42.34	2.1329	26	0.625	İkili	Se	(220)C
	49.74	1.8303	12	0.167	Tekli	CdSe	(311)C
	53.28	1.7179	4	0.208	İkili	Se	(111)C
	62.80	1.4785	4	0.208	Tekli	CdSe	(203)H
	67.498	1.3865	13	0.188	Tekli	CdSe	(211)H
500°C	22.46	3.9553	63	0.063	Keskin	Belirsiz	
	25.56	3.4822	6	0.109	Tekli	CdSe	(111)C
	29.40	3.0351	24	0.313	Tekli	Se	(100)H
	33.19	2.6964	155	0.313	Keskin	CdSe	(102)H
	38.46	2.3387	117	0.313	Keskin	Belirsiz	
	42.08	2.1456	7	0.063	Tekli	CdSe	(220)C (110)H
	43.36	2.0851	4	0.031	Çoklu	Se	
	49.72	1.8323	7	0.063	İkili	CdSe	(311)C (112)H
	55.42	1.6565	49	0.313	Tekli	CdSe	(202)H
	62.24	1.4904	8	0.281	Tekli	Se	(200)H
	66.12	1.4120	28	0.375	İkili	CdSe	(331)H

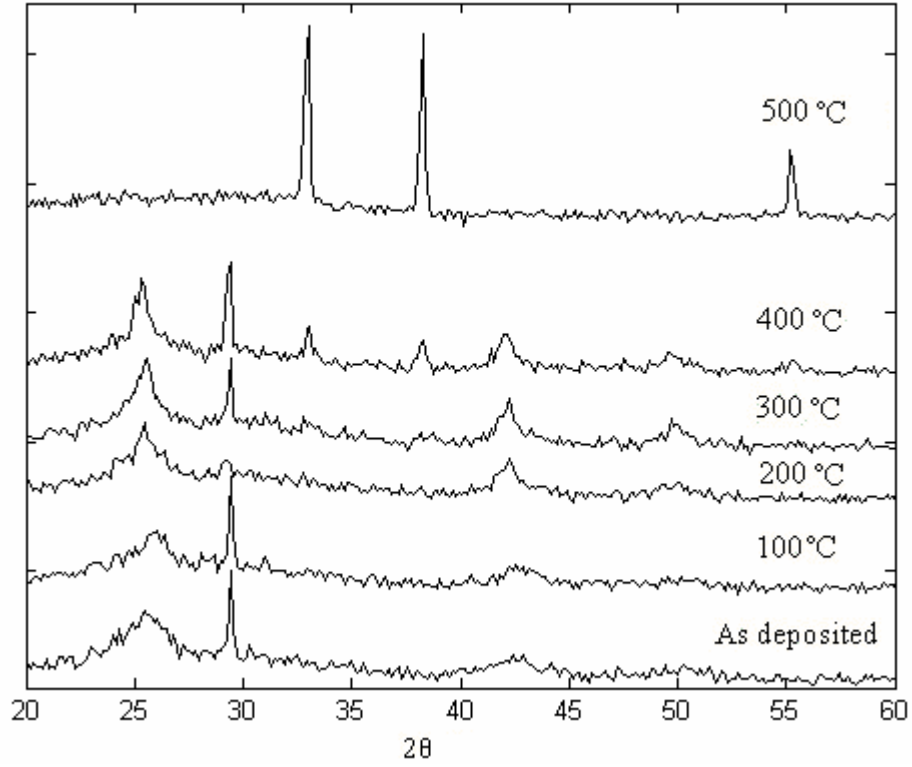
Filmlerin tanecik büyüklüğü X-ışını kırınım verileri kullanılarak hesaplanabilir. Bu hesaplamalar Sherrer ve Hall denklemleri kullanılarak yapılabilir. Sherrer formülüne göre tanecik büyüklüğü

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

ile verilir. Burada K örnek grubuna ait bir sabiti (bu örnekler için $K=0,9$ alınmıştır), λ kullanılan X-ışınının dalga boyunu, $\cos \theta$ Bragg yansıma açısının kosinüsünü, β ise radyan olarak yansımaların yarı maksimum genişliğini (FWHM) gösterir. Filmlerin tanecik büyüklükleri ortalama 20–155 nm olarak hesaplanmıştır. Tavlama ile tanecik büyüklüğünün arttığı gözlenmiştir.

4.2. AZOT ORTAMINDA TAVLANAN CdSe FİMLERİNİN X-IŞINI ÇALIŞMALARI

Azot ortamında tavlamanın CdSe ince filmlerinin yapısal özellikleri üzerindeki etkisini inceleyebilmek için 60°C’de 2’şer saatlik ardışık daldırmalarla yaklaşık 1µm kalınlığında 6 tane film elde edildi. Bu filmler 100, 200, 300, 400 ve 500°C’de 1’er saat azot ortamında tavlandı. Bu filmlerin X-ışını kırınımaları yine hava ortamında tavlanan filmlerinki gibi ölçüldü. Bu filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Şekil 4.2’den de görüldüğü gibi $2\theta=26^\circ$ ve $2\theta=29^\circ$ civarındaki pikler hava ortamındakine göre daha keskindir. $2\theta=29^\circ$ civarındaki pik 200°C’de kaybolurken 300 ve 400°C’lerde tekrar keskinleşmiştir. 500°C’de tamamen kaybolmuştur. 500°C’de ise $2\theta=33^\circ$ ve $2\theta=38^\circ$ civarında iki farklı pik hava ortamındakilere göre çok daha belirgindir. Tavlama ile tanecik büyüklüğünün arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda azot ortamında tavlanan CdSe filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.

Filmlerin kırınım desenlerindeki tüm tepelerin şiddetleri, yarı maksimum genişlikleri ve Miller indisleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi azot ortamında tavlama kübik yapı kendini korumuştur. Hava ortamında olduğu gibi herhangi bir faz değişimi gözlenmemiştir. Filmlerin tanecik büyüklükleri ortalama 10–90 nm olarak hesaplanmıştır. Tavlama ile tanecik büyüklüğünün arttığı gözlenmiştir. Burada tanecik büyüklükleri hesaplanırken en keskin yansımalara göre yapılmıştır.

Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda azot ortamında tavlanan CdSe filmlerinin X-ışını kırınım desen verileri: (H: Hekzagonal, C: Kübik)

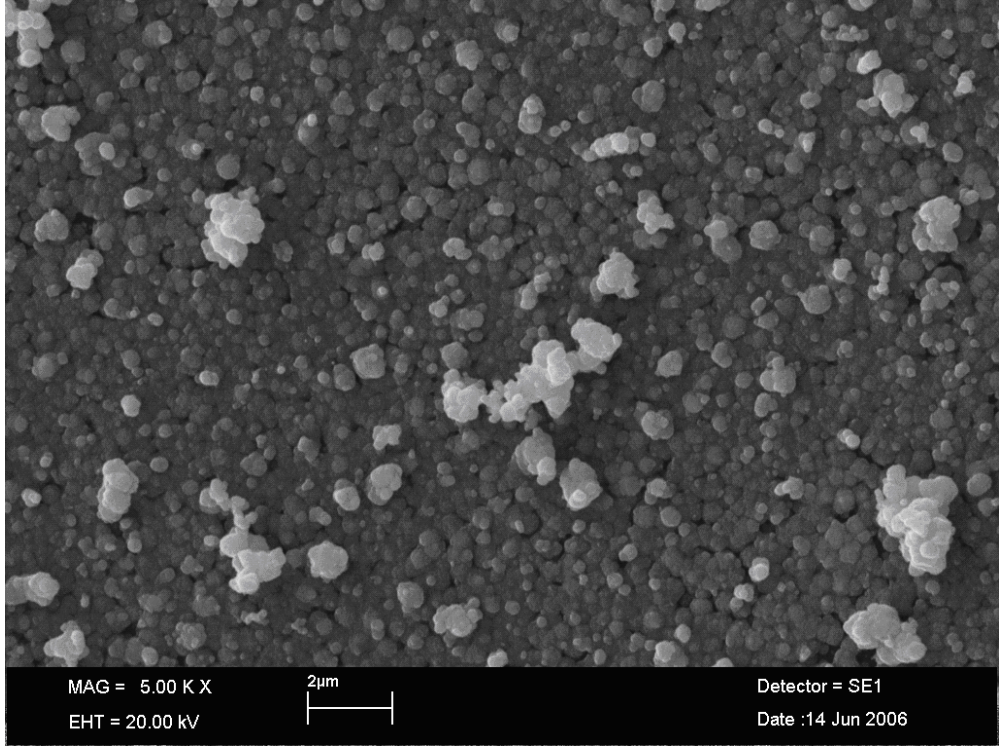
Film	Açı (2θ)	d (Å)	Şiddet	Genişlik (FWHM)	Özellik	Miller İndisleri
Tavlınmamış	25.62	3,4740	64	0.842	Çoklu	CdSe (111)C
	29.42	3,0334	178	0.206	Keskin	Se (101) H
	42.63	2,1190	35	0.659	Çoklu	CdSe (220)C
	50.80	1.7957	16	0.711	Tekli	CdSe (311)C
100°C	25.65	3.4694	48	0.713	Çoklu	CdSe (111)C
	29.46	3.0297	227	0.208	Keskin	Se (101)H
	42.562	2.1223	28	0.544	Çoklu	CdSe (220)C

Çizelge 4.2'nin devamı

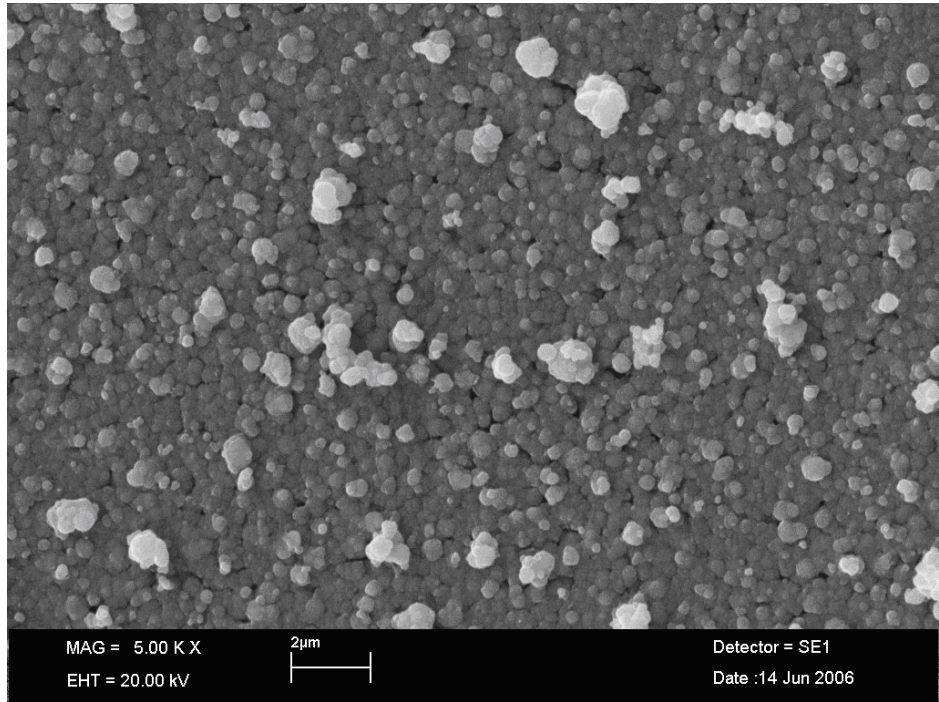
	50.436	1.8079	11	0.733	Çoklu	CdSe	(3 11) C
200°C	25.40	3.5041	101	0.208	Çoklu	CdSe	(111)C
	42.28	2.1359	57	0.533	Tekli	CdSe	(220)C
	50.280	1.8132	9	0.100	Çoklu	CdSe	(311)C
300°C	25.38	3.5062	134	0.552	İkili	CdSe	(111)C
	29.42	3.0338	138	0.202	Keskin	Se	(101)H
	32.98	2.7139	34	0.269			
	38.28	2.3496	29	0.398	Çoklu	Cd	(101)
	42.20	2.1397	67	0.557	İkili	CdSe	(220)C
	49.90	1.8261	33	0.623	Çoklu	CdSe	(311)C
							(112)H
400°C	25.36	3.5093	145	0.407	İkili	CdSe	(111)C
	29.42	3.0338	138	0.208	Keskin	Se	(101)H
	32.96	2.7153	94	0.313	Tekli	Cd	
	38.30	2.3481	65	0.288	Tekli	Cd	(101)C
	42.02	2.1484	83	0.527	Keskin	CdSe	(220)C
							(110)H
	49.68	1.8337	52	0.477	Çoklu	CdSe	(311)C
	55.24	1.6615	33	0.369	İkili	Se	(003)
500°C	32.94	2.7170	455	0.230	Tekli	Cd	
	38.22	2.3529	474	0.221	Tekli	Cd	
	55.22	1.6621	181	0.274	Tekli	Se	(003)

4.3. CdSe FİMLERİNİN TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ

60 ve 70°C'lerde elde edilen farklı iki CdSe filmlerinin SEM ve EDX ölçümleri Erciyes Üniversitesi Fizik Bölümü yardımlarıyla yapılmıştır. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 filmlerin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi filmler oldukça düzgün; hiçbir katkı ve hiçbir delik veya çatlak yoktur. Farklı sıcaklıklarda elde edilen bu filmlerin yüzey morfolojileri ve tanecik büyüklükleri benzerdir.



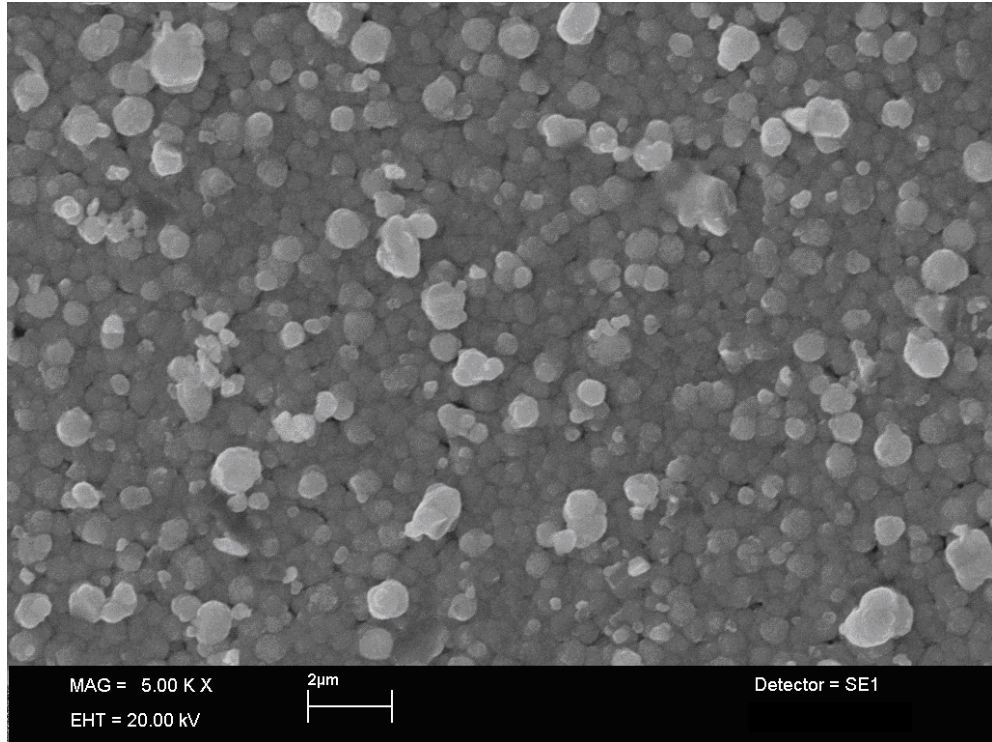
Şekil 4.3. 60°C’de elde edilen CdSe filminin SEM görüntüsü.



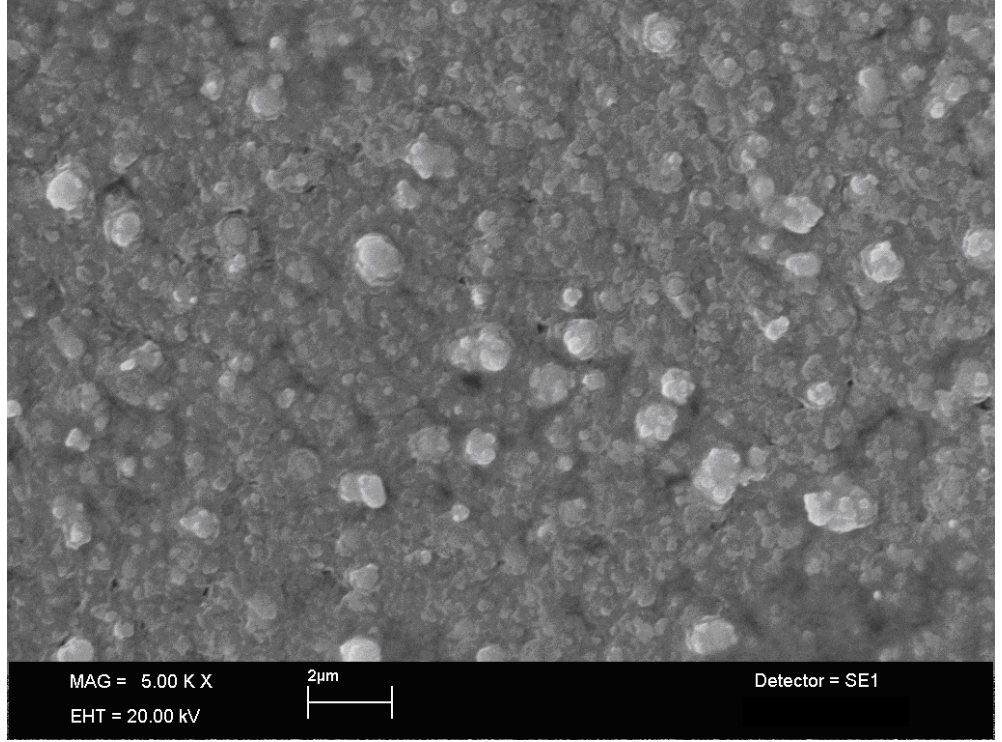
Şekil 4.4. 70°C’de elde edilen CdSe filminin SEM görüntüsü.

