

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇÖZELTİ İÇİNDE BÜYÜTME TEKNİĞİ İLE CdS İNCE FİLM
KAPLAMA OLUŞTURULMASI; YAPISAL VE OPTİKSEL
ÖZELLİKLER**

Fizikçi Türkan DOĞAN

F.B.E Fizik Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Hikmet YÜKSELİCİ (YTÜ)

İSTANBUL,2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. TARİHSEL İNCELEME.....	3
3. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	6
3.1.1 Isısal (Vakum) Buharlaştırma Yöntemi.....	6
3.1.2 Sputtering (Püskürtme) Yöntemi.....	6
3.1.3 Spray Prolysis Yöntemi.....	6
3.1.4 Çözelti İçinde Büyütme Yöntemi (Kimyasal Banyo Yöntemi – CBD).....	7
3.2 Çözelti İçinde Büyütme Yöntemi ile Numunenin Hazırlanması.....	7
4. ÇEKİRDEKLEŞME MEKANİZMALARI (TANECİK BÜYÜMESİ).....	9
5. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.....	13
5.1 CdS Yarıiletkenlerinin Genel Özellikleri.....	13
5.2 Optik Geçirgenlik Ölçümleri.....	14
5.3 X Işınları Yöntemi.....	16
5.4 Spektrumun Modellenmesi.....	19
5.4.1 Kübik Yapılı (zinblende) CdS Modellemesi.....	19
5.4.2 Altıgen Yapılı CdS Modellemesi.....	22
5.4.3 Kübik Yapılı CdO Modellemesi.....	26
6. DENEYSEL BÖLÜM.....	30
6.1 Optik Soğurma Ölçüm Sonuçları.....	30
6.1.1 Isıl İşlemden Önce.....	30
6.1.2 Isıl İşlemden Sonra.....	36
6.2 X Işınları Ölçüm Sonuçları.....	43
6.3 Deney ve Modelleme Sonuçları.....	47
6.4 Üretilen İnce Film Malzemenin Kalınlık Tespiti.....	50

7	TARTIŞMA.....	51
8	SONUÇ.....	53
9	GELECEK ÇALIŞMA.....	54
	KAYNAKLAR.....	55
	ÖZGEÇMİŞ.....	57

SİMGE LİSTESİ

Å	Angström- 10^{-10} metre
a	Örgü sabiti
E_g	Yasak enerji kuşak aralığı
G	Birim alana düşen yüzeyler arası enerji
ΔG	Serbest Gibbs enerjisi
ΔG^*	Çekirdekleşme oluşumunun başlaması için gereken sınır enerjisi
ΔG_v	Birim hacimde azalan bulk serbest enerjisi
m	Çokluk çarpanı
LP	Lorentz-polarization çarpanı
R	Tane ortalama yarıçapı
σ	Tanenin yüzey gerilimi
α	Soğurma katsayısı
λ	Işığın dalgaboyu
ν_0	Gelen ışığın frekansı

KISALTMA LİSTESİ

CBD	Chemical Bath Deposition (Çözelti İçinde Büyütme Tekniği)
W	Wurtzite kristal yapısı
XRD	X-Ray kırınımı
ZB	Zincblende kristal yapısı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1	Güneş pili ve temel bileşenleri.....1
Şekil 3.1	İnce film kaplama oluşturmak için kullanılan deney düzeneği.....7
Şekil 4.1	Çekirdek yarıçapına (R) göre Gibbs serbest enerji değişimi.....10
Şekil 4.2	Safsızlık taneciği üzerinde çekirdekleşme.....11
Şekil 5.1	$k=0$ yakınında kuşak yapısı.....13
Şekil 5.2	CdS kuşak yapısı ve eksiton tepeleri.....14
Şekil 5.3	Işığın soğurulması.....14
Şekil 5.4	Bragg yasasının şematik gösterimi.....16
Şekil 5.5	Kübik yapıya (zincblende-ZB) örnek model.....19
Şekil 5.6	Kübik yapılı CdS kristalinin spektrum modellemesi.....22
Şekil 5.7	Altıgen (Wurtzite-W) yapıya örnek model.....22
Şekil 5.8	Altıgen yapılı CdS kristalinin spektrum modellemesi.....26
Şekil 5.9	Kübik yapılı CdO kristalinin spektrum modellemesi.....29
Şekil 6.1	45 dakika ve 95 °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD - enerji(eV) soğurma spektrumu.....30
Şekil 6.2	45 dakika ve 95 °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD ² - enerji(eV) soğurma spektrumu.....30
Şekil 6.3	150 dakika ve 98 °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD- enerji(eV) soğurma spektrumu.....31
Şekil 6.4	150 dakika ve 98 °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD ² - enerji(eV) soğurma spektrumu.....31
Şekil 6.5	120 dakika ve (87-90) °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD- enerji(eV) soğurma spektrumu.....32
Şekil 6.6	120 dakika ve (87-90) °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD ² - enerji(eV) soğurma spektrumu.....32
Şekil 6.7	90 dakika ve (85-90) °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD- enerji(eV) soğurma spektrumu.....33
Şekil 6.8	90 dakika ve (85-90) °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD ² - enerji(eV) soğurma spektrumu.....33
Şekil 6.9	90 dakika ve (85-87) °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD- enerji(eV) soğurma spektrumu.....34
Şekil 6.10	90 dakika ve (85-87) °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD ² - enerji(eV) soğurma spektrumu.....34
Şekil 6.11	120 dakika ve (85-87)°C'de elde edilen ince film kaplamanın OD- enerji(eV) soğurma spektrumu.....35
Şekil 6.12	120 dakika ve (85-87) °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD ² - enerji(eV) soğurma spektrumu.....35
Şekil 6.13	45 dakika ve 95 °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD- enerji(eV) soğurma spektrumu.....36
Şekil 6.14	45 dakika ve 95 °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD ² - enerji(eV) soğurma spektrumu.....36
Şekil 6.15	150 dakika ve 98 °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD- enerji(eV) soğurma spektrumu.....37
Şekil 6.16	150 dakika ve 98 °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD ² - enerji(eV) soğurma spektrumu.....37
Şekil 6.17	120 dakika ve (87-90)°C'de elde edilen ince film kaplamanın OD- enerji(eV) soğurma spektrumu.....38

Şekil 6.18	120 dakika ve (87-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD ² - enerji(eV) soğurma spektrumu.....	38
Şekil 6.19	90 dakika ve (85-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD- enerji(eV) soğurma spektrumu.....	39
Şekil 6.20	90 dakika ve (85-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD ² - enerji(eV) soğurma spektrumu.....	39
Şekil 6.21	90 dakika ve (85-87) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD- enerji(eV) soğurma spektrumu.....	40
Şekil 6.22	90 dakika ve (85-87) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD ² - enerji(eV) soğurma spektrumu.....	40
Şekil 6.23	120 dakika ve (85-87) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD- enerji(eV) soğurma spektrumu.....	41
Şekil 6.24	120 dakika ve (85-87) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD ² - enerji(eV) soğurma spektrumu.....	41
Şekil 6.25	45 dakika ve 95 °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD deseni.....	44
Şekil 6.26	150 dakika ve 98 °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD deseni.....	44
Şekil 6.27	120 dakika ve (87-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD deseni...	45
Şekil 6.28	90 dakika ve (85-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD deseni....	45
Şekil 6.29	90 dakika ve (85-87) °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD deseni....	46
Şekil 6.30	120 dakika ve (85-87) °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD deseni....	46
Şekil 6.31	45 dakika ve 95 °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD spektrum modellemesi.....	47
Şekil 6.32	150 dakika ve 98 °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD spektrum modellemesi.....	47
Şekil 6.33	120 dakika ve (87-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD spektrum modellemesi.....	48
Şekil 6.34	90 dakika ve (85-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD spektrum modellemesi.....	48
Şekil 6.35	90 dakika ve (85-87) °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD spektrum modellemesi.....	49
Şekil 6.36	120 dakika ve (85-87) °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD spektrum modellemesi.....	49

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 5.1 Kübik yapılı CdS'in modellemesi için belirlenen değerler.....	21
Çizelge 5.2 Altıgen yapılı CdS'in modellemesi için elde edilen değerler.....	24
Çizelge 5.3 Altıgen yapılı CdS'in modellemesi için elde edilen değerler.....	25
Çizelge 5.4 Kübik yapılı CdO'in modellemesi için elde edilen değerler.....	28
Çizelge 6.1 Optik geçirgenlik ölçüm sonuçları.....	42
Çizelge 6.2 İnce film kalınlık ölçüm sonuçlarına göre soğurma katsayıları.....	50

ÖNSÖZ

Son yıllarda, başta güneş pilleri olmak üzere teknolojik alanın birçok uygulamalarında, özellikle elektronik ve optoelektronik aygıtlar alanında, grup II-VI yarıiletkenlerine yoğun bir ilgi vardır. Özellikle, CdS (Kadmiyum sülfür)‘in foton soğurulmasında cam malzeme gibi davranan, fotovoltajik etki ile çalışmaya uygun bir yasak enerji kuşak aralığına, uygun optik soğurma katsayısına ve iyi optiksel geçirgenlik özelliklere sahip olması, bu yarıiletkene duyulan ilgiyi arttırmaktadır. En önemlisi de CdS ince filmler, diğer yarıiletkenlerden elde edilen ince filmlere göre daha düşük maliyetlidir.