4.4. CdSe FİMLERİNİN AZOT ORTAMINDA TAVLANMASININ TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

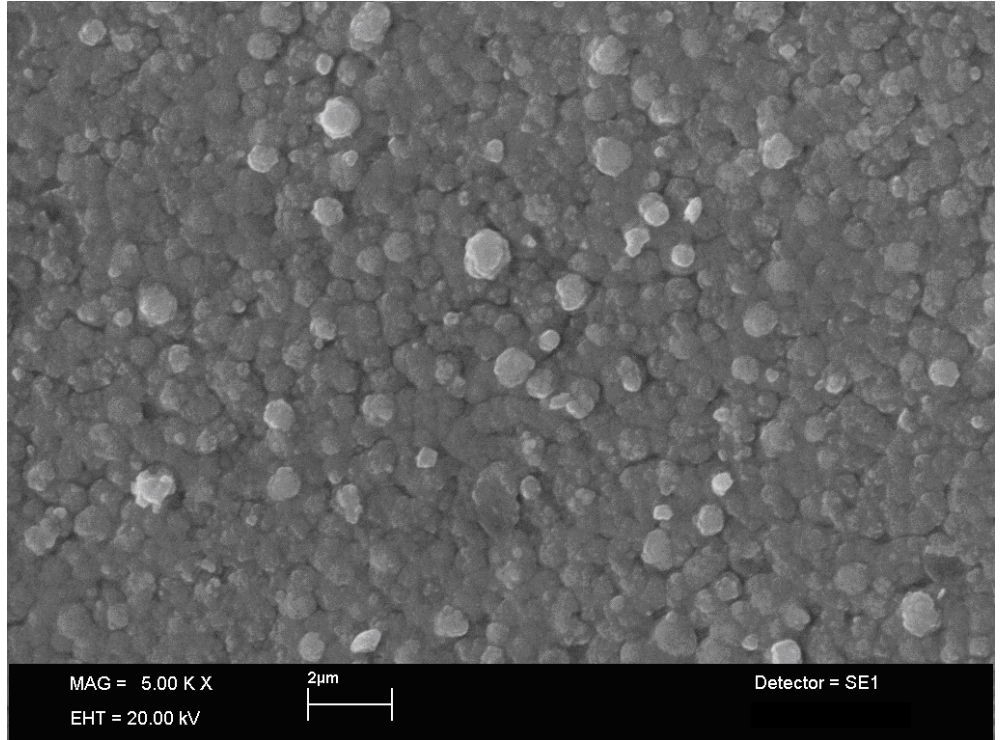
Azot ortamında tavlamanın CdSe ince filmlerinin yapısal özellikleri üzerindeki etkisini inceleyebilmek için 60°C’de 2’şer saatlik ardışık daldırmalarla yaklaşık 1µm kalınlığında 6 tane film elde edildi. Bu filmler 100, 200, 300, 400 ve 500°C’de 1’er saat azot ortamında tavlandı. Bu filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.5-Şekil 4.10 arasında gösterilmiştir. Tavlanmayan film ve 200°C’de tavlanan filmler gayet düzgün ve alt tabana iyi yapışmıştır. Hiçbir çatlak ya da delik yoktur. 200°C’de tavlanan filmin tanecik sınırları daha belirgindir. CdSe filmlerinin 200°C de tam düzelme olduğu Şekil 4.7’den de açık olarak görülmektedir. 400 ve 500°C’de tavlanan filmlerde çatlaklar ve delikler oluşmuştur. 100 ve 300°C’de tavlanan filmlerin tanecik sınırları belirgin değildir.



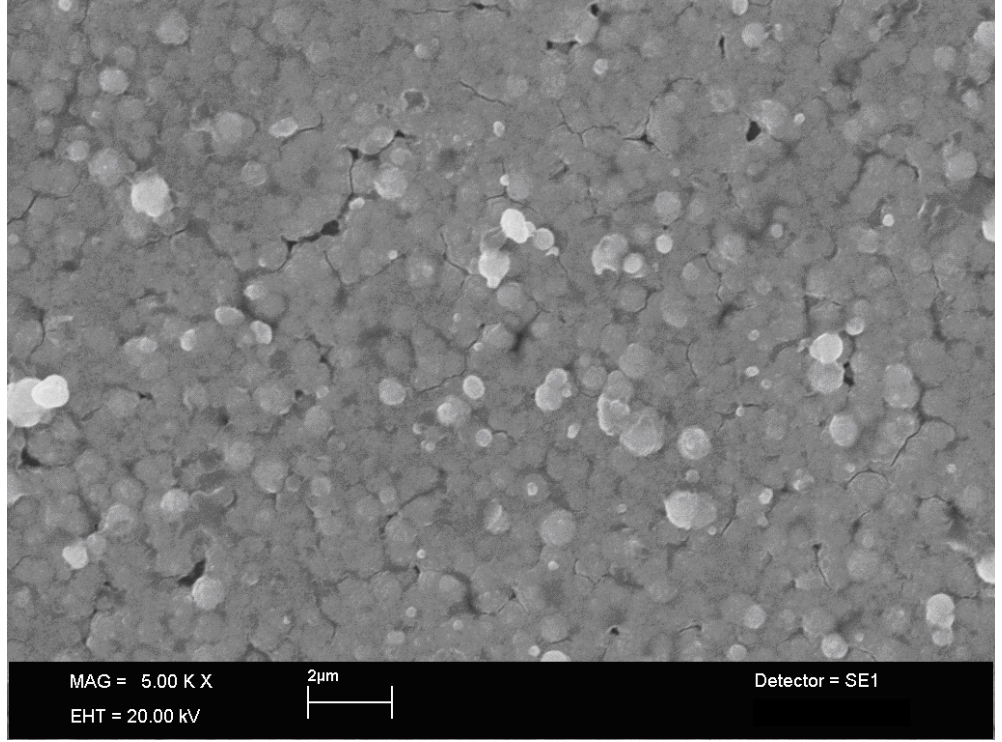
Şekil 4.5. Tavlanmamış CdSe filminin SEM görüntüsü.



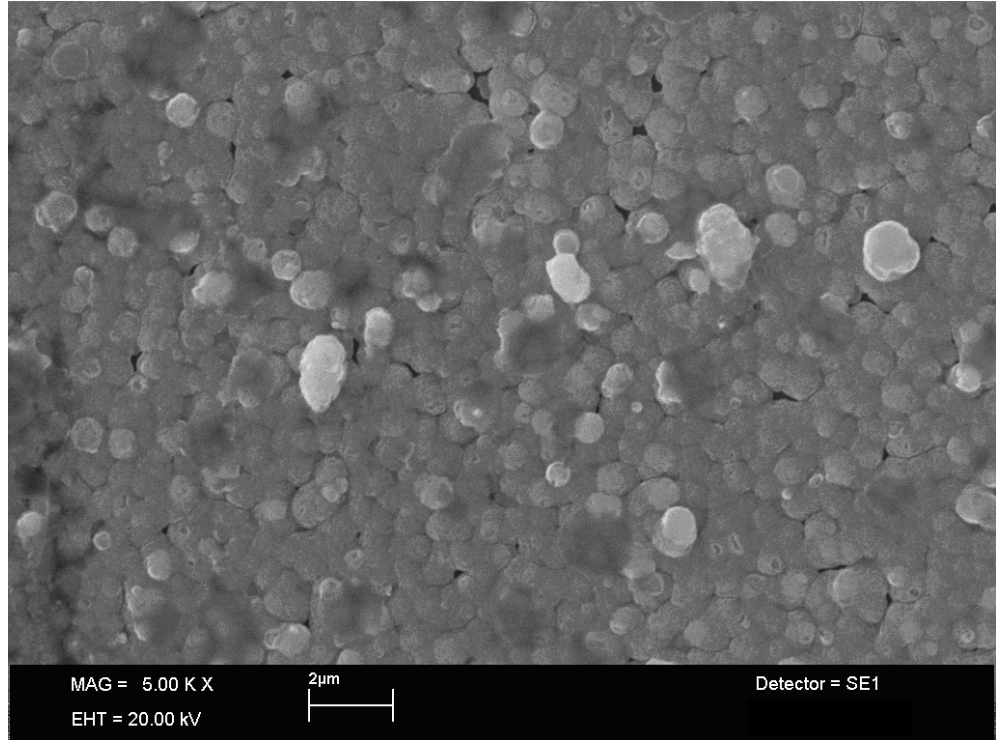
Şekil 4.6. 100°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin SEM görüntüsü.



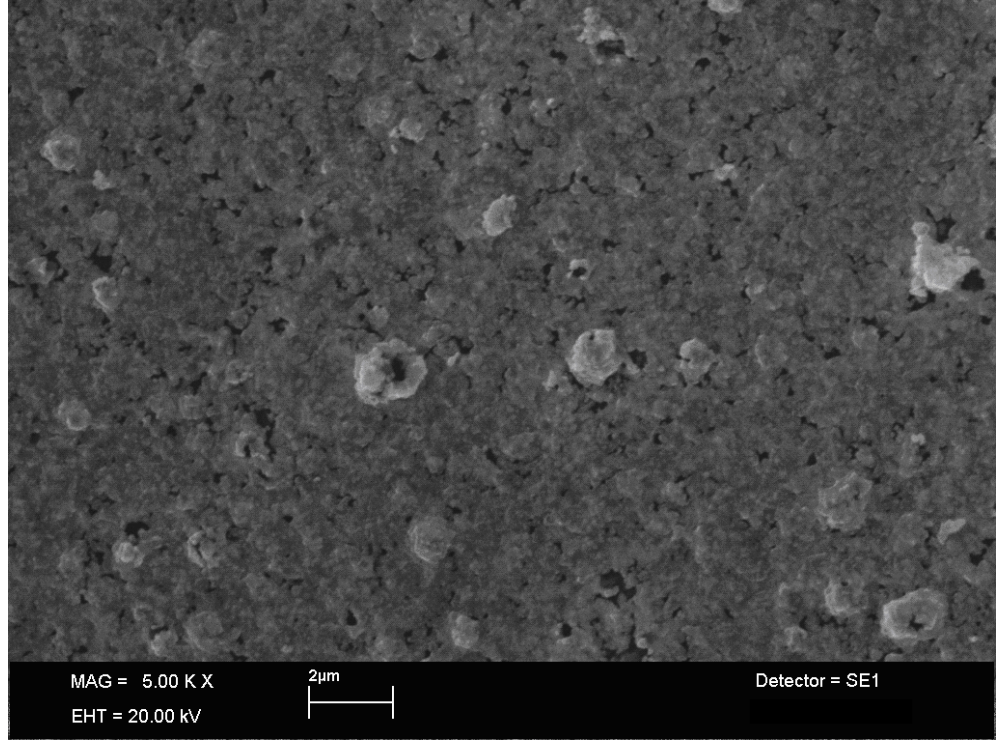
Şekil 4.7. 200°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin SEM görüntüsü.



Şekil 4.8. 300°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin SEM görüntüsü.



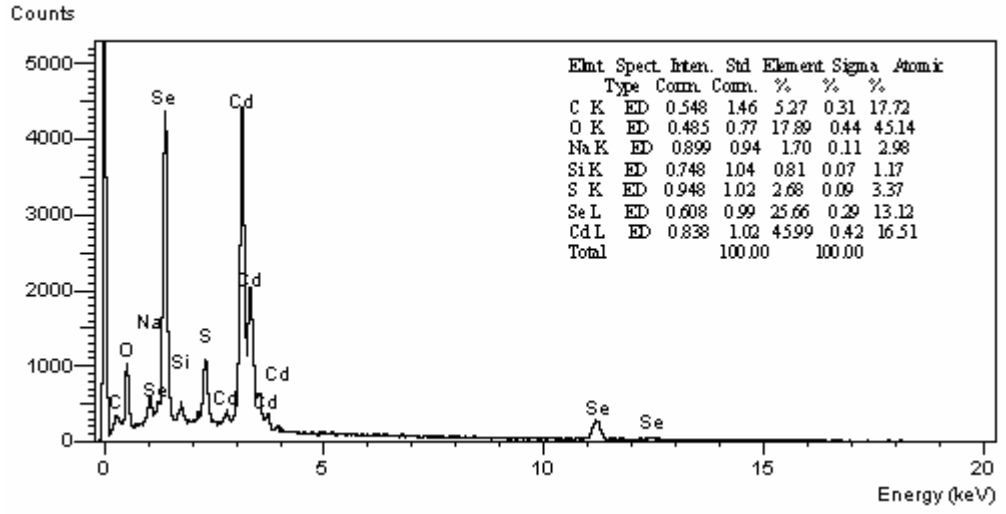
Şekil 4.9. 400°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin SEM görüntüsü.



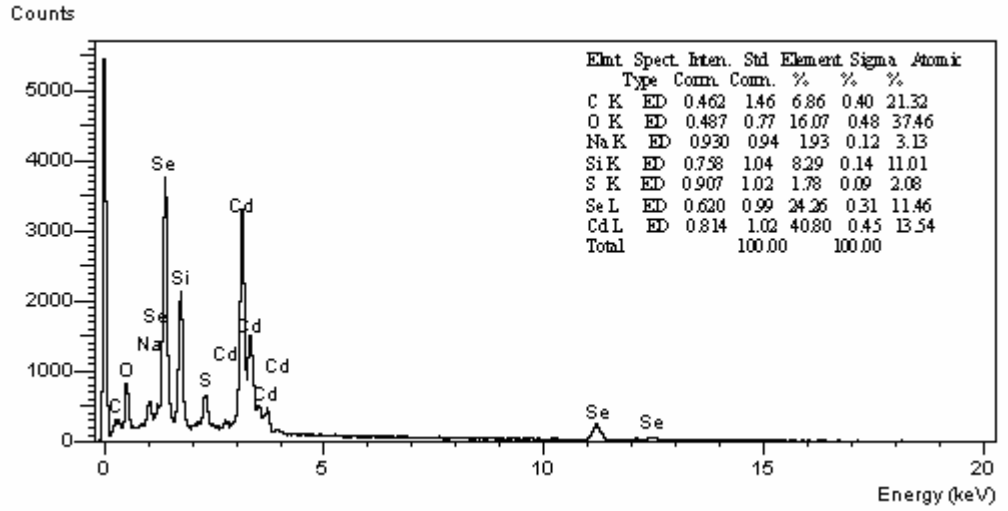
Şekil 4.10. 500°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin SEM görüntüsü.

4.5. FARKLI SICAKLIKTA ELDE EDİLEN CdSe FİMLERİNİN X-IŞINI ENERJİ DAĞINIMI (EDX) ÖLÇÜMLERİ

60 ve 70°C’lerde elde edilen filmlerin EDX analizleri Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de gösterilmiştir. 60°C’de elde edilen filmde Se^{2-} iyonlarının atomik yüzdesi 70°C’deki filme göre daha büyüktür. Bu da sıcaklık arttıkça Cd^{2+} ve Se^{2-} iyonlarının daha çok uçmasından kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 4.11. 60°C’de elde edilen CdSe filminin EDX analizi.

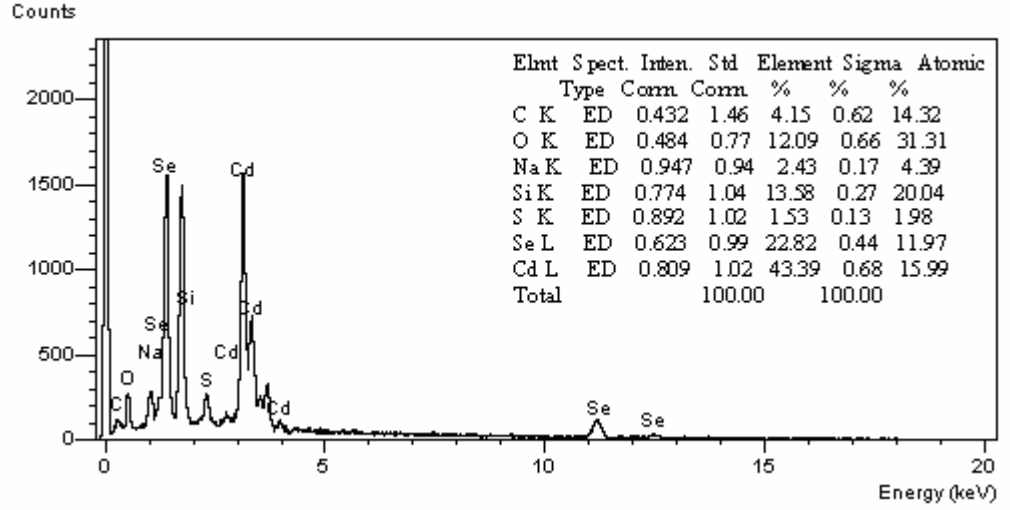


Şekil 4.12. 70°C’de elde edilen CdSe filminin EDX analizi.

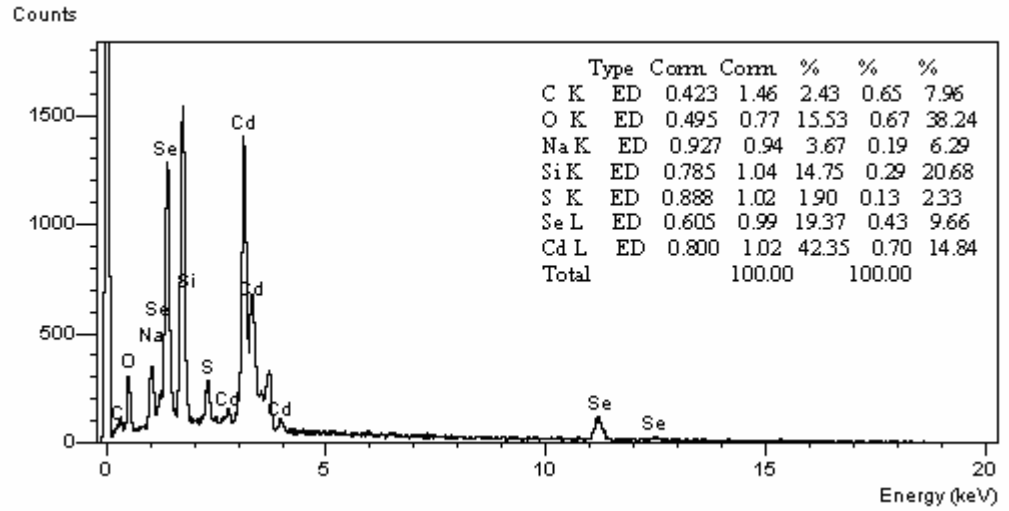
4.6. CdSe FİMLERİNİN AZOT ORTAMINDA TAVLANMASININ X-İŞİNİ ENERJİ DAĞINIMI (EDX) ÖLÇÜMLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

X-ışını kırınım ölçümleri için azot ortamında tavlanan CdSe filmlerinin EDX analizleri Şekil 4.13- Şekil 4.19 arasında gösterilmiştir. Bütün filmlerde Cd²⁺ iyonlarının atomik yüzdeleri daha büyüktür. Analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi

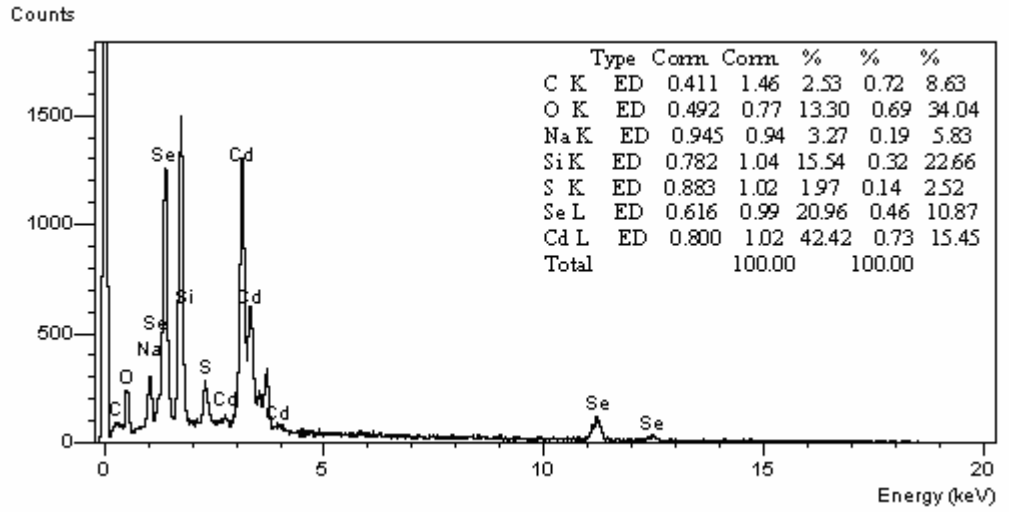
tavlama sıcaklığı arttıkça Se^{2-} iyonlarının atomik yüzdesi azalmıştır. Çünkü yüksek sıcaklıklarda Se^{2-} iyonlarının uçtuğu gözlenmiştir.



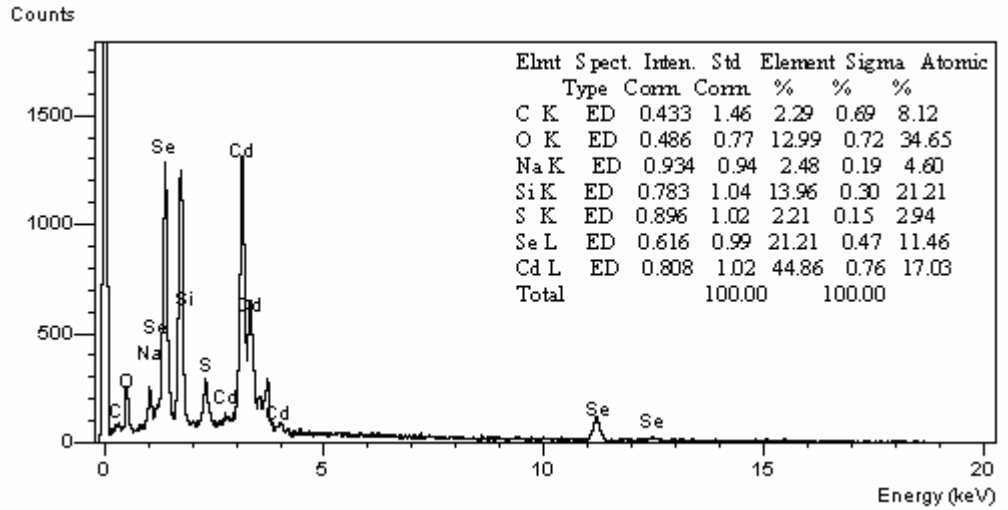
Şekil 4.13. Tavlınmamış CdSe filminin EDX analizi.



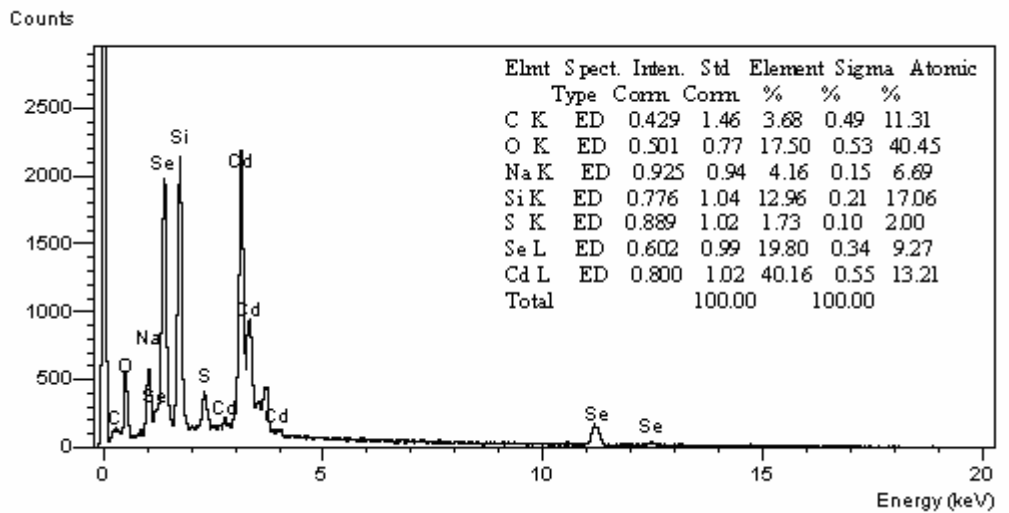
Şekil 4.14. 100°C'de azot ortamında tavlınan CdSe filminin EDX analizi.



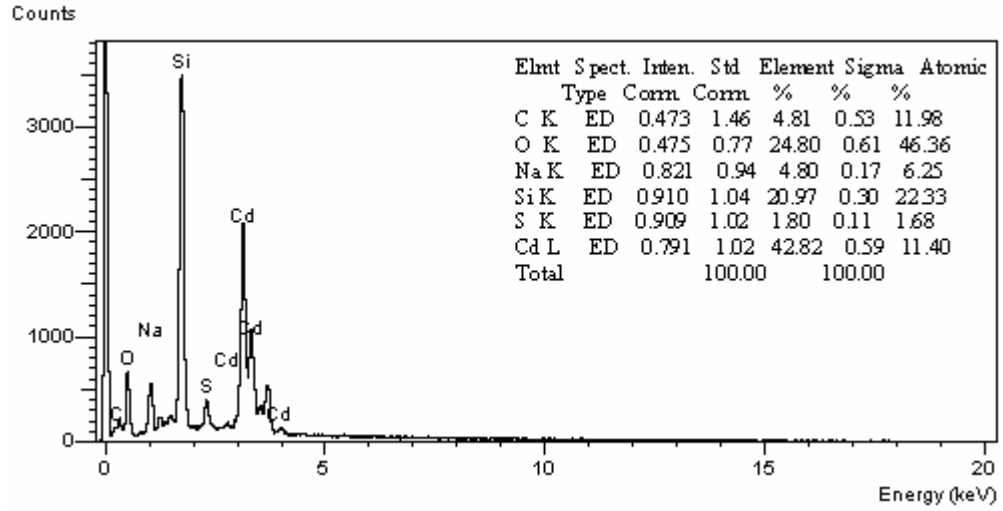
Şekil 4.15. 200°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin EDX analizi.



Şekil 4.16. 300°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin EDX analizi.



Şekil 4.17. 400°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin EDX analizi.



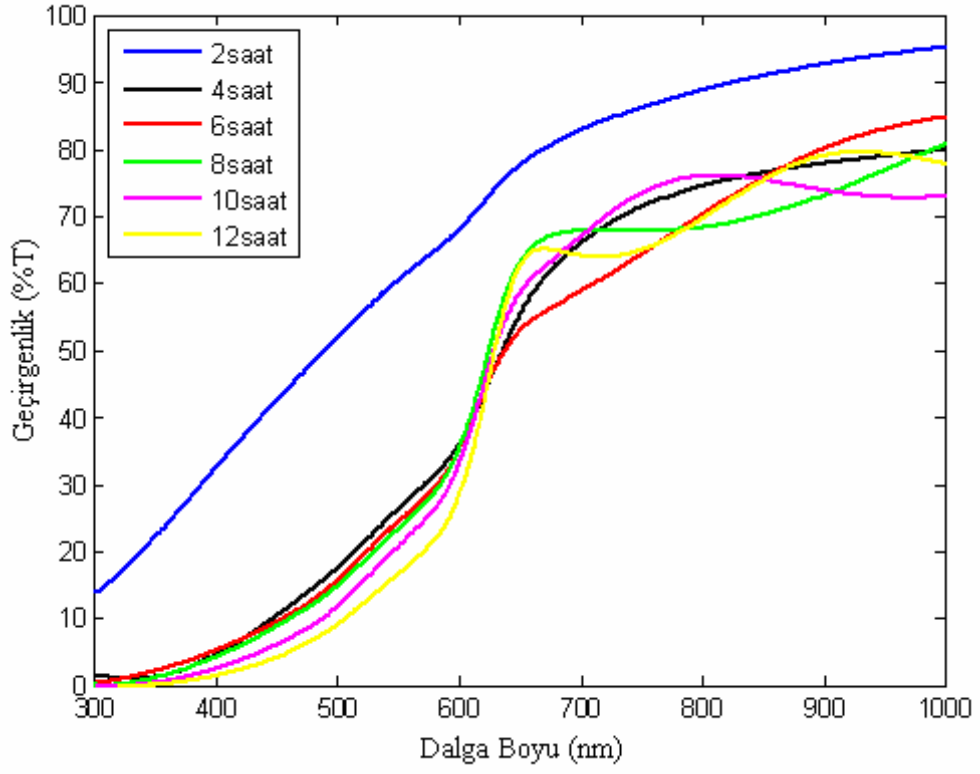
Şekil 4.18. 500°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin EDX analizi.

4.7. CdSe FİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

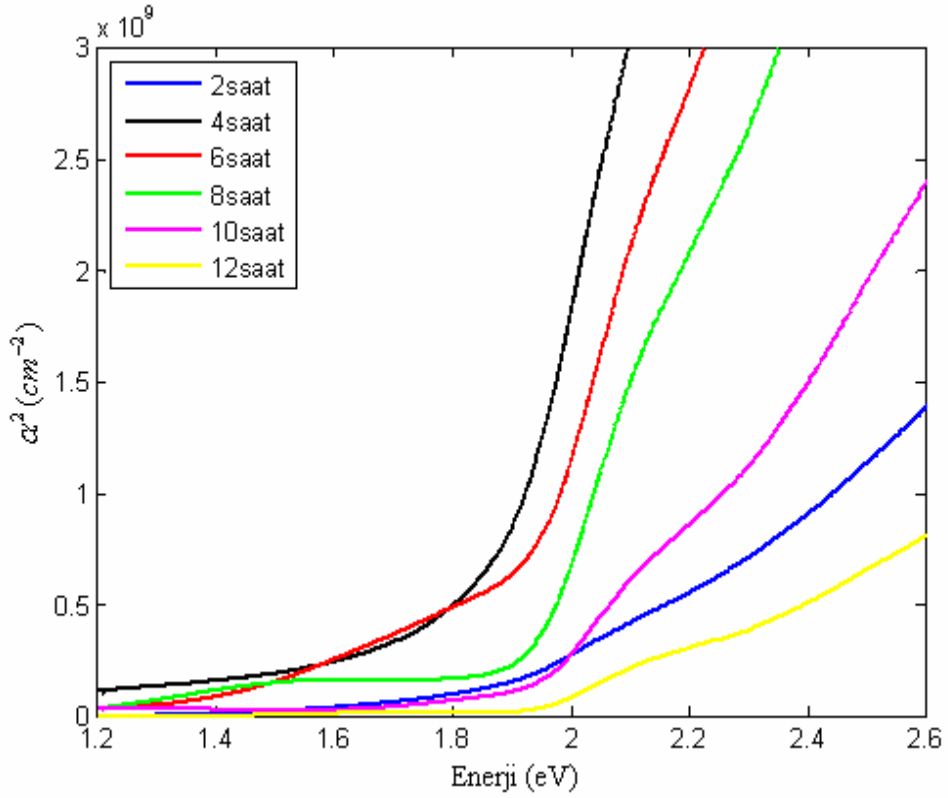
CdSe filmlerinin optiksel özelliklerini belirleyebilmek için farklı sıcaklıklarda, farklı depolama sürelerinde farklı kalınlıklı filmler elde edilmiştir. Bu filmlerin geçirgenlikleri (%T), dalga boyu 190–1100 nm aralığında olan UV-Visible spektrofotometre (SHIMADZU UV–1700) ile oda sıcaklığında ölçülmüştür. Bu ölçümler sırasında filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin alt taban soğurmasından bağımsız olmasını sağlamak için önce camdan cama geçirgenlik ölçümü yaparak zemin düzeltmesi yapılmıştır. Yarıiletkenlerin soğurma katsayısı (α) ile yasak enerji aralığı (E_g) arasında

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n / h\nu \quad (4.2)$$

bağıntısı vardır. Burada A bir sabiti, $h\nu$ foton enerjisini, n doğrudan bant aralığına sahip yarıiletkenler için 1/2’ye eşit olan bir sabiti göstermektedir. Filmlerin yasak enerji aralığı Denklem (4.2) kullanılarak hesaplanmıştır. Bunun için önce α^2 - $h\nu$ grafiği çizilir ve bu grafiğin eğiminin $h\nu$ eksenini kestiği yer filmin yasak enerji aralığını verir.



Şekil 4.19. 60°C’de farklı kalınlıklı CdSe ince filmlerinin %T- λ grafiği.



Şekil 4.20. 60°C’de farklı kalınlıklı CdSe ince filmlerinin α^2 - $h\nu$ grafiği.

60°C’de 2’şer saatlik ardışık daldırmalar yapılarak elde edilen CdSe filminin geçirgenlik-dalga boyu ve $\alpha^2 - h\nu$ grafikleri sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de gösterilmiştir.

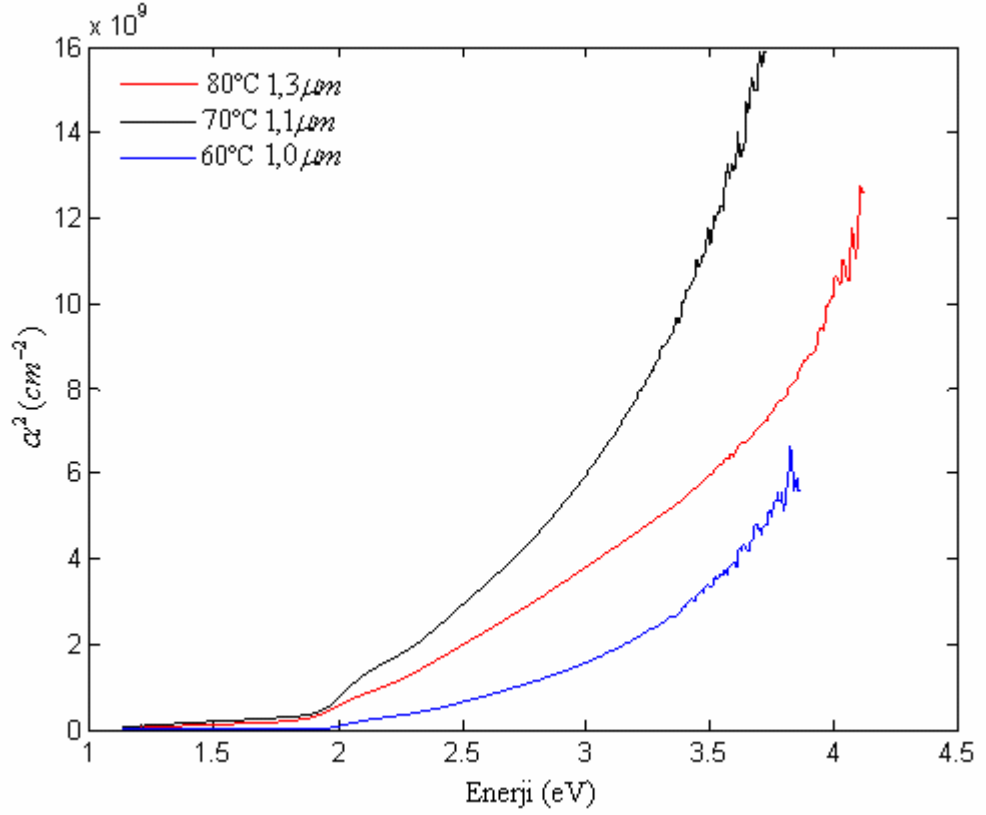
Kimyasal depolama yöntemiyle 60°C’de elde edilen farklı zamanlarda değişik kalınlıklarda elde edilen CdSe ince filminin optik geçirgenlik değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği Şekil 4.19’da gösterilmiştir. Elde edilen bu altı farklı kalınlıktaki CdSe ince film örneklerinin bant içi soğurmasının kalınlıkla azaldığı, geçirgenlik değerlerinin ise daha keskin ve daha küçük dalga boylarına doğru olduğu gözlemlendi. Ayrıca bu filmlerin soğurma değerlerinin karesinin enerjiye karşı grafiği Şekil 4.20’de gösterilmiştir. Filmlerin optik geçirgenlikleri belirlendikten sonra, filmlerin soğurma katsayıları, geçirgenlik ve kalınlık değerleri Denklem (3.22) ve Denklem (3.52) yardımıyla hesaplandı. Şekilden görüldüğü gibi düşük enerji bölgelerinde soğurma katsayısı küçük, yüksek enerji bölgelerinde ise soğurma katsayısı hızla ve enerjinin artışı ile orantılı olarak artmaktadır. Ayrıca bu grafiklerden hesaplanan soğurma katsayıları ve bunların enerjiye karşı değişiminden kalın film için soğurma katsayısının daha düşük değerler aldığı bulundu. Bunun sebebi elde edilen filmin optik, direnç gibi özellikleri etkileyen yüzey, boşluk ve tanecik yapıdan kaynaklandığı düşünüldü.