Literatürlerde, çok çeşitli ince film teknikleri mevcuttur, ancak bu çalışmada çözelti içinde büyütme tekniği de denilen kimyasal buhar banyosu tekniği kullanıldı. Bu tekniği özellikle seçmemizde en önemli neden, ısısal buharlaştırma veya sputtering kaplama gibi diğer kaplama tekniklerine göre çok daha az kullanılan bir teknik olmasıdır. Bu yöntemle yapılan ince film çalışmaları diğer yöntemlere göre daha azdır ve de mevcut şartlar altında oldukça ekonomik biçimde uygulanabilen basit bir yöntemdir.

İnce film kaplamaları takip eden diğer çok önemli bir sorunda, oluşan film üzerinde, uygun ve sağlıklı çalışmaların yürütülebilmesi için film yapısının iyi biçimde belirlenebilmesidir. Bu amaçla da, karakterizasyon yöntemlerinden yararlanıldı. Yapının iyi biçimde çözülmesi için optik soğurma ve modelleme yoluyla yapısal karakterizasyonu belirlendi.

Yapılan bu çalışma ile, ince film kaplama yöntemlerinden olan kimyasal banyo tekniğinin diğer kaplama yöntemlerine göre bir seçenek olabileceği gösterilmeye çalışıldı. Özellikle, kaplamayı etkileyen ve de film kalitesini belirleyen parametrelerin bu yöntemle diğer tekniklere göre daha kolay kontrol edilebilmesi amaçlandı. Yapının analizi ve karakterizasyonundan elde edilen sağlıklı sonuçlar da çalışma amacını destekler yönde oldu.

Bu tezin hazırlanmasında, ince film kaplama için laboratuvarlarından yararlanma imkanı sunan Yeditepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nden Prof.Dr.Ahmet İNCE ve teknisyen Maria SOYALP’e, ve Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden Prf.Dr.Ulvi AVCIATA’ya, kaplama alanında ki derin bilgisini benden esirgemeyen Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden Dr.Basri DEMİRYÜREK’e, numunelerin ısısal işlemlerini gerçekleştirmemde yardımcı olan Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Bölümünden Arş.Gör. Mustafa BAYRAK ve teknisyen Polat YAVUZ’a, numunelerin X-ışınları kırınım ölçümlerini almamda yardımcı olan İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Bölümü’nden Prf.Dr.Mustafa ÜRGEN’e, numunelerin ince film kalınlık ölçümlerini alan Şişecam İnce film Araştırma Laboratuvarı’ndan Ateş PARLAR’a, optik soğurma ölçümlerinin alımında ve çalışmamda bana yardımcı olan Arş.Gör.Çağdaş ALLAHVERDİ ve diğer Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim görevlilerine, çalışmamda manevi desteğini esirgemeyen aileme, tezimi hazırlarken çalışmamda yol gösteren, her türlü yardımı sunan Sayın Hocam Doç. Dr. Hikmet YÜKSELİCİ’ye çok teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada Çözültiden Büyütme Tekniği (Kimyasal Buhar Banyosu Tekniği- CBD) kullanılarak cam altlıklar üzerinde ince film CdS numuneler hazırlanmıştır. CBD tekniği ucuz ve kolay bir yöntem olup CdS yarıiletkeninin üretilmesi için en uygun yöntemlerden biridir. Güneş pilleri için gerekli bir yüzey, ince film ile bu yöntem vasıtasıyla kaplanabilmektedir. Çözültiden büyütme tekniği kullanılarak güneş pillerinde kullanılabilcek ince film II-VI yarıiletken (nano) yapılar düşük maliyetli olarak üretilebilirler.

İnce film CdS malzemenin hazırlanması sırasında ilk 15 dakika içinde çözeltinin portakal rengini alması, kolloid CdS parçacıklarının oluştuğunun bir göstergesi olabileceği düşünölmektedir. İlk 15 dakika sonrası çekirdekleşmiş kolloid yapıların iyi tutunmayan tozumsu bir şekilde cama yapıştığı ve filmin kalitesini düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Optik soğurma spektrumları alınmış ve filmlerin yasak enerji kuşak aralığı tespit edilmiştir. X-ışınları kırınım ölçümleri alınmış ve spektrumların modellenmesi ile kristal yapı belirlenmiştir.

ABSTRACT

In this work, CdS thin films were covered on glass substrates by using Solution Growth Technique. Solution Growth Technique (Chemical Bath Deposition-CBD) which is one of the best methods to produce CdS semiconductor is an inexpensive and easy method. At the same time, a surface which is necessary for solar cells can be covered by using CBD technique. Thin film II-VI semiconductor (nano)structures which will be used in solar cells can be produced by using this technique in low cost.

The colour of the solution turns in to orange from yellow colour within 15 minute during the preparation of CdS thin film material. Change in colour of the solution can be evaluated as a sign of producing colloidal CdS particles. After first 15 minutes, it was observed that nucleated colloid particles were covered on glass substrates which are less adherent, more powdery and quality of thin film was decreased.

After covering, optical absorption spectrums were taken and the band gap energy was determined. X-rays diffraction measurements were taken and crystal structure was determined by modelling of the spectrums.

1. GİRİŞ

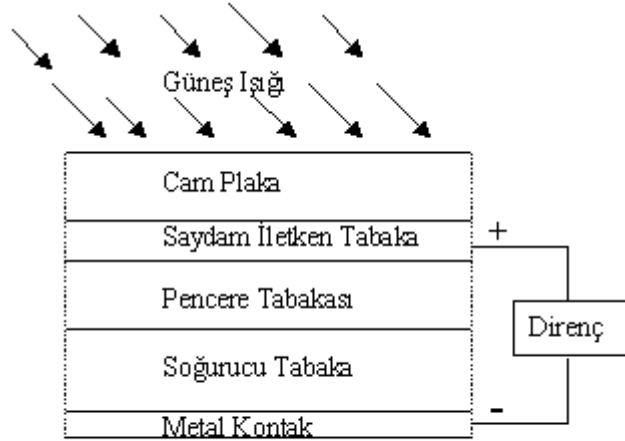
Güneş pili teknolojisinde halen kullanılan veya araştırılmakta olan malzemeler esas olarak üç grupta toplanır.

Kristal silisyum, fotovoltaik(PV) pillerde çok kullanılan ticari bir malzemedir.

İnce film fotovoltaik hücreler geleneksel PV hücrelerinden çok daha ucuz olduğu için, üretim maliyeti kristal silisyum güneş pillerinden çok daha azdır.

Yüksek verimli çok eklemlı (multijunction) yapılar üçüncü grupta yer alır. Dalga boyu ~400-700 nm arasında olan gözün görebildiği optik tayfın, farklı bölgelerine (örneğin, kırmızı,yeşil ve mavi bölgeler) karşı gelen güneş ışınları için, ışığı soğurma duyarlılığı farklı olan yarıiletken malzemeler üst üste bindirilerek (tandem) ince film pn eklemleri (kavşakları) oluşturulur. Bu yapıların güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürme verimi diğer iki malzeme ile karşılaştırıldığında yüksektir.

Kullanılmakta olan güneş pili malzemeleri dışında, yarıiletken teknolojisinin gelişimiyle oluşturulan malzemeler, güneş pillerinde çok daha yüksek verimliliklere ulaşılmasına imkan vermektedir.