Çizelge 4.3. 60°C’de farklı depolama süresinde farklı kalınlıkta elde edilen CdSe ince filmleri için bant keskinliği ve enerji aralığının kalınlıkla değişimi.

Depolama Süresi (saat)	Enerji aralığı E_g (eV)	Bant keskinliği B (cm^{-2}/eV)
2	2,06	$2,69 \times 10^9$
4	1,97	$13,69 \times 10^9$
6	1,93	$9,55 \times 10^9$
8	1,93	$6,85 \times 10^9$
10	1,93	$2,88 \times 10^9$
12	1,93	$1,07 \times 10^9$

$\alpha^2 - h\nu$ değişiminde daha ince olan örnekte bant keskinliğinin daha az olduğu ancak soğurmanın az olması gerektiği bölgede beklenenden daha fazla soğurma olduğu gözlemlendi. Soğurma katsayısının değişiminden filmlerin kalınlaştıkça

düzelmişti, filmin yapısındaki değişmenin daha iri kristal taneciklerinin oluşumundan kaynaklandığı sonucuna varıldı.



Şekil 4.21. Farklı sıcaklıklarda farklı kalınlıklarda elde edilen CdSe filminin $\alpha^2 - h\nu$ grafiği.

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda farklı kalınlıkta elde edilen CdSe ince filmleri için enerji aralığının kalınlıkla değişimi.

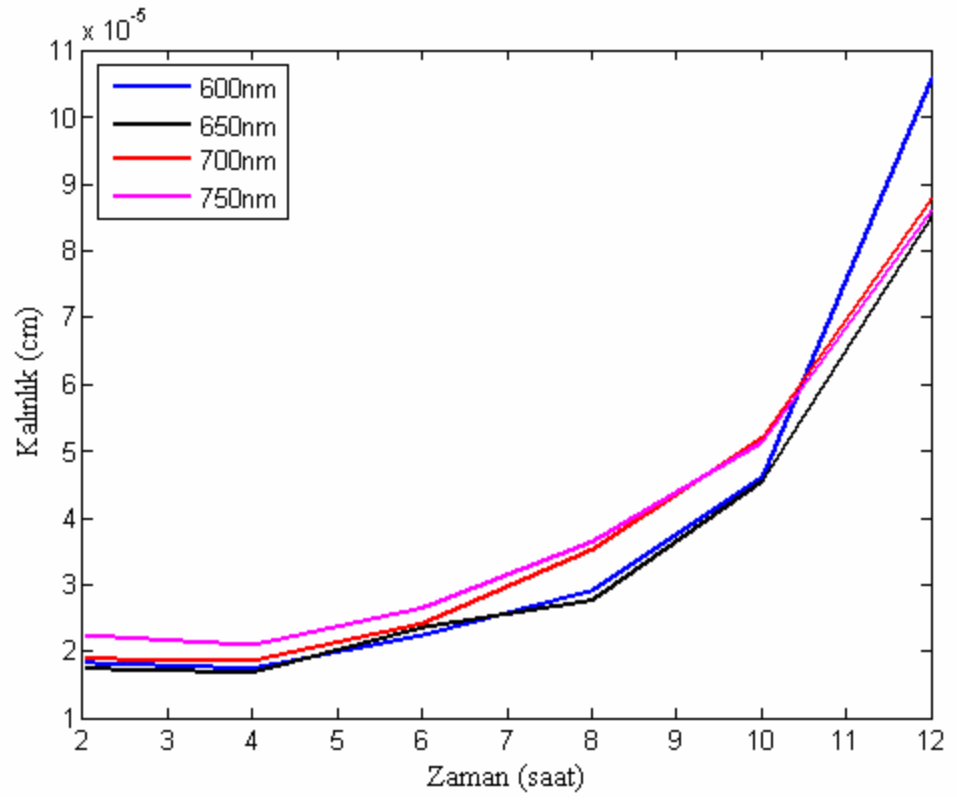
Sıcaklık (°C)	Kalınlık (μm)	Enerji aralığı E _g (eV)
60	1.00	1,93
70	1.10	1,84
80	1.30	1,80

60°C, 70°C ve 80°C'de elde edilen farklı kalınlıklı CdSe ince filmlerinin $\alpha^2 - h\nu$ grafiği Şekil 4.21. de, Çizelge 4.4 ise bu filmler için enerji aralığının kalınlıkla değişimini gösterilmektedir.

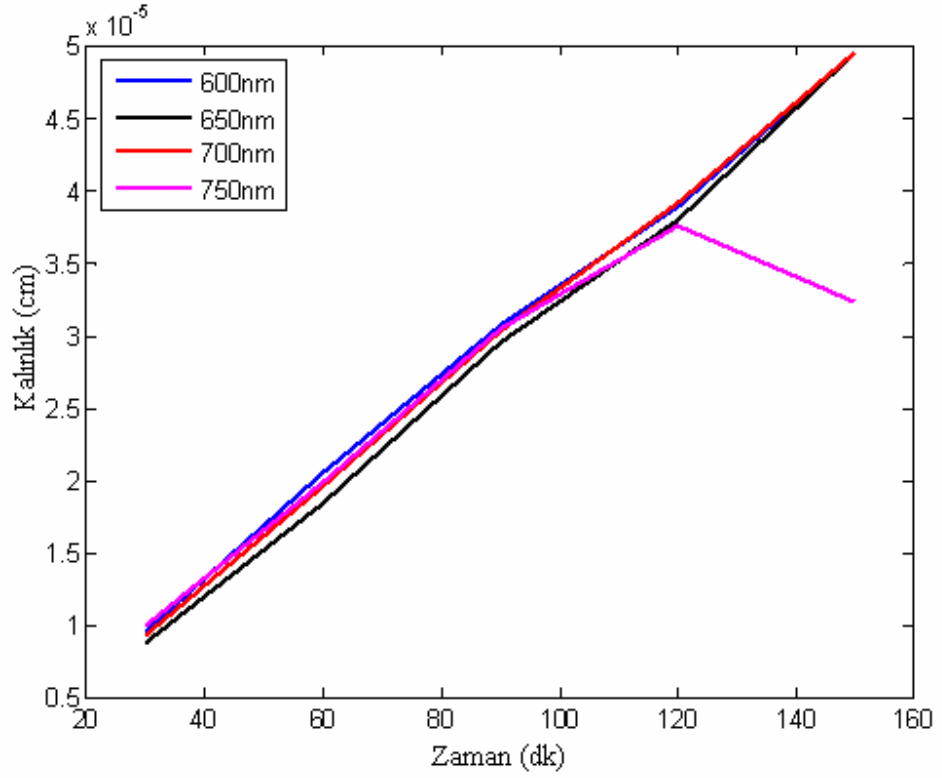
Filmlerin kalınlığına bağlı olarak optik özelliklerin değişiminde birbirinden ayrı iki özellik gözlenmektedir. Bant içi soğurmasında kalınlıkla beraber belirgin bir azalma, başka bir deyişle filmde düzelme net olarak gözlenmektedir. Bu da kalınlık büyüdükçe tanecik büyüklüğünün artması, hacim başına daha az ara kesit oluşturduğunda yasak enerji durumlarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Bant kenarı ve banttandan banda soğurma bölgesinde ise bant kenarı keskinliğinde belirgin bir değişiklik olmamasına karşın soğurma katsayısının net bir şekilde azaldığı görülmüştür. Tanecik büyüklüğünün artması boşluk artımını da getirdiğinden bant içi soğurması ince filmine göre daha az olmaktadır.

4.8. CdSe İNCE FİMLERİNİN BÜYÜME HIZLARININ BELİRLENMESİ

60°C’de 2’şer saatlik ardışık daldırmalar yapılarak farklı kalınlıkta elde edilen CdSe filmleri için farklı dalga boylarındaki kalınlık-zaman grafiği şekil 4.22’de gösterilmiştir. CdSe ince filmlerinin kalınlıklarının zamana bağlı değişimi değişik dalga boyları için elde edilmiştir. Büyüme serisindeki filmlerin kalınlık belirlemelerinde filmlerin her etapta girişim için uygun kalınlıkta olmadıklarından soğurma değerlerini kullanarak kalınlık hesaplandı. Soğurma katsayıları benzer koşullardaki kalın filmlerden elde edildi. Bu yöntemle kalınlık bulunurken kullanılacak dalga boyu önemli olmaktadır. Hangi dalga boyundaki soğurmanın referans alınacağının belirlenmesi için 600, 650, 700,1100 nm lerdeki soğurma değeri baz alınarak kalınlıklar hesaplandı. 900 nm ve daha büyük λ ’lar soğurma olmadığı bölgeler olduğundan uygun değildir. 700 nm ise tam bant kenarına karşılık geldiğinden filmde filmde çok değişik soğurma özelliklerine sahiptir. 300, 400 ve 500 nm’de geçirgenlikte çok küçük değerlere karşılık geldiğinden en uygun 600nm bulunmuştur.



Şekil 4.22. 60°C’de büyütülen CdSe filminin kalınlık-zaman grafiği.

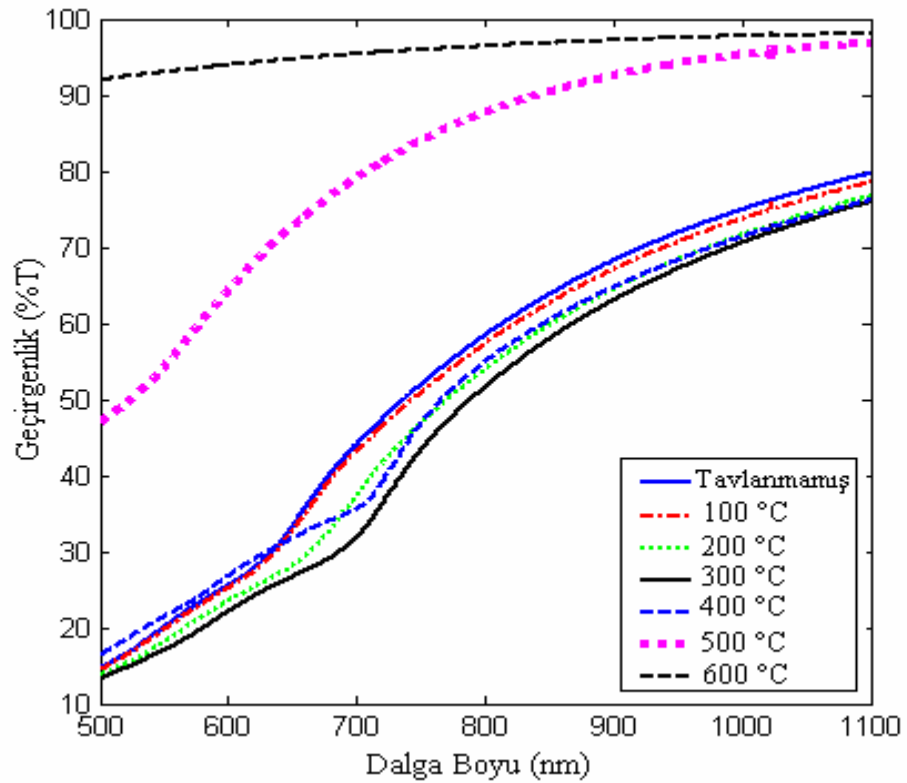


Şekil 4.23. 80°C’de büyütülen CdSe filminin kalınlık-zaman grafiği.

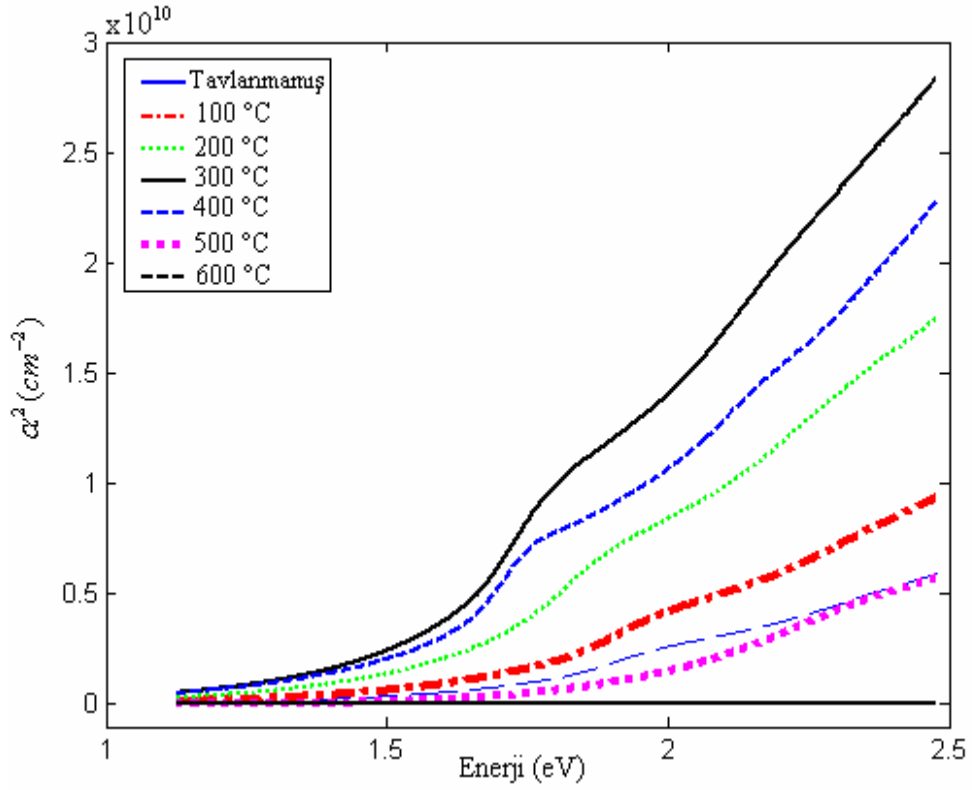
Şekil 4.23 80 °C’de 30 dakikadan 150 dakikaya kadar 30’ar dakikalık ardışık daldırmalar sonucu elde edilen CdSe ince filmlerinin kalınlıklarının zaman bağlı değişimi değişik dalga boyları için elde edilmiştir. Şekil 4.23’e baktığımızda yüksek sıcaklıklarda oluşum lineer olarak zaman içinde değişiyor. Şekil 4.22’de ise düşük sıcaklıklarda oluşum hızının düşük olması dolayısıyla çözeltideki iyon konsantrasyonunun artması ile açıklanabilir.

4.9. HAVA ORTAMINDA TAVLAMAMANIN CdSe FİMLERİNİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Hava ortamında tavlamanın CdSe filmlerinin optiksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için 80°C’de 30’ar dakikalık ardışık daldırmalar yapılarak 150dk’da elde edilen film farklı sıcaklıklarda 1’er saat hava ortamında tavlansmıştır. Her tavlamadan sonra filmin optik geçirgenliği ölçülmüştür. Farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan filmin geçirgenlik-dalga boyu ve $\alpha^2 - h\nu$ grafikleri sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de gösterilmiştir.



Şekil 4.24. Hava ortamında tavlanan CdSe filminin %T-λ grafiği



Şekil 4.25. Hava ortamında tavlanan CdSe filminin $\alpha^2 - h\nu$ grafiği.

Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan CdSe ince filmleri için enerji aralığı değişimi.

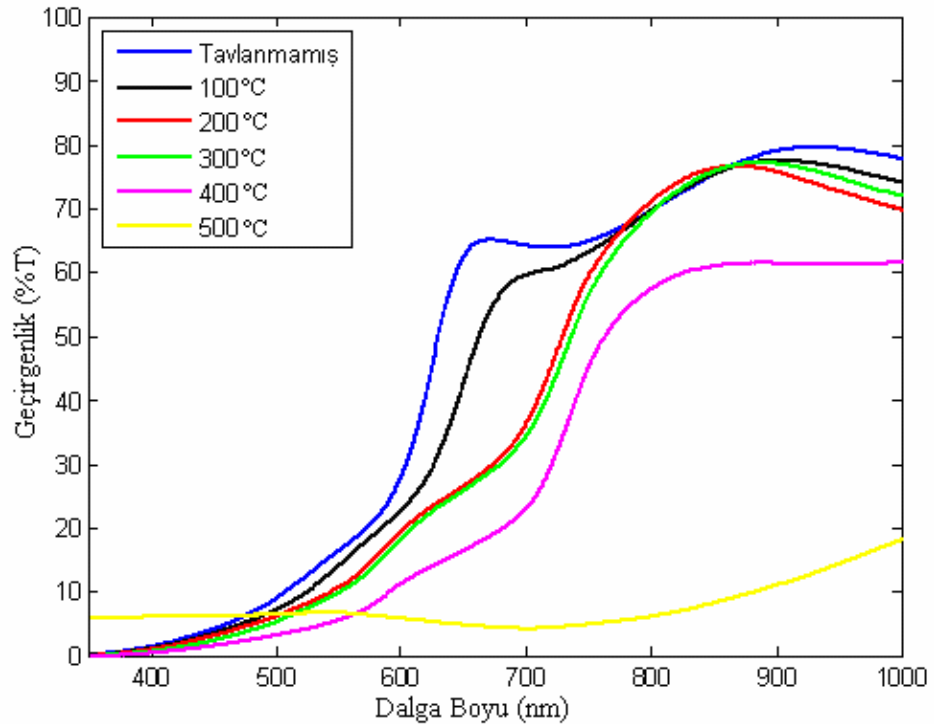
Tavlama Sıcaklığı (°C)	Enerji aralığı E_g (eV)
Tavlammamış	1.63
100	1.60
200	1.54
300	1.50
400	1.46
500	1.74
600	1.07

Bu örnek için tavlamanın olmadığı durumda E_g yaklaşık olarak 1.63 eV ve tavlandıktan sonra ise 1.60–1.07 eV arasında değişmektedir. E_g değeri tavlama sıcaklığıyla yaklaşık 0.1 eV azalmıştır. Literatürdeki E_g değeri 1.74 eV dur. Çizelgeden değerlere bakıldığı zaman literatüre [31] en yakın değer 500°C’de görülmektedir.