Şekil 1.1 Güneş pili ve temel bileşenleri

Bir güneş pilinin temel bileşenleri Şekil 1.1'de görülmektedir. Soğurucu tabakaya olabildiğince çok fazla ışık ulaşması ve bu tabaka da güneş enerjisini taşıyan ışık fotonlarının elektron ve zıt yüklü delik çiftleri oluşturmaları istenir. Bu zıt yüklü elektrik yükleri, soğurucu

tabaka ile pencere tabakası arasında oluşacak bir pn- eklemiminin (pn-kavşağı) sağladığı bir iç potansiyel ile birbirinden ayrı tutulur ve böylece direnç üzerinden bir elektrik akımının geçmesi sağlanmış olur.

Güneş pillerinde en yaygın kullanılan soğurucu malzeme kristal silisyumdur (c-Si). Yasak enerji kuşak aralığının dar olmasından ötürü, soğurucu tabaka için gerçekleştirilmesi gerekli en önemli amaç olan olabildiğince çok ışığın soğurulması sağlanır. Ancak c-Si malzemeler, belirtildiği gibi oldukça pahalı olan malzemelerdir. Bu nedenle, güneş pillerinde kullanılabilecek hem yasak enerji kuşak aralığı uygun hem de maliyeti düşük yarıiletkenlerden biri II-VI grub yarıiletkenlerinden olan CdTe'dür. CdTe'ün yasak enerji kuşak aralığı $E_g \sim 1,5$ eV'dur. Soğurma katsayısının büyük oluşundan dolayı, güneş pilleri için ideale yakın bir malzeme olmaktadır. Güneş pillerinde p tipi yarıiletken soğurucu tabaka olarak kullanılabilecek olan CdTe'ün verimliliği %15'dir. Bu oran c-Si'a göre az olmasına karşılık (% 25) üretim maliyetinin düşük olması CdTe'ü cazip kılar. n-tipi CdS'in yasak enerji kuşak aralığı geniş olduğu için ($E_g \sim 2,4$ eV) pencere malzemesi olarak kullanılabilmektedir.

Güneş pilleri üretiminde amaç hem yüksek verimlilik hem de düşük maliyet olduğu için, güneş pillerinde kullanılabilecek II-VI yarıiletken yapıların düşük maliyetlerde üretilmesi önemlidir. İnce film üretme tekniklerinden biri olan ve kimyasal banyo yöntemi de denilen (chemical bath deposition –CBD) çözelti içinde büyütme tekniği çok düşük maliyetli bir yöntemdir. Aynı zamanda II-VI yarıiletken CdS ince filmlerinin de bu yöntemle hem yüksek kalitede hem de düşük maliyette üretilmelerini mümkündür. Bu yöntem ucuz oluşunun yanısıra, güneş pilleri için gerekli geniş bir yüzeyinde ince film ile kaplanabilmesine imkan vermektedir. (Chopra,2004)

2. TARİHSEL İNCELEME

G. Bawendi ve arkadaşları, ince film II-VI yarıiletkenlerinden CdSe'nin üç farklı tipte yapı dizilişlerini X-ışınları karakterizasyon yöntemini kullanarak belirlemiştir. CdSe ince filmlerinin ısı ileme tabii tutulmadan kübik yani zincblende (ZB), ısı ilemeden sonra ise altıgen yani wurtzite (W) kristal yapı dizilişlerinde olduklarını belirlediler. CdS yığınları üzerinde, ısısal değişikliklerden, çoklu kristal yapıdaki diziliş kusurlarından, yüzey oluşumu ve bağ sıkışmalarından ötürü oluşan etkileri, Debye formülünü kullanarak modelleme yoluyla belirlemiştir. Yapılan modellemeler neticesinde, ısı ileme ile büyütülmüş olan CdSe yığınları spektrasının zincblende (ZB) ve oda sıcaklığında ise wurtzite (W) şeklinde karışık kristal dizilişler biçiminde bulduklarını belirlemiştir. Isısal etkilerin, yüzey ve çekirdek oluşumu gibi oldukça karışık bir olgu üzerinde büyük rol oynadığını tespit etmişlerdir. Genelde, metal ve yarıiletken nanoyapı yığınlarının yapı karakterizasyonu başlıca deneysel zorluklar arasında yer alır. Ancak, X-ışını toz yönteminin ayrıntılı analizleriyle, kimyasal değişiklik ve yeniden yapılanma nedeniyle oluşan karmaşık yapı farklılıklarını ve kusurlarını tespit etmeye çalışmışlardır. Elde edilen veriler, modellemeler yoluyla sunulmuştur.

(Bawendi vd.,1989)

S.C.Sahu ve S.N.Sahu, CdS yarıiletken ince filmlerini, kimyasal buhar kaplaması da denilen çözelti içinde büyütme tekniğiyle elde etmişlerdir. Yapısal karakterizasyonu, XRD ve SEM (elektron tarama mikroskopu) ile yapmışlardır. CdS ince film kaplamaların karışık kübik ve altıgen (hegzagonal) dizilişlerde çoklu kristal yapılar olduğu görülmüştür. İnce film yüzeyinin ise düzensiz ve gözenekli yapıda olduğu SEM ölçümleri sonucunda belirlenmiştir. Optiksel karakterizasyon sonucunda yasak enerji kuşak aralığının 2,47 eV civarında olduğu tespit edilerek, CdS bulk yapısıyla uyumlu bir sonuç olup çözelti içinde büyütme tekniğiyle ince film kaplamaların hem kaliteli hem de daha düşük maliyette üretilebileceğini ispatlamışlardır.

(Sahu ve Sahu,1993)

V.M.Garcia ve arkadaşları, yarıiletken CdSe ince filmlerini yine çözelti içinde büyütme tekniğiyle elde etmeyi başarmışlardır. CdSe ince filmlerinin tıpkı CdS filmlerinde olduğu gibi düzensiz ve cam altlıklara son derece iyi biçimde yapışarak birikme özelliğinde olduğunu görmüşlerdir. CBD tekniğiyle elde edilen CdSe ince film kaplamaların 300-450 °C'de, 30 ile 120 dk. arasında değişen sürelerde ısı ileme tabii tutulmasıyla son derece yüksek oranda ışığa duyarlı hale geldiğini belirtmişlerdir. Işığa duyarlılığı, filmin kalınlığı, çözelti konsantrasyonu, ısı ileme sıcaklığı ve süresi belirlemektedir. Fotoakım artış ve azalış süreleri milisaniyeler mertebesinde olacak kadar kısadır. CdSe ince filmlerin, CdS ince filmlerinin

tersine, ısıtılma tabii tutulmadan kristal yapı sergilemedikleri ancak ısıtılma uygulandıktan sonra XRD ölçümlerinden kristal yapının ispatı olan kırınım tepelerinin gözlemlendiğini belirlemişlerdir. Işığa duyarlılıkta yine ısıtılma ile beraber değişmekte, ısıtılma önceden düşük hassasiyette olan yapılar ısıtılma sonrası kristal yapıdaki düzelme sonucunda ışığa duyarlılık artmaktadır. Isıtılma ile beraber CdSe ince filmlerinde artan sıcaklık sonucunda oksijen ile birleşim gözlemlenir. Bu birleşim sonucunda kimyasal formu değişen filmlerin ışığa duyarlılığı artar. Oysa ki, aynı yöntemle elde edilen CdS filmlerinin ısıtılma önceden ışığa karşı yüksek hassasiyette olduğunu özellikle belirtmişlerdir. Elde edilen sonuçlardan yola çıkarak, ısıtılma uygulanan CdSe ince film kaplamaların CBD tekniğiyle güneş pili yapımında üretici tabakalar olarak kullanılabilir kalitede olduğunu ve CdS gibi diğer ince filmlerin de CBD yöntemiyle elde edilebileceğini vurgulamışlardır.(Garcia vd., 1995)

V.Golovanov ve arkadaşları, CdS ince filmlerini spray pyrolysis yöntemiyle elde ederek yüzey yapısını belirlemişlerdir. CdS ince filmlerinin yüzeyi üzerindeki kadmiyum (Cd) miktarının artmasıyla ince filmin yüzey yapısında ve soğurma özelliklerinde önemli değişiklikler olduğu gözlemlenmiştir. (Golovanov vd., 1995)