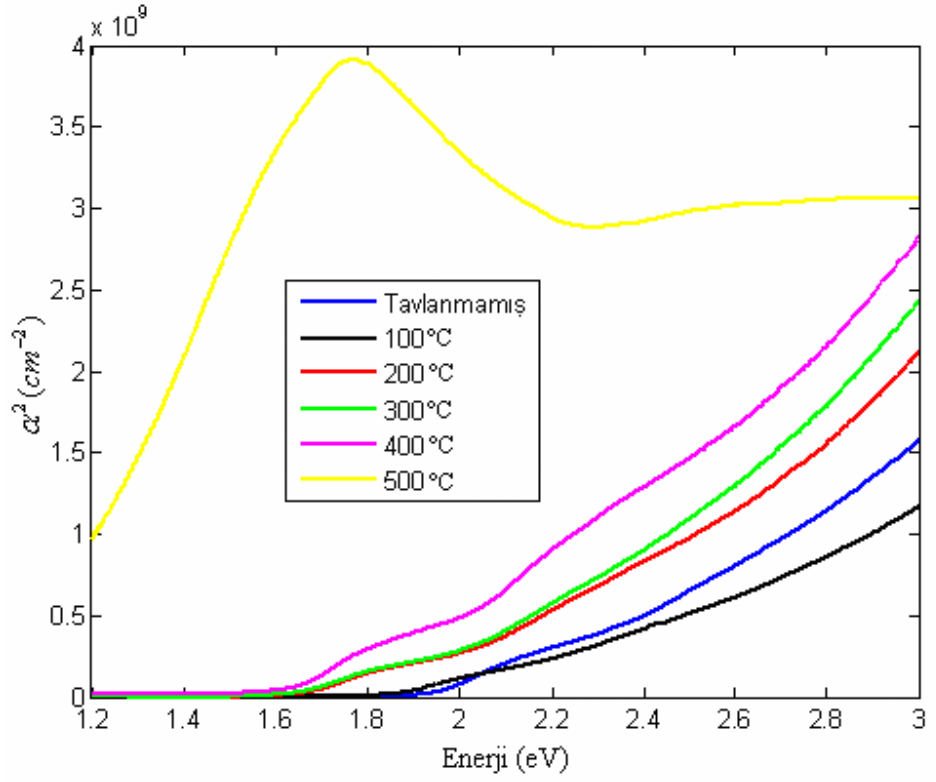
Tavlama ile filmlerin optik özelliklerinde belirgin değişiklikler olması beklenen bir değişimdir. Buradaki mantık, filmdeki atomların termodinamik olarak en kararlı dizilime gelmeden yapının oluşması nedeniyle, ısıtma ile olması gereken yere gidecekleri ilkesine dayanır. Ayrıca katı içinde bulunan öteki kusurları da ışınımına bağlı bozukluk, yüzey enerji durumları boşluklar gibi tavlama ile düzeldiği genel doğru olarak bilinmektedir. Örneğimizde tavlamanın etkisi örnek içine hapsolan suyun uçması ve yerini çeşitli boşluklara bırakması ve filmdeki selenürün bir miktarının uçması gibi düşünülebilir.

4.10. AZOT ORTAMINDA TAVLAMANIN CdSe FİMLERİNİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

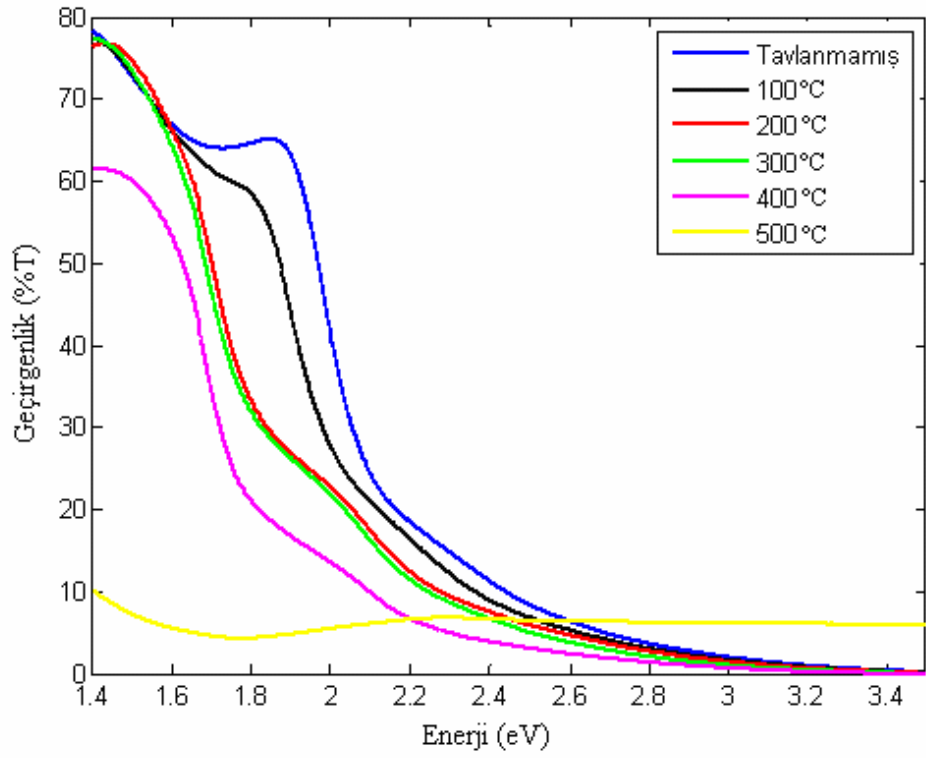
Azot ortamında tavlamanın CdSe filmlerinin optiksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için 60°C’de 2’şer saatlik ardışık daldırmalar yapılarak 12 saatte elde edilen film farklı sıcaklıklarda 1’er saat azot ortamında tavlansmıştır. Her tavlama sonrası filmin geçirgenliği ölçülmüştür. Farklı sıcaklıklarda azot ortamında tavlanan filmin geçirgenlik-dalga boyu, $\alpha^2 - h\nu$, geçirgenlik- $h\nu$ grafikleri sırasıyla Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de gösterilmiştir.



Şekil 4.26. Azot ortamında tavlanan CdSe filminin %T- λ grafiği.



Şekil 4.27. Azot ortamında tavlanan CdSe filminin $\alpha^2 - h\nu$ grafiği.



Şekil 4.28. Azot ortamında tavlanan CdSe filminin %T- $h\nu$ grafiği.

Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda azot ortamında tavlanan CdSe ince filmleri için enerji aralığı değişimi.

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Enerji aralığı E_g (eV)
Tavlammamış	1,93
100	1,81
200	1,80
300	1,62
400	1,60
500	-

Azot ortamında tavlanan bu film için de depolandığı durumdaki yasak enerji aralığı (E_g) yaklaşık 1.93 eV 'dur. Tavlandığı durumlarda ise 1.81–1.60 eV aralığında değişmektedir. Burada da havada tavlananın aksine tavlama sıcaklığı arttıkça azalma olduğu gözlenmiştir.

Bizim örneğimizde de 100–200°C de tavlamayla yaklaşık 0.1 eV azaldığı kaydedilmiştir. Dolayısıyla azot ortamında filmleri tavlama için uygun sıcaklık 100–200 °C olduğu söylenebilir. Çünkü bu durumda elde edilen $E_g = 1.81–1.80$ eV'tur. Bu değer de literatürde belirtilen değerlere yakındır.

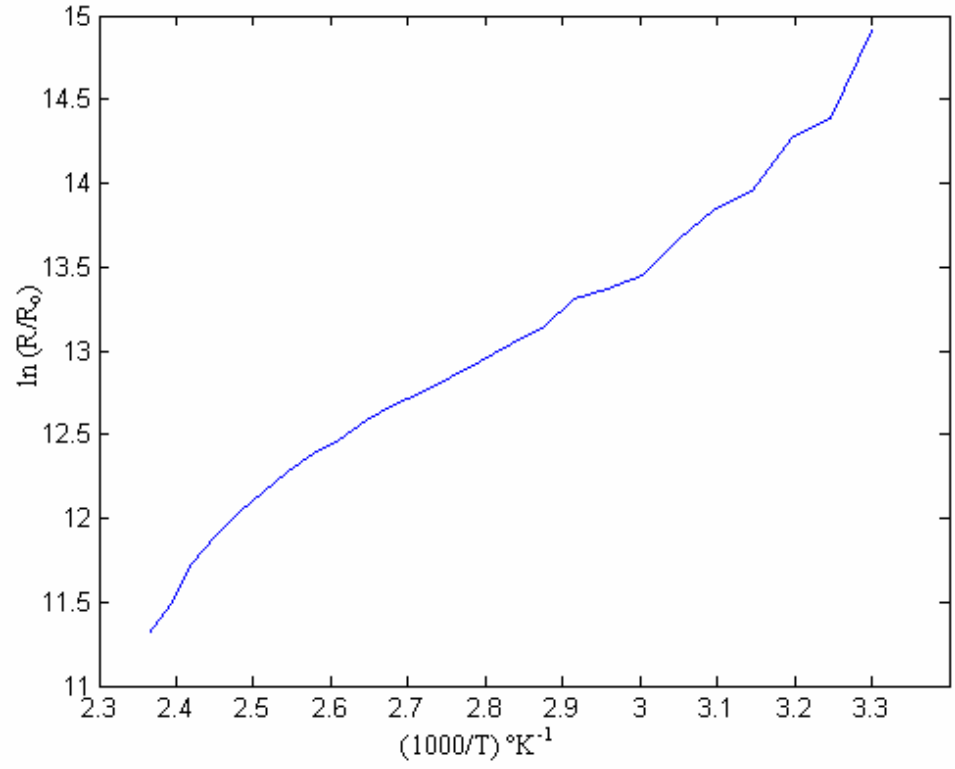
4.11. CdSe FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

Kimyasal depolama yöntemiyle elde edilen CdSe ince filmlerinin elektriksel özellikleri önce Co-Planer yöntemiyle sonra 4'lü Probe yöntemiyle ölçümler yapılarak incelenmiştir.

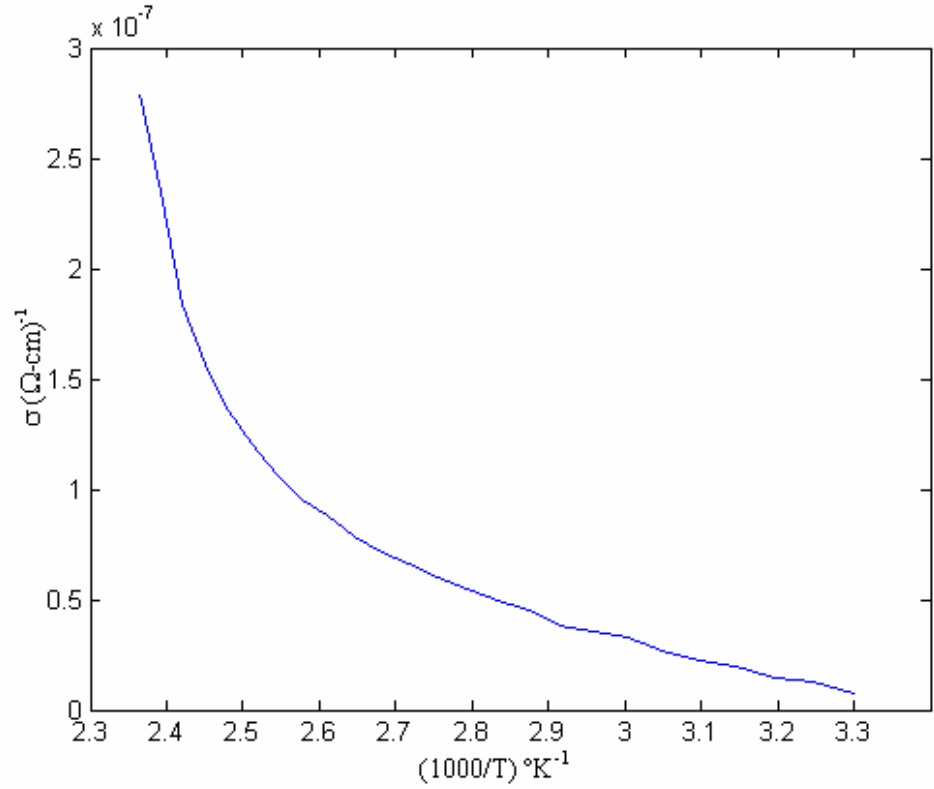
Co-Planer yöntemi için filmlerin üzerine elektriksel kontaklar yapılır. Bu kontaklar paralel eş düzlemlidir. Genellikle İndiyum (In) ya da Gümüş (Ag) kontaklar tercih edilir. Çünkü bu kontakların film ile etkileşmesi yok denecek kadar azdır.

Filmlerin aktivasyon enerjisi direnç-sıcaklık eğrisinden belirlenebilir. Elektron ve onun bıraktığı deşik elektrik alan ile hareket ettiklerinden her ikisinin de iletkenliğe bir katkısı vardır. CdSe ince filmlerinin oda sıcaklığındaki elektriksel

direnci $8 \times 10^5 \Omega\text{-cm}$ ve daha yüksek sıcaklıklarda $6,23 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$ arasında rapor edilmektedir. Bu çalışmada elde edilen film direnci $12 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 'dir. Yarıiletken ince filmlerde elektronik geçiş özellikleri filmlerin yapısal karakteristiğine (tanecik şekli, tanecik büyüklüğü, örgü kusurları, vb.) bağlıdır [14]. Yüksek direncin nedenini ara yüzey saçılmasının direnci büyütmesi olarak düşünebiliriz [27]. Bilindiği gibi katkısız filmlerde enerji aralığı yüksek ve bant içi durumlar çok azsa iletkenlik yine yüksek olmaktadır. Burada direncin ara yüzeyden mi yoksa başka etkilerden mi kaynaklandığını aktivasyon enerjisine bakılarak karar verebilir. Aktivasyon enerjisinin 0.34 eV civarında olması (literatürle uygun değer) direnç artımının saçılma kaynaklı olduğunu göstermektedir. Eğer bant içi durumların sayısı çok az olsaydı direnç gene yüksek olacak aktivasyon enerjisi $E_g/2$ değerine yaklaşacaktı. 303–423 °K arasında aktivasyon enerjisi 0.34 eV olarak hesaplanmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda bu değerden büyük değerler almaktadır [14]. Aktivasyon enerjisi ve iletkenlik eğrileri incelendiğinde, iletimin kusur düzeylerini kontrol ettiği söylenebilir. İnce filmlerin elektriksel direnci $R = R_0 \exp[E_a/kT]$ üstel bağıntısıyla [14,20] kuralıyla bulunmuştur. Burada R_0 sıcaklıktan bağımsız direnç, k Boltzmann sabiti ve E_a aktivasyon enerjisidir. İnce film örneğinin aktivasyon enerjisi $\ln(R/R_0)$ 'in $1000/T$ ile değişiminden elde edilen grafikten bulunabilir. 80°C de elde edilen CdSe filmi üzerine paralel eş düzlemlerle indiyum kontaklar yapılarak, sabit gerilimde ($V=30$ V), 30–150°C arasında değişen sıcaklığa karşılık gerilim değerleri kaydedildi. İletkenliğe karşı ($1000/T$) grafiği Şekil 4.30'da gösterilmiştir.



Şekil 4.29. 80°C’de elde edilen CdSe filminin sıcaklığa bağlı direnç değişimi.



Şekil 4.30. 80°C’de elde edilen CdSe filminin sıcaklığa bağlı iletkenliği.

CdSe filmlerinin elektriksel ölçümleri 4'lü Prop yöntemi ile yapılırken akım Keithley 2400 tipi elektrometre ile, voltaj ise Keithley 2400 multimetresi ile ölçüldü. Kullanılan Platin propların yarıçapı 0,5 mm'dir. Ölçümler 310 K – 640 K sıcaklık aralığında Nabertherm tipi P 320 ısıtıcısı içinde yapıldı. Isıtıcının sıcaklığı örnek yanına yerleştirilen standart bir K tipi ısısal çift (thermocouple) ile kontrol edildi.

Depolama sıcaklığının elektriksel özellikler üzerindeki etkisini anlamak için 60 ve 70°C'de depolanan filmlerin elektriksel ölçümleri yapıldı. Filmlerin direçlerinin, iletkenliklerinin ve öz dirençlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33' de gösterilmiştir. Elde edilen veriler yardımıyla filmlerin yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık bölgelerindeki Aktivasyon enerjileri ile direncin sıcaklığa bağlı değişim katsayıları hesaplandı. Bu hesaplama sonuçları Çizelge 4.7'de gösterilmiştir. Çizelge 4.7'den de görüldüğü gibi Yüksek sıcaklık (HR) ve düşük sıcaklık (LR) bölgesi olmak üzere Aktivasyon Enerjisi için iki farklı bölge elde edilmiştir.