H.Chavez ve arkadaşları, CdS ince filmlerini ısısal buharlaştırma, CBD ve spray pyrolysis yöntemlerini kullanarak elde etmişler, fiziksel ve elektriksel karakterizasyonları üzerinde çalışarak ince film üretiminde kullanılan bu üç yöntemin karşılaştırılmasını sağlamışlardır. CBD ile hazırlanan CdS ince filmlerinde sıcaklık ve sülfür konsantrasyon kontrolünün, Cd²⁺ ve S²⁺ iyonlarının çözeltideki çözülme oranlarını arttıracak ve Cd kristallerinin çekirdekleşerek kaplama için kullanılan altlık üzerinde büyüyerek ince film tabakaları oluşturacaklarını belirtmişlerdir. Film oluşumu sırasında çekirdekleşmenin, homojen çekirdekleşmenin başlaması ve buna bağlı olarak çözeltinin çok koyu bir renk ile bulanık bir görünüme kavuşmasıyla son bulunduğunu tesbit etmişlerdir. Her üç kaplama tekniğiyle de yapılan CdS ince film numuneleri üzerinde , çok iyi biçimde geliştirilmiş kristalleşmeler gözlemlenmiştir.Yine her üç kaplama tekniğinde de CdS ince filmlerinin ısıtılma önceden benzer tane büyüklükleri sergiledikleri görülmüştür. 550 °C'lik ısıtılma sonucunda, ısısal buharlaştırma ve spray pyrolysis yöntemleriyle hazırlanmış daha kalın katmanlı filmlerde tanecik büyüklüğü daha da belirgin hale gelmiştir. Her üç yöntem sonucunda, kaplanmış CdS filmlerinin kaplama yüzeyi sülfür açısından az yoğunluktadır ve ısıtılma bulk yapıyı düzenlemiştir. Tüm filmlerin yüzeylerinin de kadmiyum açısından zengin olduğunu ve ısıtılma sonrası daha da zenginleştiğini tesbit etmişlerdir. (Chavez vd., 1997)

M.H.Badawi ve arkadaşları yine çözelti içinde büyütme tekniğinden yararlanarak güneş pillerinde kullanılmak üzere CdS ince filmlerini ürettiler. Çözeltinin pH'ının, sıcaklığının ve

kaplama süresinin kaplama oluşumunda etkili olduğunu çalışmaları sonucunda tespit ettiler. Ayrıca, filmin kristal yapısının wurtzite diziliş biçiminde olduğunu ve XRD analizlerinde filmi oluşturan kristallerin genel yönlenmelerinin (002) c eksenine yönünde olduğunu belirtmişlerdir. Bu açıklanan sonuçlardan yola çıkılarak, CdS ince filmlerinin, CBD tekniğinden CuInSe₂ ile birlikte güneş pillerinde pencere tabakası olarak kullanılmak üzere üretilebileceği belirtildi.

(Badawi vd., 1998)

G.Sasikala, P.Thilakan ve C.Subramanian güneş pillerinde uygulanmak üzere CdS yarıiletken ince filmlerini CBD yöntemiyle ürettikleri, tanecik büyümesini ve karakterizasyonunu incelediler. Yine önceki çalışmalarda da belirtildiği gibi, çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklığının CdS'in CBD kontrolünde önemli olduğunu belirlediler. Özellikle, CdS filmlerinin kalitesinde çözelti pH'ı çok büyük öneme sahiptir. XRD çalışmalarından, çözeltideki kadmiyum konsantrasyonlarındaki değişikliklerin C(111)'den H(002)'ye doğru değişim gösterebilen bir kristal yapı dizilişi içerisinde olduklarını belirttiler. Çözeltideki kadmiyum konsantrasyonlarındaki değişikliklerin optiksel ve elektriksel bağlamda yapısal değişiklikler yarattığı öne sürüldü. Çözeltinin pH'ının, özellikle çözeltideki NH₃'ün ortam sıcaklığının da etkisiyle buharlaşmasından etkilediğini belirttiler. Daha yüksek sıcaklıklarda kristal yapıların kristallenme oranı artmaktadır. Yapısal özelliklerin gözlemlenmesiyle de kübik fazdan altıgen faza doğru oluşan kristallenmede değişiklikler gözlemlenmiştir. Değişen kadmiyum iyon konsantrasyonları boyunca belirlenen yapısal değişiklikler, optiksel ve elektriksel özellikleri belirlemektedir. (Sasikala vd., 1999)

A.E.Rakhshani ve A.S.Al-Azab, CdS ince filmlerini yine CBD yöntemini kullanarak cam altlıklar üzerinde elde ettiler. Fotoiletkenlik ölçümleri, optiksel soğurma katsayılarının tesbiti yapılarak XRD ölçümleri yapıldı. CdS filmlerinin, altıgen (002) düzlemlerinin arasındaki mesafenin CdS'in normal bulk yapısına göre daha küçük olduğunu belirlediler. Tane büyüklüğüne bağlı gerilme aynı zamanda film kalınlığı ile bağlantılıdır. Yasak enerji kuşak aralığındaki değişim de bu nedenle belirlenebilmektedir. Isıl işlem ve 150 °C den daha yüksek sıcaklıkların uygulanmasının, gerilimi azaltarak tane büyüklük sınırlarındaki düzensizliğin indirgenmesini sağlayacağını, yasak enerji kuşak aralığını azaltarak fotoakım üreten taşıyıcıların devingenliklerinin sürelerinin düzeltilebileceğini belirlediler. (Rakhshani ve Al-Azab,2000)

3. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ

Bu bölümde çeşitli ince film kaplama yöntemleri kısaca anlatılacaktır. Bu çalışmada kullanılan Çözelti İçinde Büyütme Yöntemi (Kimyasal Banyo Yöntemi –CBD) ayrıntılı bir şekilde incelenecektir.

3.1.1 Isısal (Vakum) Buharlaştırma Yöntemi

Vakum içerisine yerleştirilmiş maddenin, buhar basıncı oluşturacak biçimde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılıp, kaplanacak yüzey üzerinde kaplama oluşturma yöntemidir. Buharlaştırma, vakum içerisinde 10^{-5} – 10^{-10} torr'luk basınç altında gerçekleşir. Isısal buharlaştırma ile elde edilen kaplamalar amorf, çoklu veya tekli kristal yapıda olabilir. Kaplama iyi vakum şartlarında hazırlandığında, bulk yapı haline yakın fiziksel özellik gösterecektir. Kaplamanın özelliklerini, buharlaştırma kabında bulunan atık gazlar, kaplamayı sağlayacak taşıyıcının cinsi ve buharlaştırma sırasında uygulanan sıcaklık belirler. Sıcaklık arttıkça taşıyıcı üzerindeki kristallerin boyutları da artacaktır. Bazı maddelerin erime sıcaklıkları çok yüksek olduğu için bu yöntemin uygulanması zor olabilmektedir. (Heavens,1991)

3.1.2 Sputtering (Püskürtme) Yöntemi

Bu yöntemde, kaplama malzemesinin kaynağı ve kaplanacak altlık aynı vakum odasına yerleştirilir. Kaplamayı sağlayacak metal katot üzerine yerleştirilir, kaplanacak tabaka yani altlıklarda katodun karşısında yer alır. Ortamda 10^{-4} - 10^{-7} torr buhar basıncı aralığında yer alan gaz kullanılır. Katot negatif voltaja bağlanır ve metalin bulunduğu katot yüksek enerjili pozitif iyonlarla bombardıman edilir. Momentum transferi yoluyla metal yüzey atomlarının ve moleküllerinin saçılması , altlıkların üzerinde birikim sağlayarak kaplama oluşumunun gerçekleşmesini sağlar. Bu yöntemin en önemli eksikliği enerji açısından düşük olması ve enerjinin çoğunun, ısıya dönüşüp yüksek biriktirme hızları için ciddi sınırlamalar yaratmalarıdır. Sputtering (püskürtme) yönteminin birçok çeşidi bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla; diyod deşarjı ile sputtering, magnetron sputtering, reaktif sputtering, iyon kaplama ve iyon demet sputtering yöntemleridir. (Smith,1995)

3.1.3 Spray Pyrolysis Yöntemi

Atomize olan sulu çözeltinin kaplanacak altlıklar üzerine spray ile püskürtülmesi sonucunda da kaplama elde edilebilmektedir. Bu işlemin kontrol edilebilir olması için, sprey aygıtı havasız bir ortamda tutulur ve kaplamanın yapılacağı altlık sıcaklığı istenilen oranlarda

ayarlanır. Oluşturulan kaplamanın yapısını ve özelliklerini etkilediğinden altlık sıcaklığının ayarlanması çok önemlidir.

Spray hızı, spray yoluyla püskürtülen parçacıkların büyüklüğü ve sprayin püskürtme deseni, spray başlığının geometrisi oluşturulacak kaplamanın özelliklerinin belirlenmesinde önemli olan etkenlerdir.

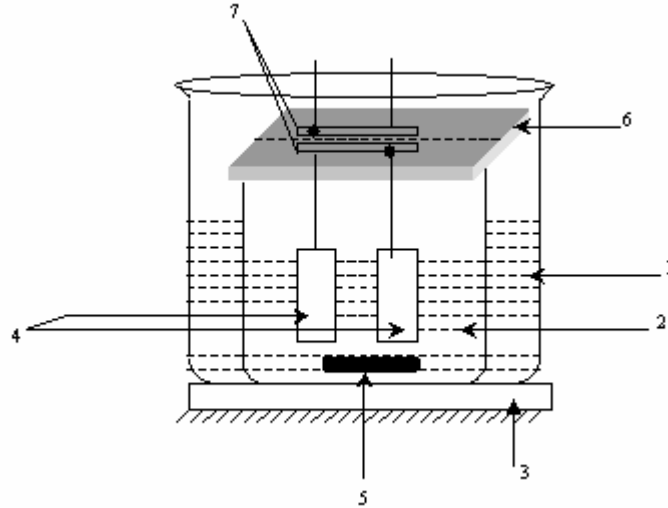
3.1.4 Çözelti İçinde Büyütme Yöntemi (Kimyasal Banyo Yöntemi-CBD)

Düşük maliyetli olmalarından dolayı son yıllarda çeşitli araştırma gruplarınca geliştirilen ve uygulanan bir yöntemdir. Bazı çözelti de yer alan çeşitli kimyasallar vasıtasıyla kaplanması istenilen materyal olarak kullanılan altlıklar üzerinde, biriktirme yöntemiyle kaplama elde edilir. Çözeltinin sıcaklığı, ortam pH'ı, konsantrasyon oranları gibi çok sayıda parametre ince film oluşumunu etkiler.

CdS ince film kaplamalarını da bu yöntemle elde ettik. Numunelerin hazırlanış biçimini anlatmakla bu yöntemi daha geniş biçimde ele almış olacağız.

3.2 Çözelti İçinde Büyütme yöntemiyle Numunelerin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında numuneler Sahu ve Sahu'nun 1993 yılı makalesinde açıklanan çözelti içinde büyütme tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. CdS ince film kaplamanın hazırlanışında kullanılan deneysel düzenek şekil 3.1'de gösterilmiştir



Şekil 3.1 CdS (kadmiyumsülfid) ince film kaplamanın kimyasal banyo tekniğiyle hazırlanması için kurulan deney düzeni: 1. Sabit sıcaklık banyosu; 2. CdSO₄, thiourea ve NH₄OH'ı içeren beher; 3. Elektrik ısıtıcısı; 4. Altlıklar; 5. Karıştırıcı; 6. Altlık tutucu; 7. Altlıkları tutturmak için açılan boşluklar (Sahu ve Sahu,1993)

Oda sıcaklığında 10 mlt saf su ve 7,75 gr CdSO₄ (kadmiyum sülfat)dan oluşmuş çözeltiye azar azar sulandırılmış amonyak, yani amonyum hidroksit (NH₄OH) 50-70 mlt değişen oranlarda eklenir. Amonyanın eklenmesiyle berrak olan çözelti, ortamda Cd(OH)₂ kadmiyumhidroksitin oluşumundan dolayı beyaz bulamaç (turbid) halini alır. Çözelti tekrar berraklaşana kadar amonyağın eklenmesine devam edilir. Çözeltinin tekrar berraklaşması ortamda Cd(NH₃)₄²⁻ iyonlarının oluştuğunun göstergesidir. (Demiryürek 2005, Sahu 1993)

Bu berrak çözeltiye thiourea [SC(NH₂)₂] (tiyoüre) eklenir. 80 mlt hacmindeki bu çözeltinin pH değeri 9-11 arasında değişir. Sıcaklığı 80 °C'den büyük değerlerde ayarlanan ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiye temizlenmiş cam lameller daldırılır. Thiourea'nın çözeltiye eklenmesiyle çözelti birkaç dakika içinde sırasıyla açık sarı , koyu sarı ve açık turuncu rengini alır. Çözeltinin sarı rengi thiourea'dan oluşmuştur ve turuncu rengi ise çözelti içinde muhtemelen kolloid parçacıkların oluştuğunun göstergesidir. Thiourea'nın hidrolizi sonucunda oluşan S²⁻ iyonları ile Cd(OH)₂'nin hidrolizi sonucunda oluşan Cd²⁺ iyonlarından oluşmuş çözeltinin, bu iyonların cam lamel üzerine yapışmadan önce aşırı doymuş hale geçmesi ve bileşenlerin konsantrasyonlarındaki dalgalanmaların sonucu CdS'in çözelti içinde homojen olarak çekirdeklenmesi mümkündür. 15 dakika içinde çözeltinin portakal rengini alması homojen çekirdeklenme sonucu oluşan kolloid CdS parçacıklarının oluştuğunun bir göstergesi olabilir. İnce filmin hazırlanmasında, CdS' in önce çözelti içinde oluşması ve sonrasında cam üzerine yapışması cam üzerinde tutucu olmayan tozumsu bir tabaka oluşumuna neden olur.

Bu da istenmeyen bir durumdur. Çözelti içinde homojen çekirdeklenmeden önce Cd²⁺ ve S²⁻ iyonlarının cam üzerine yapışması ve heterojen (cam yüzeyin yardımıyla) çekirdeklenme ile CdS'in oluşması ince filmin kalitesini arttırır, çünkü bu şekilde heterojen çekirdeklenme sonucu oluşan film kolay dökülen bir yapı göstermez ve cama tutunma çok iyidir. Bu nedenle heterojen çekirdeklenme istenilen bir durumdur. Bu tez çalışmasında hazırlanan numunelerin ilk katmanının cama iyi tutunduğu ve üst katmanların tozumsu kolayca dökülen yapıda olduğu görülmüştür. İlk tabaka iyon-iyon heterojen çekirdeklenme ve üst katmanlarda kolloidlerin önce çözelti içinde homojen çekirdeklenme ile ve sonra bunların cama zayıf olarak tozumsu yapıda bağlanması sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Dolayısıyla buradan çıkarılacak sonuç ince film üretiminde istenilen bir durum olan heterojen çekirdeklenme sonucu oluşan yapı, çözeltinin başında oluştuğu ve zamanla oluşumun homojen çekirdeklenme yönüne kaydığıdır.

Bir sonraki kısımda homojen ve heterojen çekirdeklenme mekanizmaları üzerinde kısaca durulacaktır.

4. ÇEKİRDEKLEŞME MEKANİZMALARI (TANECİK BÜYÜMESİ)

Çekirdekleşme mekanizmaları iki gruba ayrılır: a-) Homojen çekirdekleşme
b-) Heterojen çekirdekleşme

A-) HOMOJEN ÇEKİRDEKLEŞME:

Gelişigüzel konsantrasyon değişimleriyle oluşan çekirdekleşmenin klasik teorisi Volmer, Becker ve Döring tarafından formüle edilmiştir. Teoriye göre, çekirdek oluşumunun serbest enerjisi aşağıda gösterilen denklem biçiminde yazılabilir

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta G_v + 4 \pi R^2 \sigma \quad (4.1)$$

Denklemde görülen ΔG_v , $\Delta G_v = G_v^\beta - G_v^\alpha$ biçiminde ifade edilir.

G_v^β , parçacık fazındaki (yani β fazı) yığınların Gibbs serbest enerjisidir.

G_v^α , ortamda (yani α fazında) parçacık oluşumundan önceki yığınların serbest enerjisidir.

R, parçacığın ortalama yarıçapı ve

σ , çekirdeğin yüzey gerilimidir.

Çekirdeğin serbest enerjisi denklemde görüldüğü gibi, iki ifadeden oluşmuştur. İfadelerden biri hacim ile, diğeri alan ile orantılıdır.

Yüzey gerilimi ise, yüzey birim alanına düşen serbest enerji olarak ifade edilir.

Isısal ve mekaniksel temas halinde olan sistemde (cam ortamda), termodinamik denge durumu için Gibbs fonksiyonu minimumdur.

$$G_{\text{başlangıç}} > G_{\text{bitiş}}$$

$$\Rightarrow G_v^\alpha > G_v^\beta \quad (4.2)$$

$$\Rightarrow \Delta G_v = G_v^\beta - G_v^\alpha < 0$$

R'ye karşı ΔG 'nin eğrisi maksimum değere kadar artacak ve sonra tekrar azalacaktır.