Aktivasyon enerjisi;

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a / kT) \quad (4.3)$$

bağıntısından yararlanılarak hesaplanmıştır. Burada ρ , T sıcaklığındaki elektriksel öz direnci; ρ_0 oda sıcaklığındaki elektriksel öz direnci, k Boltzmann sabitini ve E_a aktivasyon enerjisini göstermektedir. Direncin sıcaklıkla değişim katsayısı (α_{TCR}) ise

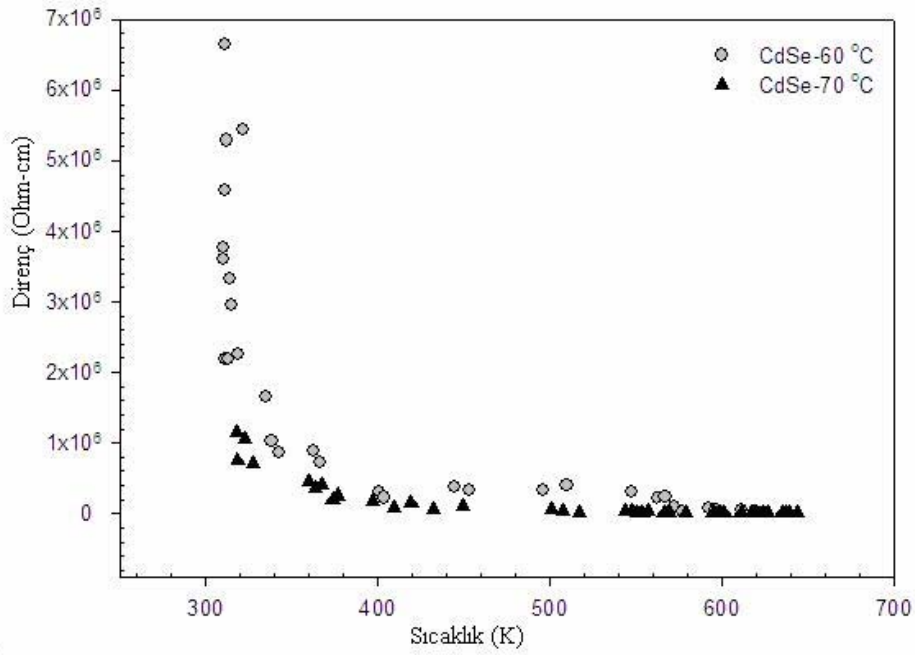
$$\alpha_{TCR} = \left(\frac{1}{\rho_1}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right) = \left(\frac{1}{\rho_1}\right)\left(\frac{\Delta \rho}{\Delta T}\right) \quad (4.4)$$

bağıntısından yararlanılarak hesaplanmıştır. Burada $\Delta T = T_2 - T_1$, $\Delta \rho = \rho_2 - \rho_1$, ρ_1 T_1 sıcaklığındaki öz direnci, ρ_2 ise T_2 sıcaklığındaki öz direnci göstermektedir.

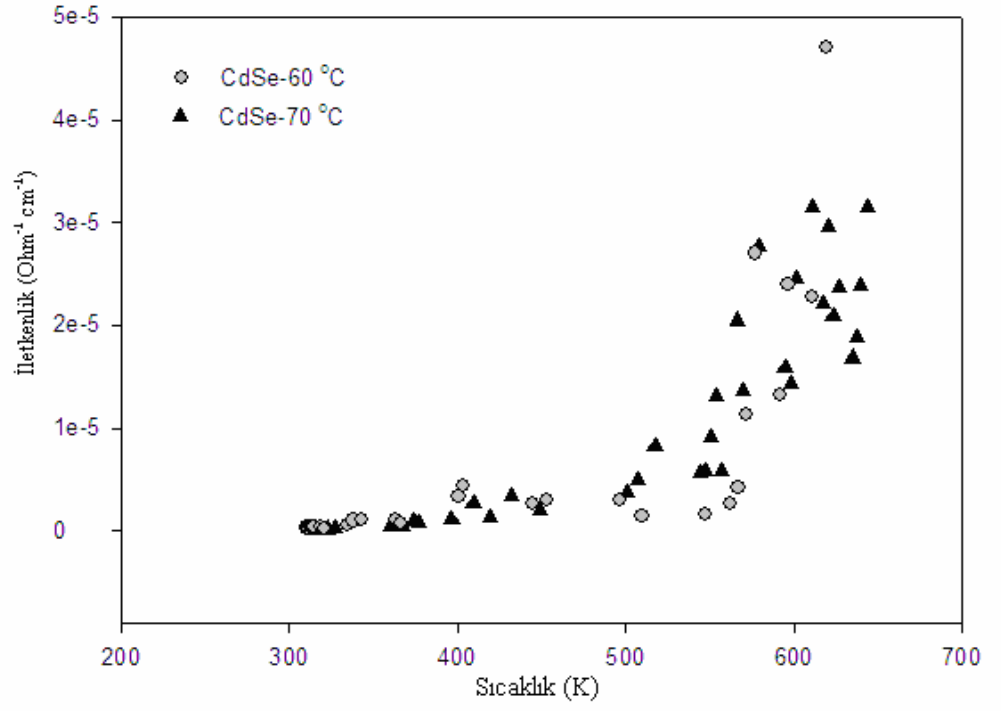
Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda depolanan filmlerin elektriksel özellikleri için yapılan hesaplamalar

Örnek/T	Direnç ρ (Ωcm)		İletkenlik σ (Ωcm) ⁻¹		Aktivasyon Enerjisi E_a (eV)		Dirençin Sıcaklıkla Değişim Katsayısı α_{TCR} ($\times 10^{-3} K^{-1}$)
	315 K	600 K	315 K	600 K	LR	HR	310 K - 640 K
CdSe (60°C)	2.25x10 ⁶	4.17x10 ⁴	4.45x10 ⁻⁷	2.39x10 ⁻⁵	0.28	0.41	-3.27
CdSe (70°C)	1.15x10 ⁶	8.13 x10 ⁴	1.72x10 ⁻⁷	2.45x10 ⁻⁵	0.27	0.35	-3.04

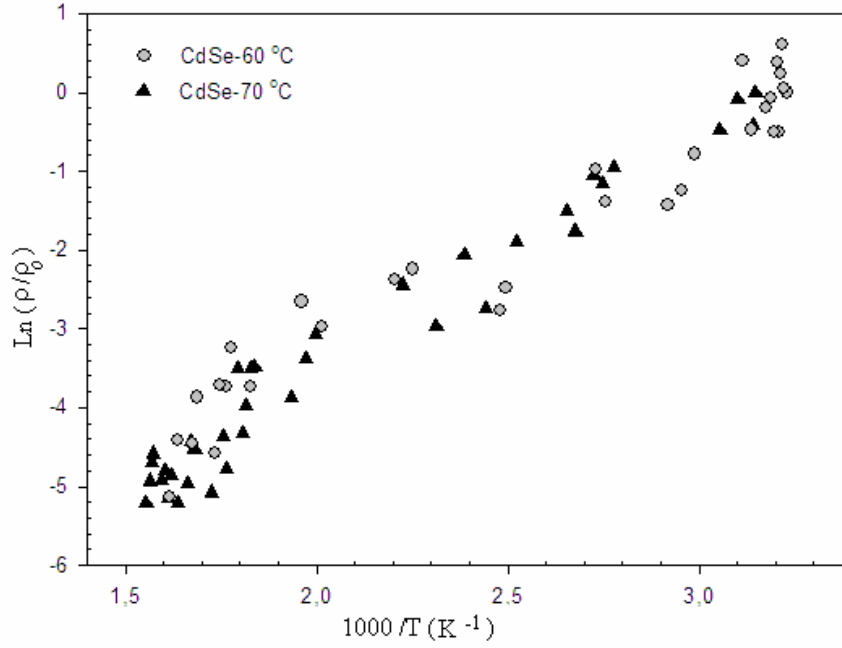
LR: Düşük sıcaklık bölgesi; HR: Yüksek sıcaklık bölgesi



Şekil 4.31. 80°C’de elde edilen CdSe filminin sıcaklığa bağlı direnç değişimi.



Şekil 4.32. 80°C’de elde edilen CdSe filminin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi.



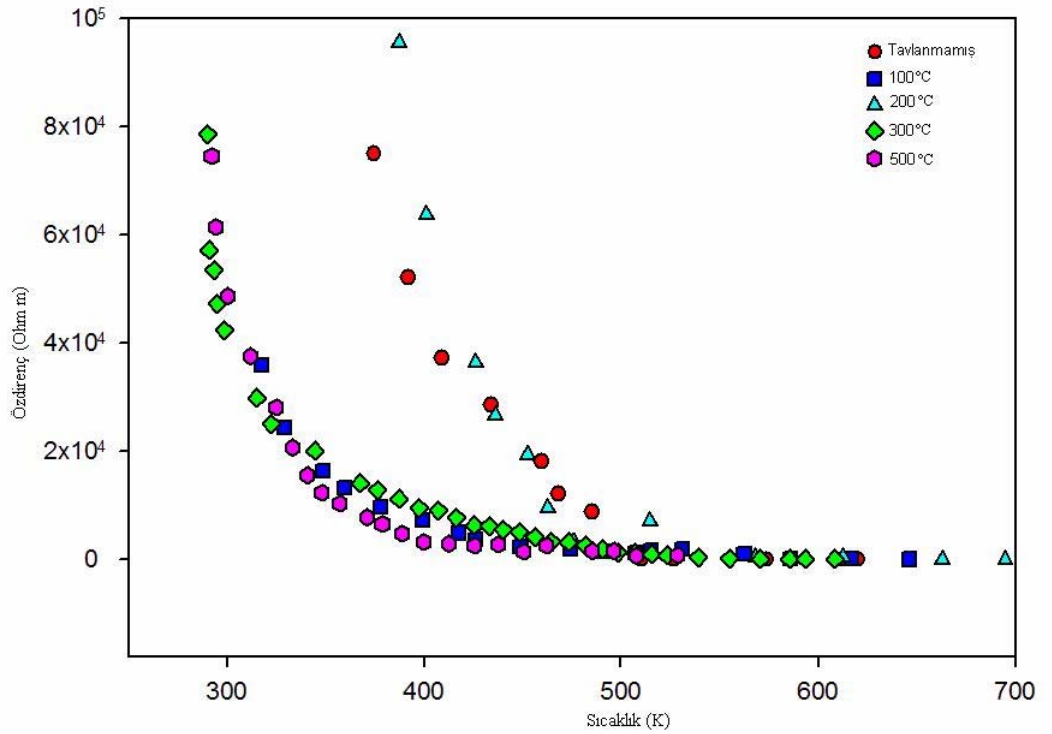
Şekil 4.33. 80°C’de elde edilen CdSe filminin sıcaklığa bağlı öz direnç değişimi.

Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'dan da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça filmlerin dirençleri azalmakta, iletkenlikleri ise artmaktadır. Bu iyi bilinen bir yarıiletken özelliğidir.

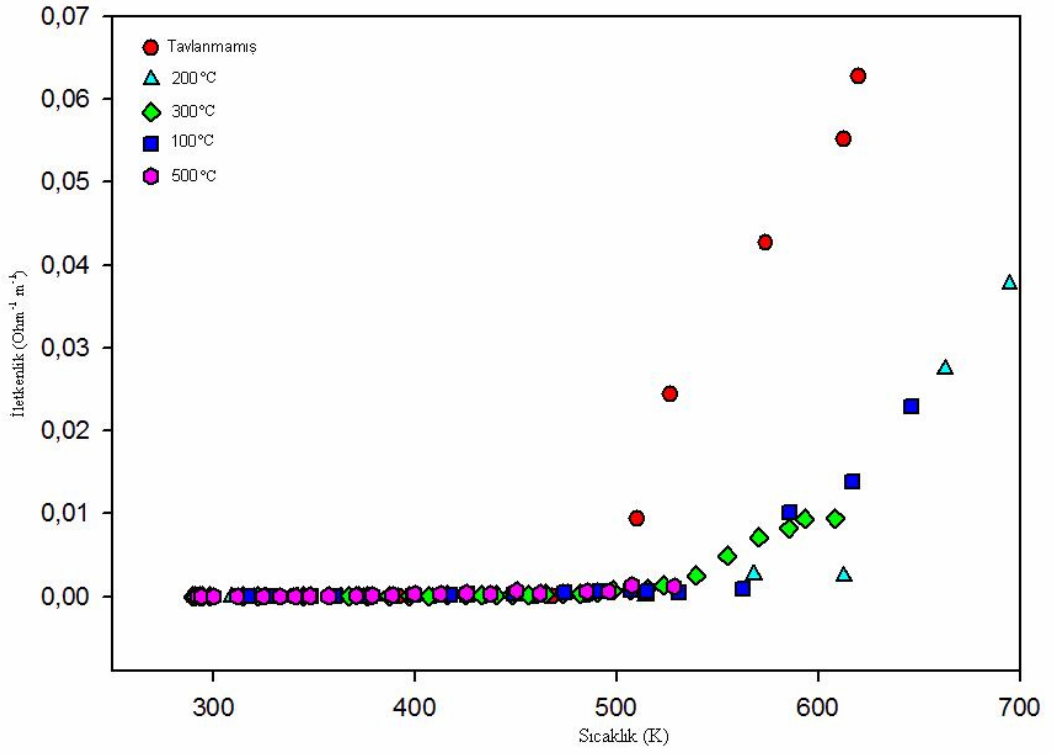
4.12. AZOT ORTAMINDA TAVLAMAMANIN CdSe FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Azot ortamında farklı sıcaklıklarda tavlanan CdSe filmlerinin elektriksel ölçümleri 4'lü prop yöntemi ile yapıldı. Filmlerin dirençlerinin, iletkenliklerinin ve öz dirençlerinin sıcaklıkla değişimleri sırayla Şekil 4.34, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da gösterilmiştir.

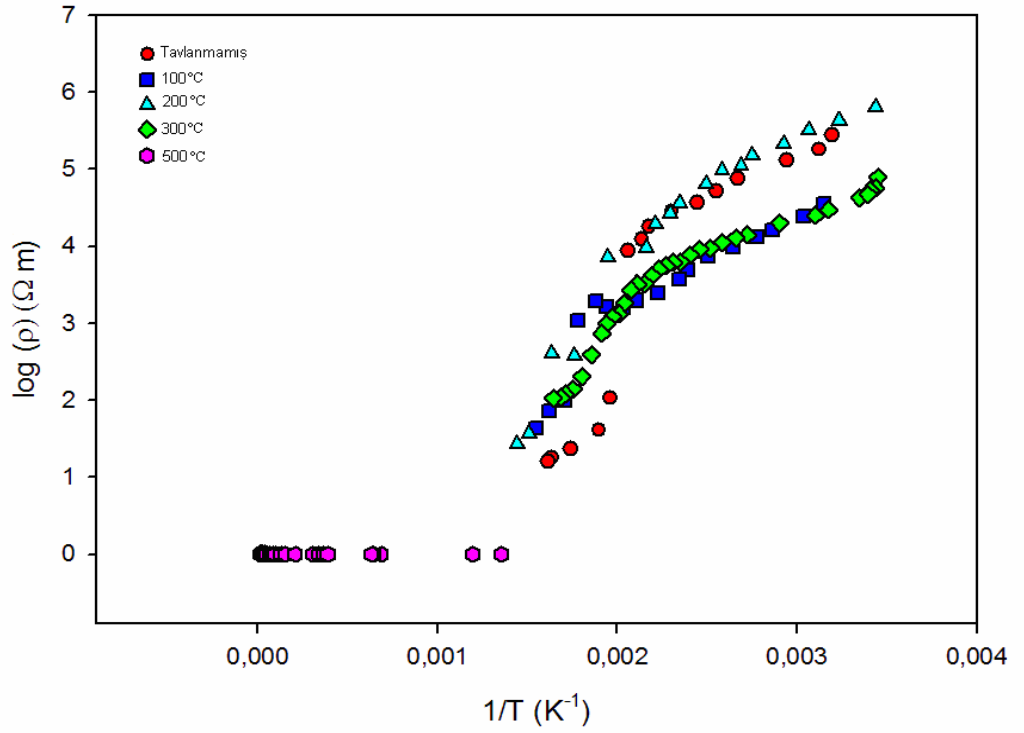
Yüksek sıcaklıkta tavlanan (500°C) filmin direnci oldukça düşüktür ve tıpkı metal gibi davranmaktadır. Çünkü 500°C'de tavlanan CdSe filminde Se^{2-} iyonları tamamen uçmuştur ve alt taban üzerinde sadece Cd^{2+} kalmıştır.



Şekil 4.34. Azot ortamında tavlanan CdSe filmlerinin sıcaklığa bağlı direnç değişimi.



Şekil 4.35. Azot ortamında tavlanan filmlerin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi.



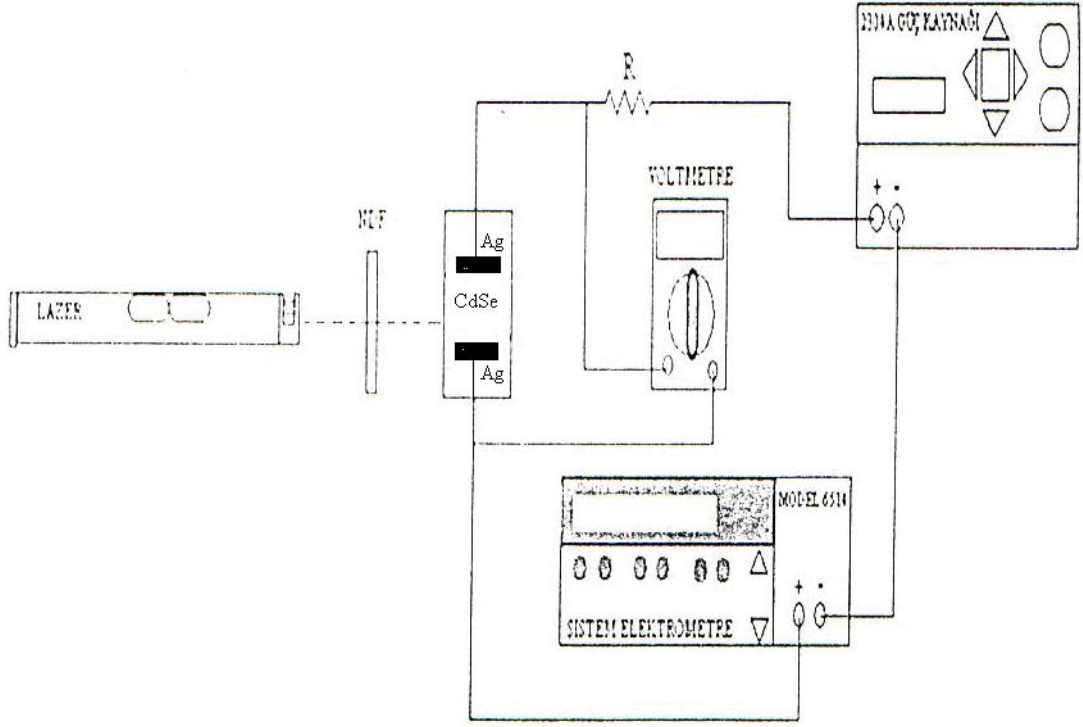
Şekil 4.36. Azot ortamında tavlanan CdSe filmlerinin sıcaklığa bağlı özdirenç değişimi.