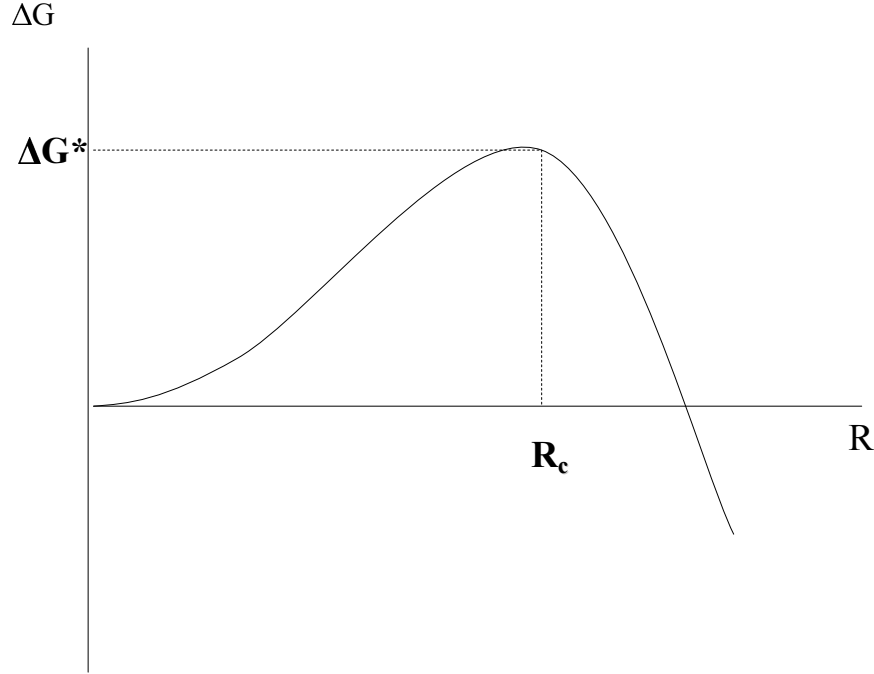
Maksimum durumu denklem 4.3 ile belirleriz.

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial R} \right]_{R=R_c} = 0 \quad (4.3)$$

Çekirdeğin belirli bir yarıçap değerine ulaştıktan sonra büyümeye başladığı değer olan R_c kritik yarıçapı da bu denklem ile denklem 4.4'de gösterildiği gibi belirlenir.

$$R_c = - \left[\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \right] \quad (4.4)$$

Buna göre, sadece kritik değer olan “ R_c ” kritik yarıçap değerine kadar büyüyen çekirdekler, denge haline ulaşarak tane oluşum mekanizmasını tamamlayacaktır. “ R_c ” değerine ulaşamayan çekirdek, oluşumunu tamamlayamamış sayılır ve bozularak tekrar çözeltilmeye karışır. ΔG ve R arasındaki ilişki şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Çekirdek yarıçapına (R) göre Gibbs serbest enerjisi (ΔG) değişimi.

Serbest enerjinin maksimum değeri ΔG^* ile gösterilen değere kadar artar. ΔG^* , şekilden de görüldüğü gibi çekirdekleşme oluşumu için adeta bir enerji bariyeri gibi davranır. Dolayısıyla, çekirdek büyüme esnasında R_c 'ye yani kritik yarıçap değerine kadar büyümezse, içerdiği Gibbs serbest enerjisi, ΔG^* bariyer serbest enerji değerini aşamayacağından ($\Delta G < \Delta G^*$) tane oluşumunu tamamlayamadan tekrar çözeltilmeye karışır. R_c , değerini gösteren denklem 4.4'ün, çekirdek oluşumu için gerekli serbest enerji değerini belirten denklem 4.1'e yerleştirilmesiyle kritik çekirdek oluşumu için gerekli kritik serbest enerji değeri, yani $\Delta G_c = \Delta G^*$ değeri elde edilir.

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (4.5)$$

Kritik yarıçaplı parçacıkların oranı, denklem 4.6'da gösterilmiştir.

$$I = (\text{buhar atomlarının çarpışma frekansı}) e^{\frac{-\Delta G_c}{kT}} \quad (4.6)$$

Sıvı-katı oluşumlar gibi yoğunlaşmış sistemlerdeki çekirdekleşme problemi düşünüldüğünde çekirdekleşme oranı,

$$I = K e^{\frac{-(\Delta G_c + \Delta G_a)}{kT}} \quad (4.7)$$

denklem 4.7’de olduğu gibi gösterilir.

Bu denklemde,

$$K = n_c n \nu_0 \left(\frac{a\sigma}{9\pi kT} \right), \text{dir.}$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2}, \text{ kritik yarıçaplı çekirdek oluşumu için gerekli serbest enerji}$$

ΔG_a , yüzeyler arasını difüzyon yolu ile geçmek için gerekli serbest aktivasyon enerjisi.

n_c , çekirdek yüzeyindeki moleküllerin sayısı

n , cam ortamında birim hacime düşen moleküllerin sayısı

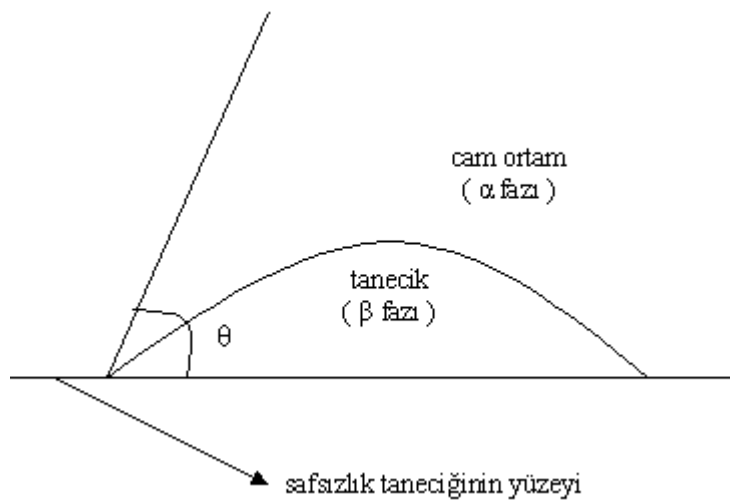
a , geometriksel çarpan ve

ν_0 , cam ortamdan kristale geçmek üzere bir atom için gerekli frekans.

B-) HETEROJEN ÇEKİRDEKLEŞME :

Homojen çekirdekleşmenin aksine, heterojen çekirdekleşmede, çekirdek oluşumu konsantrasyon değişimlerinden daha çok safsızlık tanecikleriyle gerçekleşir. Safsızlık taneciklerinin doğrudan yüzeye teması ile çekirdek oluşumu gerçekleşir.

Homojen çekirdekleşmede, atom veya moleküller çözeltide birleşip cam üzerinde birikerek ince film tabakasını oluştururken heterojen çekirdekleşmede atom veya moleküller direkt cam üzerinde birleşerek ince film tabakasını oluştururlar.



Şekil 4.2 Safsızlık taneciği üzerinde çekirdekleşme

Örgünün gerilmiş bölgeleri üzerinde, safsızlık taneciklerinin etkini de içerir yönde, teoriye yönelik birtakım değişiklikler yapmak gerekmektedir.

Çekirdek oluşumu direkt cam yüzey üzerinde meydana geldiği için yüzey ile yüzeye çarpan tanecikler arasında belirli bir θ açısı bulunur. Bu açığa kontakt açısı denilir.

Şekil 4.2'de gösterilen θ kontakt açısına bağlı olarak heterojen çekirdekleşme oluşumu için termodinamik enerji engelini (yani ΔG^* aktivasyon enerjisi) gösteren denklem,