4.13. CdSe FİMLERİNİN FOTOELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

4.13.1. I-V Karakteristik Ölçümü

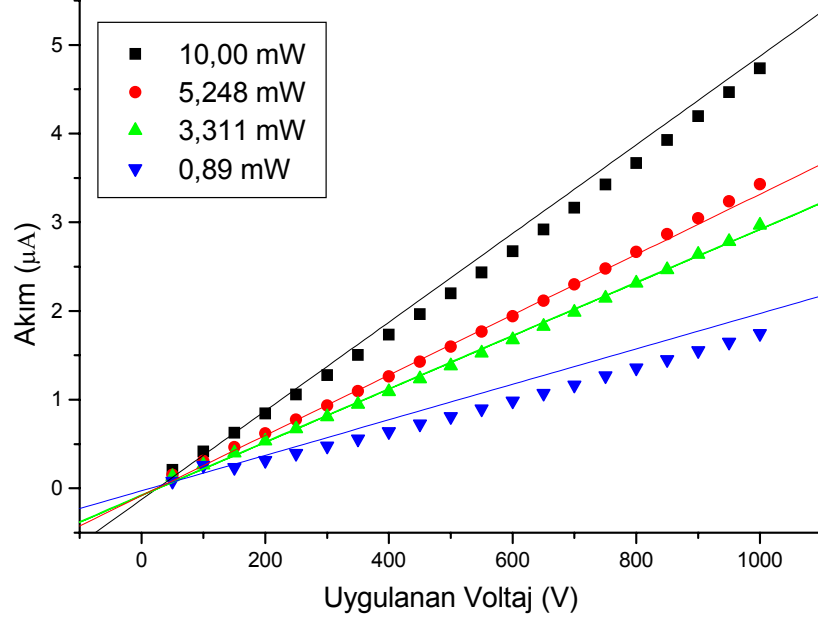
Yapılan tüm ölçümler özel olarak hazırlanmış, dış ortam ışığından yalıtılmış karanlık bir kutu içinde gerçekleştirildi. Deney düzeneği Şekil 4.37’de gösterildiği gibidir. Sinyal dedeksiyonu için $R=1k\Omega$ ’luk direnç kullanıldı. Güç kaynağı ileri besleme olarak adım adım değiştirilerek her değer için Sistem Elektrometre ile CdSe ince filmi üzerindeki akım, voltmetre ile de voltaj değerleri ölçüldü.

Karanlık akım değerlerini ölçebilmek için lazer kaynağı kapalı tutuldu. Daha sonra aydınlık akım değerlerini ölçebilmek için kaynak açıldı. Değişik değerlerde nötral yoğunluk filtreleri (NDF) kullanılarak ince film üzerine farklı şiddetlerde monokromatik ışık (632.8 nm) düşürüldü. Işık kaynaklarının optik çıkış gücünü doğrudan ölçecek bir radyometre olmadığı için ışık kaynaklarının optik çıkış gücü, lazerin gücü ve kullanılan filtre değerlerine göre hesaplandı. Bağlı birimlerle çalıştığımız için bu durum amaçlanan ölçümleri etkilememektedir [32].



Şekil 4.37. I – V karakteristik ölçümleri için kullanılan deney düzeneği [32]

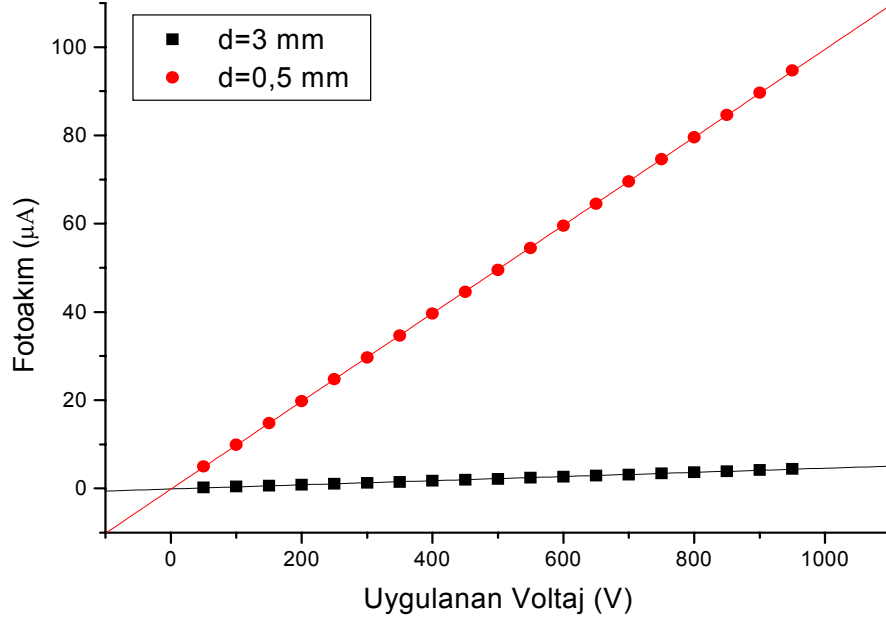
Şekil 4.37'deki düzenek kullanılarak, kontaklar arası uzaklığı (d) 3 mm olan CdSe filminin farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği Şekil 4.38'de gösterilmiştir. Şekil 4.38'den de görüldüğü gibi uygulanan voltaj artırıldıkça ve lazer gücü arttıkça fotoakım artmaktadır. Akım ile gerilim arasında lineer bir orantı olduğu için yapılan kontakların ohmik kontaklar olduğu anlaşılır.



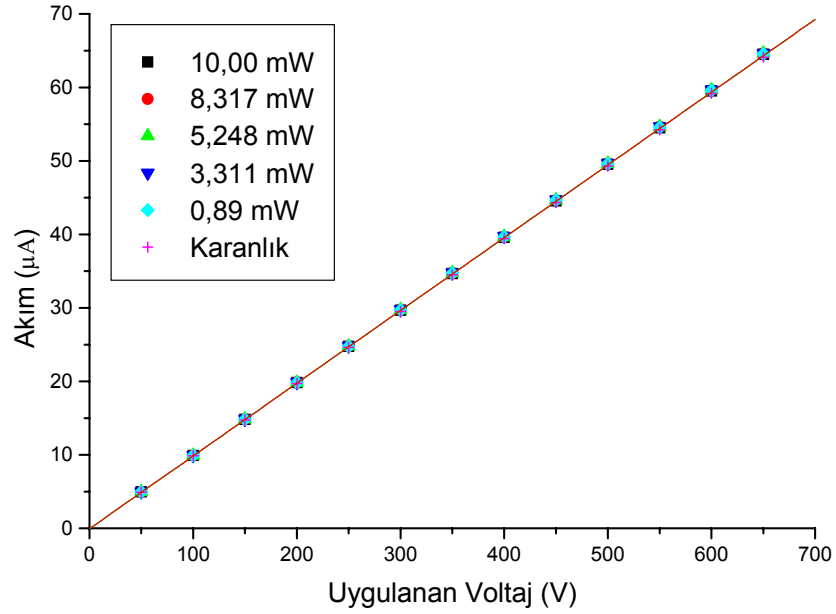
Şekil 4.38. CdSe filminin (as-deposited) farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği (kontaklar arası uzaklık = 3 mm)

Kontaklar arası uzaklık azaldıkça fotoakım artmaktadır. Bu kural Şekil 4.39'da da açık olarak görülmektedir. Bu ölçümler 10,00 mW gücündeki lazer ışığı altında yapılmıştır. Her iki film için de akım ve gerilim arasında lineer bir ilişki vardır. Ancak $d=3$ mm kontak aralığına sahip olan filmin fotoakımı diğerinin yanında çok küçük olduğu için üst üste çizildiğinde farklılık çok açık değildir.

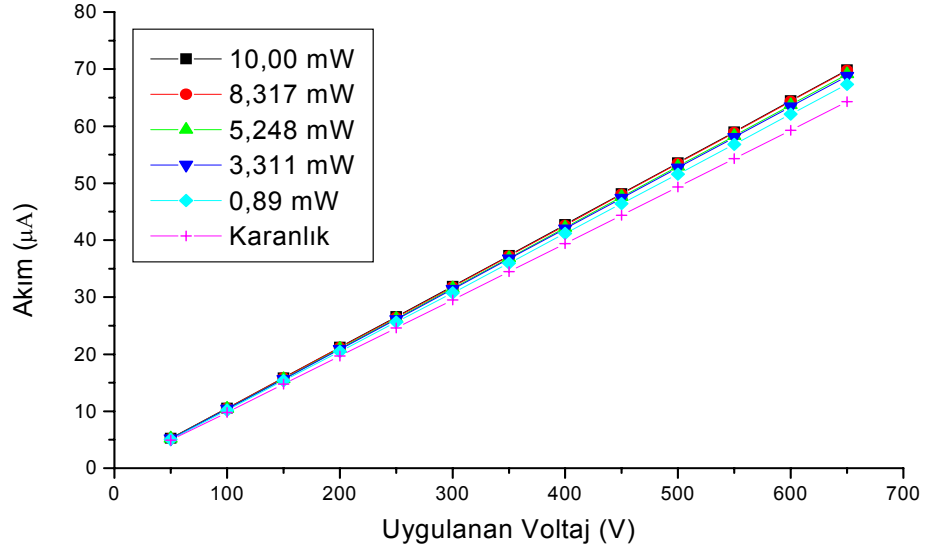
Kontaklar arası uzaklık = 0,5 mm olan CdSe filminin (as-deposited) karanlık ve farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği ve azot ortamında tavlamanın etkisi sırayla Şekil 4.40 - Şekil 4.45'de gösterilmiştir.



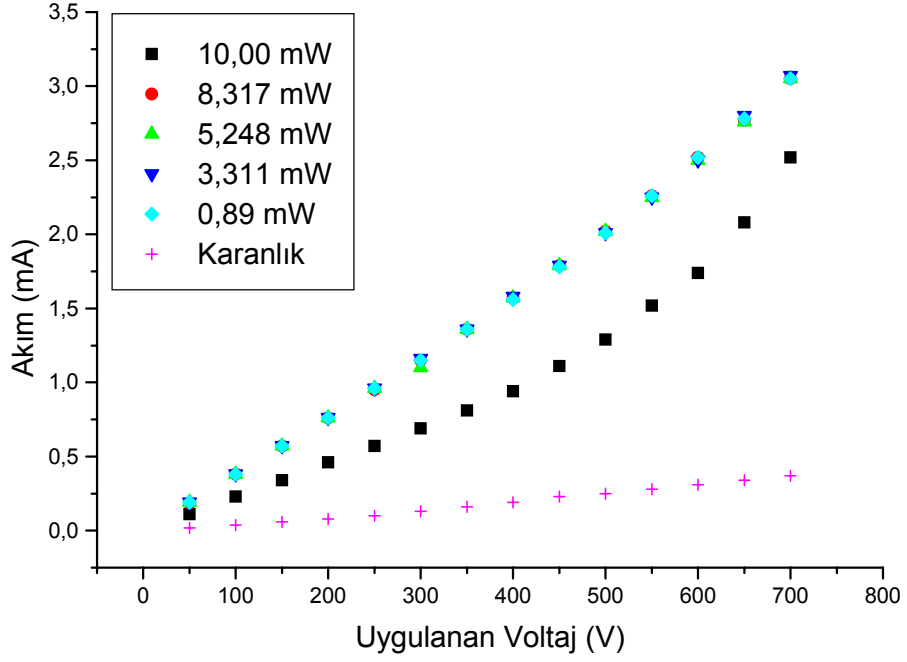
Şekil 4.39. CdSe filmi için fotoakımın (d.c.) değişik besleme voltajları altında kontaklar arası uzaklığa bağlılığı



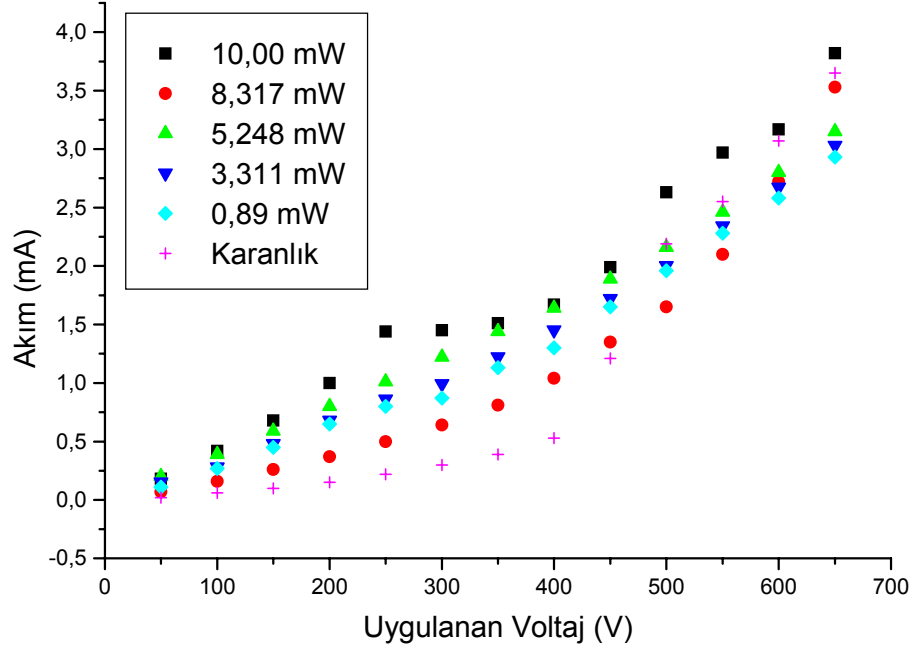
Şekil 4.40. CdSe filminin (as-deposited) karanlık ve farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği (kontaklar arası uzaklık = 0,5 mm)



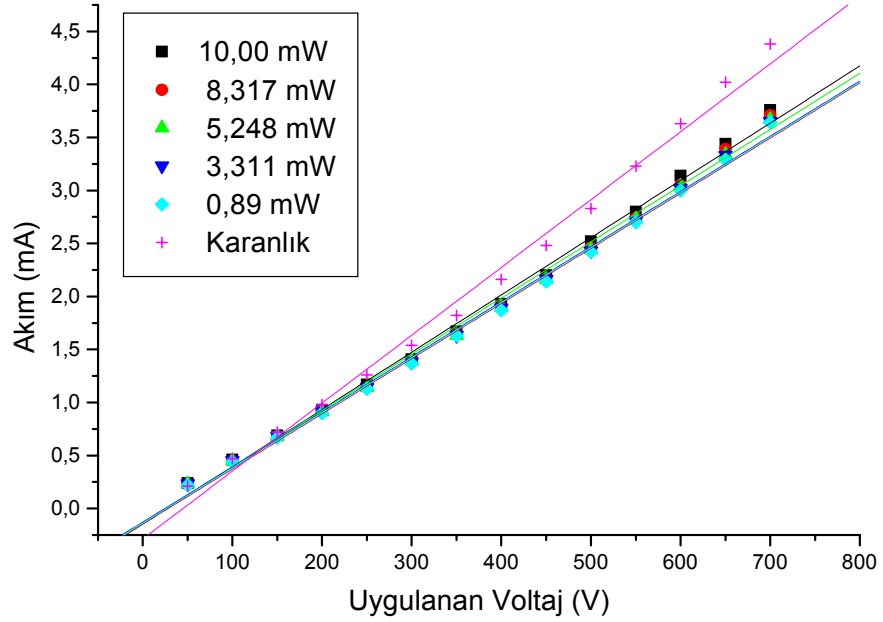
Şekil 4.41. 100°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin karanlık ve farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği



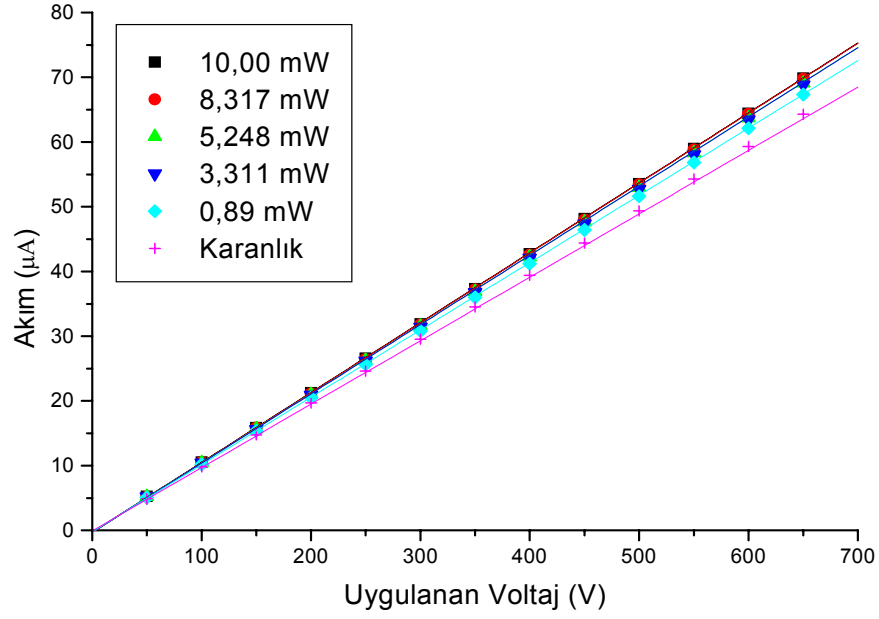
Şekil 4.42. 200°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin karanlıkta ve farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği



Şekil 4.43. 300°C'de azot ortamında tavlanan CdSe filminin farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği



Şekil 4.44. 400°C'de azot ortamında tavlanan CdSe filminin karanlık ve farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği



Şekil 4.45. 500°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filminin karanlık ve farklı ışık şiddetleri altındaki I-V karakteristiği

Tavlınmamış film ve 100°C’de azot ortamında tavlanan film için düşük ve yüksek voltajlarda akım-gerilim arasında lineer bir ilişki olmasına rağmen 200°C ve 300°C’de bu lineerlik biraz bozulmuştur. 200°C’de lineerlik yüksek gerilimlerde parabolîğe dönüşürken 300°C’de lineerlik düşük gerilimlerde bozulmaya başlamıştır. 400°C’de karanlık akım en yüksek iken 500°C’de karanlık akım yine en küçüktür.