$$\Delta G^*_{\text{katalizlenmiş}} = \Delta G^* f(\theta) \quad (4.8)$$

$$f(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4 \quad (4.9)$$

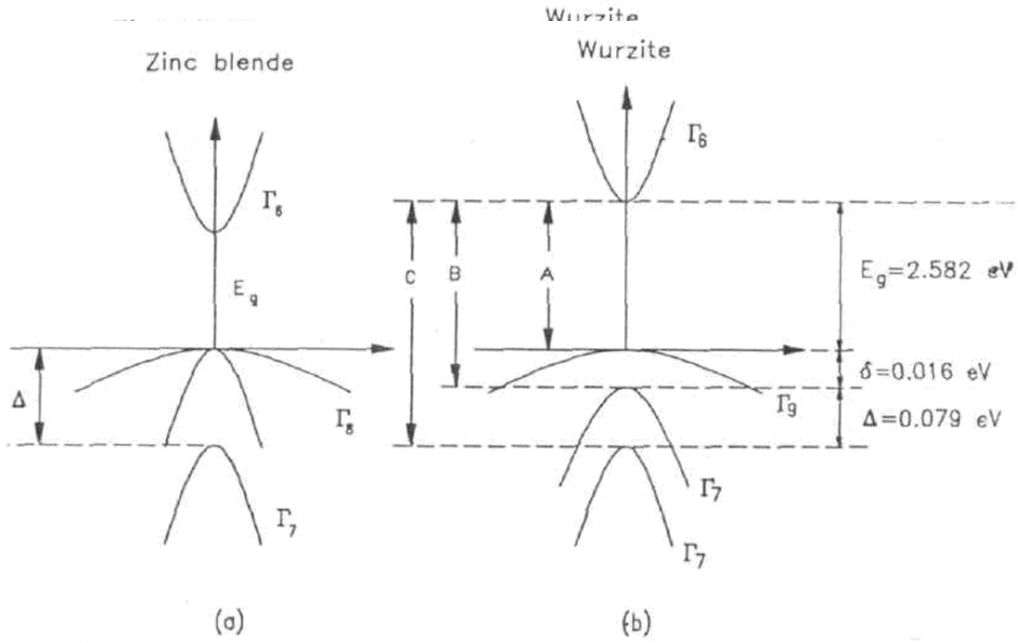
Denklem 4.8 ve denklem 4.9'da belirtildiği biçimde gösterilir.

Bu denklemde ΔG^* , denklem 4.5'de verilmişti. Böylece kontakt açısı $\theta < 180^\circ$ olduğu durumlarda, çekirdek oluşumu çok daha az serbest aktivasyon enerji değerleri ile meydana gelebilir.

5. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

5.1 CdS Yarıiletkenlerinin Genel Özellikleri

CdS kristali altıgen wurtzite yapısındadır. Kübik zincblende yapısına da nadir olarak rastlanılmaktadır. Dalga sayısı $k=0$ civarında her iki yapının kuşak yapısı şekil 5.1’de şematik olarak verilmiştir.



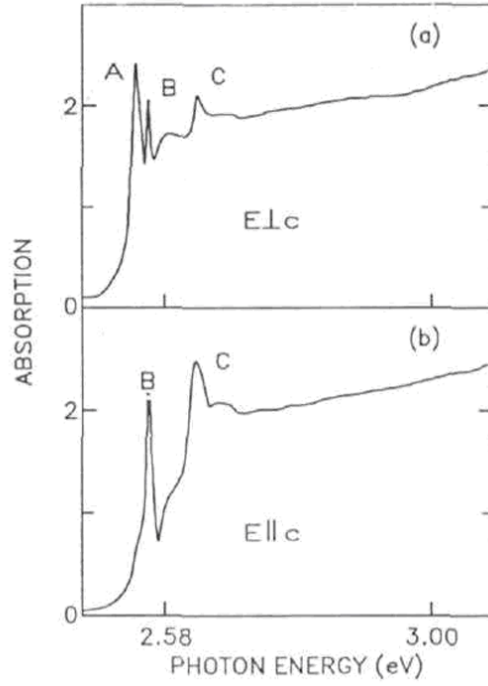
Şekil 5.1 $k=0$ yakınında kuşak yapısı. a-) spin-orbit eşleşmesi ile görülen zincblende yapı b-) daha üst seviyede ki değerlik kuşağına yarılmalara ile gösterilen wurtzite yapı.

(Peygamberian,1995)

Üç değerlik kuşağı ile Γ_6 iletkenlik kuşağı arasındaki geçişler geleneksel olarak A, B ve C olarak etiketlenir. Elektronun iletkenlik kuşağına uyarılması ile geride bıraktığı delik ile oluşturduğu ikili elektron-delik çifti eksiton adını alır. Birbirleri arasında Coulomb etkileşmesi vardır. Kuşak yapısı şekil 5.2’de verilen CdS yarıiletken yapının optik soğurma spektrumu verilmiştir. Şekilde görülen A, B ve C tepeleri eksiton tepeleri olarak adlandırılır. Değerlik kuşağı ile iletkenlik kuşağı arasındaki geçişler direkt (doğrudan) geçişlerdir ve bu durumda optik soğurma katsayısı α ile foton enerjisi $h\omega$ arasında

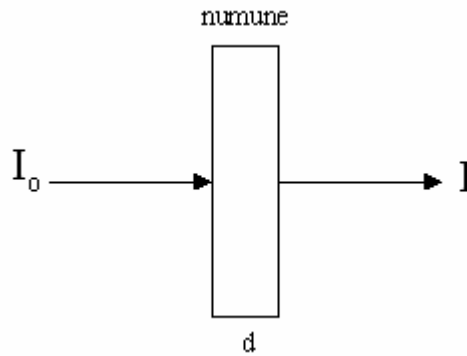
$$\alpha \sim (h\omega - E_g)^{1/2} \quad (5.1)$$

bağıntısı geçerlidir, burada E_g yasak enerji kuşak aralığı ve CdS için $E_g \sim 2.41$ eV'dur.



Şekil 5.2 CdS kuşak yapısı ve eksiton tepeleri. (Peygamberrian,1995)

5.2 Optik Geçirgenlik Ölçümleri



Şekil 5.3 Işığın soğurulması

Yansıma ve saçılmaları önemsemesek, I_0 şiddetinde ışık demeti saydam bir ortama gönderildiğinde, yüzey üzerine düşen ışınların bir kısmı ortam içerisinde soğurulacaktır. Soğurulma nedeniyle ortamdan çıkan ışığın şiddeti ortama gelen ışığın şiddetine göre az olacaktır.

I_0 : ortama gelen ışığın şiddeti, I : ortamdan ayrılan ışığın şiddeti d : saydam ortamın kalınlığı olmak üzere bu belirlenen değerlerden denklem 5.2 elde edilir.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (5.2)$$

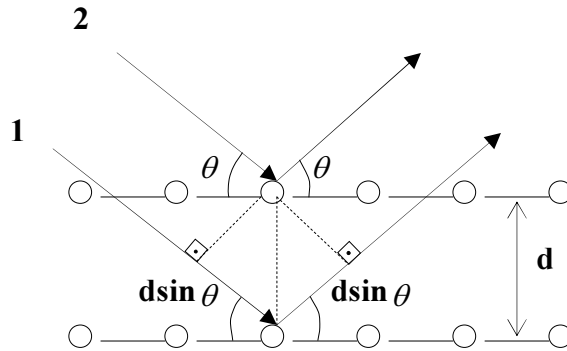
Bu denklem, soğurma şiddetinin hesaplanmasında kullanılan Beer-Lambert yasası olarak bilinir ve I_0 ışığın şiddetinin üstel biçimde, ortamda zayıfladığını gösterir. Denklemde görülen α soğurma katsayısı değeri olup, ortamın kalınlığının artmasıyla , soğurmanın arttığı ve ışığın şiddetinin de azaldığı doğrulanmaktadır.

5.3 X Işınları Yöntemi

X ışınlarıyla kristalin incelenmesi kırınım olayına dayanmaktadır. X ışını demeti kristal yüzey üzerine düştüğünde, kristalde bulunan atomların oluşturduğu paralel düzlem takımlarından yansır. Ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar girişim sonucunda birbirlerinin güçlendirirler. Böylece, yapıcı girişim meydana gelir ve kırınım deseni oluşur. Bu olay, Bragg yasası ile ifade edilir.

$$\Delta s = s_1 - s_2 = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda \quad (5.3)$$

Bu bağıntıda, d_{hkl} , (hkl) miller indisleriyle belirlenmiş kristal düzlemler arası uzaklık ve λ ise kullanılan x ışınları dalga boyudur.



Şekil 5.4 Bragg yasasının şematik gösterimi

Kristal düzlemlerden yansıyan ışınlar ile kırınım olayının gerçekleşmesi için θ açısı belirli değerlerde olmalıdır. Bragg yasasından yola çıkılarak bu belirli değerler aşağıda ki bağıntıya göre belirlenebilir.

$$\theta = \sin^{-1} (\lambda / 2d) \quad (n=1. \text{ mertebede gerçekleşen kırınım için})$$

Bragg yasasına göre, kristali oluşturan düzlemlerde kırınım olayının gözlenebilmesi için, bu yasada belirtilen iki değişken θ ve λ değerlerinden yararlanılır. Kristal atomları üzerlerine gelen ışınların saçılmasından kırınım şiddetleri de tesbit edilir. Bu nedenle, kırınım şiddetleri kristal yapının tespitinde kullanılan diğer bir önemli parametredir.