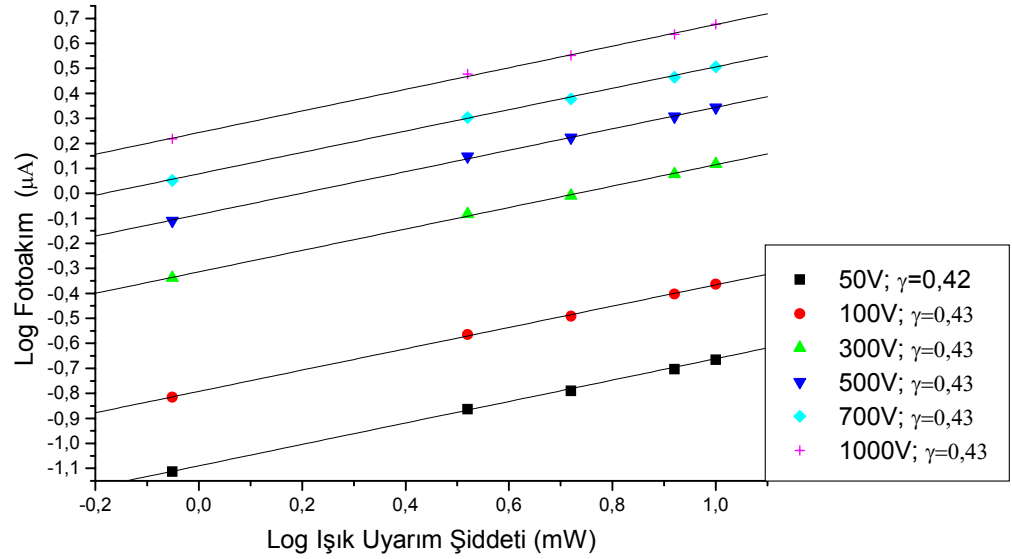
4.13.2. Fotoakımın (d.c) Uyarıcı Işık Şiddetine Bağlılığı

Akımın uyarıcı ışık şiddetine bağlılığını ölçmek için de Şekil 4.37’de gösterilen deney düzeneği kullanıldı. Işık kaynağı olarak 632.8 nm dalga boylu 10 mW gücünde HeNe lazeri kullanıldı. Lazer ışığının şiddetini değiştirmek için kalibre edilmiş %83.17, %52.87, %33, %8.91’lik nötral yoğunluk filtre setinden yararlanıldı. Farklı gerilimler altında önce açık olarak daha sonra da bu filtreler kullanılarak akım değerleri ölçüldü. Uygulanan gerilim değerleri 50-1000V arasındadır.

Fotoakım, uyarıcı ışık şiddetine $I_{ph} \propto G^\gamma$ şeklinde bir güç yasası ile bağlıdır [32]. G elektron-deşik üretme hızı (kullanılan ışığın şiddeti ile doğru orantılıdır), γ

üstel terimi ise film üzerine çarpan ışığın ne kadarının fotoakıma dönüştüğünü gösteren üstel bir terimdir. Aynı zamanda dengede olmayan taşıyıcıların rekombinasyon mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bu terimin belirlenebilmesi için $\log I_{ph} - \log I_0$ grafiği çizilir ve eğimi hesaplanır. Burada I_0 akım şiddetini göstermektedir. Eğer γ üstel terimi 0.5 olursa bimoleküler, 1.0 olursa monomoleküler rekombinasyon süreci geçerlidir. Eğer γ üstel terimi 0.5 ile 1.0 arasında bulunursa band aralığındaki lokalize olmuş durumlar eksponansiyel olarak dağılmıştır ve bu durumlar ışık şiddetine ve sıcaklık ortamına bağlı olarak tuzak merkezleri olarak tepki gösterirler.

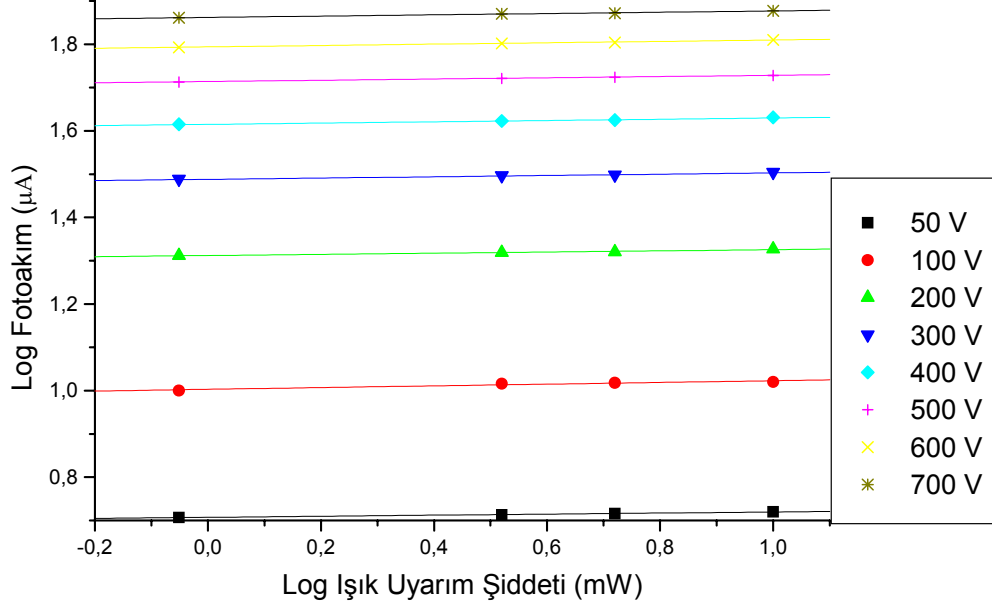
Kontaklar arası uzaklık= 3mm olan CdSe filmi (tavlanmamış film) için fotoakımın (d.c.) değişik besleme voltajları altında uyarıcı ışık şiddetine bağlılığı Şekil 4.46'de gösterilmiştir. Üstel terim değerleri $\gamma = 0,42 - \gamma = 0,43$ değerleri arasında olup hemen hemen sabittir.



Şekil 4.46. CdSe filmi (tavlanmamış) için fotoakımın (d.c.) değişik besleme voltajları altında uyarıcı ışık şiddetine bağlılığı (kontaklar arası uzaklık = 3mm)

100°C'de azot ortamında tavlanan CdSe filmi için fotoakımın (d.c.) değişik besleme voltajları altında uyarıcı ışık şiddetine bağlılığı Şekil 4.47'de gösterilmiştir.

Burada $\gamma = 0,012$ ile $\gamma = 0,019$ arasında deęişmektedir. Fotoakım deęeri oldukça dūşüktür.



Şekil 4.47. 100°C’de azot ortamında tavlanan CdSe filmi için fotoakımın (d.c.) değişik besleme voltajları altında uyarıcı iŐik Şiddetine bağlılığı (kontaklar arası uzaklık = 0,5mm)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

CdSe filmleri Kimyasal Depolama Yöntemi ile elde edildi. Bu ince filmlerin hava ve azot ortamında tavlama öncesi ve sonraki durumlarında X-ışını kırınımı verilerinden incelendiğinde bunların başlangıçta kübik yapıda olduğu, hava ortamında tavlama sırasında yüksek sıcaklıklarda hekzagonal yapıya dönüştüğü ancak azot ortamında tavlama sırasında kübik yapının değişmediği bulundu. X-ışını verilerinden yararlanarak filmlerin tanecik büyüklükleri hesaplandı. Depolanan ve hava ortamında tavlama filmleri için tanecik büyüklükleri 20–155 nm civarında olduğu Scherrer yöntemiyle hesaplanmıştır. Aynı yöntemle hesaplandığında azot ortamı içinde 10–90 nm civarında olduğu hesaplandı. Ayrıca SEM görüntülerinden filmlerin, deliklerin ve çatlakların olmadığı düzgün bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Filmlerdeki element yüzdelelerini anlamak için EDX ölçümleri yapıldı. Depolanan filmlerdeki Cd oranı yaklaşık olarak %41, Se oranı %25 civarında olduğu gözlemlendi. Azot ortamında tavlama filmlerinde ise sıcaklık arttıkça Cd oranında bir miktar azalma olurken Se oranında oldukça fazla azalma olmuştur. Hatta 500°C de Se tamamen yok olmuştur.

Elde edilen CdSe filmlerinin optik geçirgenlik değişimlerinden filmlerin özelliklerini tanımlayan, kalınlık, soğurma katsayısı, yasak enerji aralığı gibi temel parametreler hesaplandı. CdSe 60°C, 70°C ve 80°C lerde elde edildi. Optik geçirgenlik değerlerinden hesaplanan yasak enerji aralıkları 1.93 eV civarında olduğu bulundu. 300, 400°C'deki tavlamalarda istenmeyen bant içi soğurmaların azaldığı ve temel soğurmanın keskinleştiği görüldü.

Filmlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesine yönelik çalışmalarda iki farklı yöntem kullanılarak filmlerin iletkenlik, öz direnç ve aktivasyon enerjisi gibi değerleri hesaplandı. Co-planer yöntemiyle 303–423 K aralığında ölçüm alınabilirken 4'lü prop yöntemiyle daha yüksek sıcaklıklarda (303–650 K) ölçümler alındı. 80°C de elde edilen filmin Co-planer yöntemiyle hesaplanan $E_a = 0.34$ eV tur. 4'lü prop yöntemiyle iki farklı sıcaklık bölgesinde Aktivasyon enerjisi hesaplandı. 60°C de elde edilen film için düşük sıcaklık bölgesinde $E_a = 0.28$ eV ve yüksek

sıcaklık bölgesinde $E_a=0.41$ eV olarak hesaplandı. 70°C de elde edilen film için ise düşük sıcaklık bölgesinde $E_a=0.27$ eV ve yüksek sıcaklık bölgesinde $E_a=0.35$ eV olarak hesaplandı. Filmlerin elektriksel uyarmalara karşı çok dayanıklı olduğu görülmüştür. Yaklaşık 10^6 Volt/m gibi çok yüksek elektrik alan değerlerinde bile elektriksel kırılma (break down) görülmemiştir.

Karanlıkta alınan I-V karakteristiğinden örneklerin ohmik kontak gösterdiği gözlenmiştir. Film direnci 10^6 mertebesinde iken tavlama işlemi yapıldığında direncin azaldığı görülmüştür. Monokromatik ışık altında, fotoakımın ışık şiddetine göre alınan ölçümlerden $I \propto G^\gamma$ güç yasasındaki γ üstel teriminin değeri yaklaşık 0,4- 0,5 aralığında bulunmuştur. Dolayısıyla bimoleküler recombinyasyonun dominant olduğunu söyleyebiliriz.

Filmlerin kalitesini arttırmak için farklı alt tabanlar kullanılarak alt taban etkisi incelenebilir. Film oluşumunu etkileyen çözelti pH'sının etkisi farklı depolama sıcaklıkları için araştırılabilir. Ayrıca, filmlerin elektriksel iletkenliğini artırmak için iyon kaynaklarının konsantrasyonu değiştirilebilir. Kristalleşmeyi daha iyi gözlemek için tavlama süresinin etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Murali, K. R., Swaminathan, V., Trivedi, D. C. “Characteristics of Nanocrystalline CdSe Films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, **81**:113-118, (2004).
- [2] Ham, D., Mishra, K. K., Rajeshwar, K. “Anodic Electrosynthesis of Cadmium Selenide Thin Films”, **138(1)**:100-108, (1991).
- [3] K. K. Mishra and K. Rajeshwar, “A Re-examination of the Mechanisms of Electrodeposition of CdX and ZnX (X = Se, Te) Semiconductors by the Cyclic Photovoltammetric Technique”, **273(1-2)**: 169-182, (1989).
- [4] Murali, K. R., Subramanian, V., Rangarajan, N., Lakshmanan, A. S., Rangarajan S. K “Brush Plated CdSe films and Their Photoelectrochemical Characteristics”, *J. Electroanal. Chem.* **368(1-2)**:95-100, (1994).
- [5] Hankare, P. P., Bhuse, V. M., Garadkar, K. M., Delekar, S. D. and Mulla, I. S. “Chemical Deposition of Cubic CdSe and HgSe Thin Films and Their Characterization”, *Semicond. Sci. Technol.*, **19**:70–75, (2005).
- [6] Haneman, D., Wantenaar, G.H.J., Kainthla, R.C. “Improvements In Lifetime Of CdSe Photoelectrochemical Solar Cells”, *Solar Energy Materials (ISSN 0165-1633)*, **10(1)**:69–84, (1984).
- [7] Afuzov, A. Ia.; Bilialov, E. I.; Sviridov, V. M. “High-voltage Film Solar Cells”, *Geliotekhnika (ISSN 0130-0997) In Russian*, **4**:69-70, (1984).
- [8] Raturi, A. K., Thangaraj, R., Sharma, A. K., Tripathi B. B. and Agnihotri, O. P. “Structural, Optical and Photoconducting Properties of Sprayed CdSe Films”, *Thin Solid Films*, **91(1)**:55-64, (1982).
- [9] Uthanna, S., Reddy, P. J. “Electrical Properties of CdSe Thin Films”, *Physica Status Solidi (a)*, **65(2)**:K113 - K115, (1981).
- [10] Samarth, N., H. Luo, and Furdyna, J. K., Qadri, S. B., Lee, Y. R. and Ramdas, A. K., Otsuka, N. “Growth of Cubic (zinc blende) CdSe by Molecular Beam Epitaxy”, *Applied Physics Letters*, **54(26)**:2680-2682, (1989).
- [11] Gruszecki, T. and Holmstrom, B., “Preparation of Thin Films of Polycrystalline CdSe for Solar Energy Conversion I. A Literature Survey”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **31(2)**:227-234, (1993).

- [12] Mandal, K. C. and Savadogo, O. “Chemically Deposited n-CdSe Thin Film Photo-electrochemical Cells:effects of Zn²⁺-modification”, *Journal of Materials Science*, **27(16)**:4355-4360, (1992).
- [13] Chin-Hsin Jason Liu and Jui H. Wang. “Properties of Photoelectrochemical Cells With a Chemically Sprayed Photoanode”, *Applied Physics Letters*, **36(10)**:852–853, (1980).
- [14] Kale, R. B. and Lokhande, C. D., “Band Gap Shift, Structural Characterization and Phase Transformation of CdSe Thin Films From Nanocrystalline Cubic to Nanorod Hexagonal on Air Annealing”, *Semicond. Sci. Technol.*, **20**:1–9, (2005).
- [15] Boudreau, R. A. and Rauh, D. R. “Chemical Bath Deposition of Thin Film Cadmium Selenide for Photoelectrochemical Cells”, *J. Electrochem. Soc.* **130(2)**:513-516, (1983).
- [16] Kale, S. S. and Lokhande, C. D. “Thickness-dependent Properties of Chemically Deposited CdSe Thin Films”, *Mater. Chem. Phys.*, **62(2)**:103-108, (2000).
- [17] Bindu, K., Lakshmi, M., Bini, S., Vijayakumar, K. P., Sudha Kartha, C., Abe, T. and Kashiwaba, Y. “Amorphous Selenium Thin Films Prepared Using Chemical Bath Deposition: Optimization of the Deposition Process and Characterization”, *Semiconductor Sci. Tech.* **17**:270-274, (2002).
- [18] Mane, R. S., Lokhande, C. D. “Studies on Chemically Deposited Cadmium Sulphoselenide (CdSSe) Films”, *Thin Solid Films*, **304**:56-60, (1997).
- [19] Garcia, V. M., Nair, M.T. S., Nair, P. K. and Zingaro, R. A., “Preparation of Highly Photosensitive CdSe Thin Films by a Chemical Bath Deposition Technique”, *Semiond. Sci. Technol.*, **11**:427-432, (1996).
- [20] Rincon, M. E., Sanchez, M., Alaya, A., Nair, P. K. “Photoelectrochemical Behavior of Chemically Deposited CdSe and Coupled CdS/CdSe Semiconductor Films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **52**:399–411, (1998).
- [21] Kale, R. B., Lokhande, C.D., “Influence of Annealing on the Structural, Optical and Electrical Properties of Chemically Deposited CdSe Nano-crystallites”, *Applied Surface Science*, **223**:343–351, (2004).

- [22] Portillo-Moreno, O., Lozada-Morales, R., Rubin-Falfan, M., Perez-Alvarez, J. A., Zelaya-Angel, O., Banos-Lopez, L., “Phase Transformation on CdSe Thin Films Under Annealing in Ar+Se₂ Atmosphere”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **61**:1751–1754, (2000).
- [23] Hankare, P. P., Delekar, S. D., Asabe, M. R., Chate, P. A., Bhuse, V. M., Khomane, A. S., Garadkar, K. M., Sarvade B. D., “Synthesis of Cadmium Selenide Thin Films at Low-temperature by Simple Chemical Route and Their Characterization”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **67**:2506–2511, (2006).
- [24] Yalçın, C. “Temel Fizik”, Arkadaş Yayınevi, Ankara, 1280s, (2003).
- [25] Külcü, N. “Kristal Yapı Analizi”, Ders notları, Mersin Üniversitesi, (2006).
- [26] Bube, R. H., “Electrons in Solids”, Academic Pres, New York, 329s, (1992).
- [27] Metin, H. “Çok Tabakalı Yarıiletken İnce Film Aygıtların Üretimi ve Modellenmesi”, Doktora Tezi, Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 146s, (2002).
- [28] Esen, R. “Amorf Silisyum Karbür Filmlerin Hazırlanması ve Çeşitli Fiziksel Özellikleri Ölçümü”, Doktora Tezi, Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 107s, (1986).
- [29] Schroder, D. K. “Semiconductor Material and Device Characterization”, Wiley Interscience Publication, New York, 598 s, (1999).
- [30] Amalnerkar, D. P. “Photoconducting and Allied Properties of CdS Thick Films”, Materials Chemistry and Physics, **60**:1-21, (1999)
- [31] Icmura, M., Sato, N., Nakamura, A., Takeuchi, K., and Arai, E. “Properties of Photochemically Deposited CdSe Films”, Phys. Stat. Sol.(A), **193**:132-138, (2002).
- [32] Alkaya, A. “Amorf Silikon Güneş Pillerinde Fototaşyıcı Recombinasyon Kinetiği”, Yüksek Lisans Tezi, ME. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 80s., (2005).

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Mersin'in Erdemli ilçesinde doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Mersin'de tamamladım. 1999 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünü kazandım. Bir yıl İngilizce hazırlık aldıktan sonra fizik eğitimine başladım. 2004 yılında bölüm 3. olarak mezun oldum. Aynı yıl Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimime başladım. Aynı dönemde Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak göreve başladım.