X ışını, kristalin paralel düzlemlerince kırınıma uğradığı sırada, kırınım tepeleri gözlemlenir. Kırınım tepelerinin büyüklüğü, kırınım şiddetleriyle orantılıdır. Her bir kırınım tepesi de, sadece bu yasanın uygulanabildiği belirli θ açılarında oluşur. Dolayısıyla, kırınım tepelerinin konumu ve şekli

- a-) kristalin boyutuna
- b-) kristal yapısına (kübik, altıgen vs.)

c-) kristal düzlemleri arasındaki uzaklığa (veya “a” örgü sabitlerine)

d-) atomik saçılma çarpanlarına göre değişebilir.

Kırınım tepelerinin konumunun kristal boyutuna,yapısına ve kristal düzlemleri arasındaki uzaklığa (aynı zamanda örgü sabitlerine) bağlı değişimleri Bragg yasasından yola çıkılarak gösterilir.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (n=1 \text{ için})$$

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

d_{hkl} , yani (hkl) miller indisleri cinsinden kristal düzlemler arasındaki uzaklık, a ve c örgü sabitleri cinsinden gösterilecek olursa,

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \begin{cases} \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} & \text{kübik yapı için} \\ \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} & \text{altıgen yapı için} \end{cases} \quad (5.4)$$

$$I_{hkl} = m_{hkl} LP_{hkl} \sum_n f_n(q) e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (5.5)$$

Kırınım tepesinin şiddeti denklem 5.5’de gösterilen formülle hesaplanır.

“n”sayısı birim hücrede ki atom sayısını verir. Denklemde görülen “f” ise atomik saçılma çarpanıdır.

m_{hkl} ile verilen sayı çokluk çarpanıdır.

LP sayısı ,Lorentz-polarization çarpanıdır ve denklem 5.6’ya göre hesaplanır.

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (5.6)$$

Kristal yapı içerisinde farklı doğrultulara sahip çok sayıda hkl eşdeğer düzlemleri vardır. Bu düzlemlerin tümü aynı d ve F^2 yani kırınım şiddeti değerlerine sahiptir. Çünkü eşdeğer düzlemlerin alanları ve taşıdıkları atom veya atom grubu miktarları aynıdır. Çokluk çarpanı diye bilinen m_{hkl} ifadesi bu eşdeğer düzlemlerin sayısını verir. m_{hkl} sayısı, kübik ve altıgen yapılara göre farklı yöntemler kullanılarak tespit edilir

a-) Kübik yapılarda m_{hkl} tespiti:

Kübik sistemde birbirine paralel düzlemler ailesi aynı miller indisleriyle gösterilir. hkl indisleriyle belirlenen herhangi bir kristal düzlem üzerinde $h \pm k \pm l$ şeklinde konum ve işaret bakımından yapılacak değişikliklerle eşdeğer düzlemler belirlenir.

Örneğin, $m_{100} = 6$ 'dır. Buna göre (100) düzleminin eşdeğerleri ,
100, $\bar{1}00$, 010, $0\bar{1}0$, 001, $00\bar{1}$ biçiminde olacaktır.

b-) Altıgen yapılarda m_{hkl} tespiti :

Altıgen sistemlerde iki eksen vardır (a ve c, kübik sistemdeki tek bir a örgü sabiti değerine karşılık). Bu nedenle, miller indislerini kullanırken , altıgen kristal yapıda bazı karışıklıklar ortaya çıkabilmektedir. Eşdeğer düzlem ailelerinin tesbitinde , kübik sistemden farklı olarak başka bir yöntem kullanılır.

Altıgen yapılı kristalin düzlemlerini a_1 , a_2 ve c eksenleri ile belirlemek mümkündür ,ancak hemen görülebilir ki böyle bir yapı için , özdeş düzlemler aynı indislerle gösterilemez.

Örneğin , (100) ve $(\bar{1}10)$ düzlemleri özdeştir, ancak miller indisleri farklı olmaktadır. Aynı durum doğrultular içinde geçerlidir. Bu yüzden kolaylık için böyle bir kristal yapıda 3 yerine 4 eksen kullanılır. Eksenler a_1 , a_2 , a_3 ve c olarak belirlenirse, yukarıdaki karışıklığı önlemek için , bu eksenlere karşılık gelen indisler (hkil) olarak alınır ve i ile gösterilen indis $-(h+k)$ olarak belirlenir. $h + k + i = 0$ olduğundan dolayı $i = - (h+k)$ olur. Düzlemler arası uzaklığı belirleyen “d” değeri için (hki) indislerinden herhangi ikisi kullanılabilir. “l” indisi kesinlikle kullanılmaz. Örneğin, $h^2 + h_i^2 + i^2 = h^2 + h(-h-k) + (-h-k)^2 = h^2 + hk + k^2$ h ve i , h ve k gibi yine aynı “d” uzaklık değerini verecektir. Altıgen yapılardaki eşdeğer uzaklığa sahip , eşdeğer düzlemlerinin belirlenmesinde 4. indeks olan i yani $-(h+k)$ değeri etkin olmaktadır. Eşdeğer düzlem ailesinin tesbitinde, kübik sistemden çok farklı olarak hki indislerinin hem pozisyon hem de işaret bakımından değiştirilmesi yöntemi kullanılır. “l” indisinin işareti de bu diğer 3 indisten bağımsız biçimde değiştirilir. Düzlemler arası uzaklık olan “d” kırınım şiddeti “ F^2 ” değeri de tıpkı kübik yapılarda olduğu gibi eşit olacaktır.

X ışınlarının kırınım şiddetlerini bu kuramsal verilerden yola çıkarak kübik ve altıgen yapılı CdS kristalleri üzerinde hesaplamalar yoluyla belirlemeye çalıştık. Yansıma açıları olan 2θ açıları kristal yapının kübik veya altıgen yapıda olmasına göre denklem 5.4'den yararlanılarak elde edildi. Yansıma şiddeti denklem 5.5 kullanılarak hesaplandı ve yansıma şiddetleri %1'den az olanlar spektrum modellemesinde gözlenmedi.

Ardından bulunan değerleri kullanarak, kristal yapıların $I-2\theta$ biçiminde açığa bağlı kırınım şiddeti tepelerini gösteren model grafiklerini quick basic de hazırlanan programdan yararlanarak çizdik. Spektrumun modellenmesi , nanoparçacıkların ortalama parçacık yarıçapı sırasıyla 1,2,4,6,9,12,16,18 ve20 nm'lik değerler verilerek elde edildi. Modelleme üzerinde küçük kristalit boyutun sebep olduğu Debye-Scherrer genişlemesi denilen Gauss çizgi genişlemesi görülmektedir. Debye-Scherrer genişlemesi denklem 5.7'de verilmiştir.

$$\Delta 2\theta = \frac{0.94\lambda}{2R \cos \theta} \quad (5.7)$$

Denklem üzerinde $\Delta(2\theta)$, kırınım şiddetini gösteren kırınım tepeleri üzerinde en büyük tepenin yarı genişliği; R, nanokristaller için kullanılan ortalama parçacık yarıçapı ve λ , kırınım şiddeti ölçümlerinde kullanılan X ışınlarının dalgaboyudur.

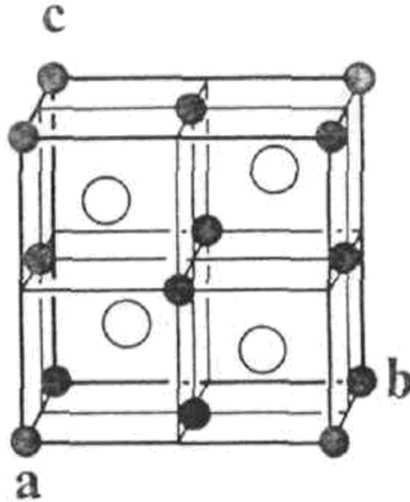
Parçacık yarıçapı küçüldükçe, Gauss çizgi genişlemesiyle belirlenen tepeler daha da genişler ve ortalama parçacık yarıçapı R=1 nm olduğunda nanokristaller için kırınım ögesi net bir şekilde gözlenemeyecek derecede yayılım gösterir.

CdS, kübik ve altıgen kristal yapısına göre ayrı ayrı modellendi. Bu modellemelere göre de, kırınım şiddeti ölçümleri yapılan numunelerin yapısal karakterizasyonu yapıldı.

5.4 Spektrumun Modellenmesi

5.4.1 Kübik Yapılı (zincblende) CdS Modellemesi

Kübik yapılı CdS fcc (yüzey merkezli kübik) yapıda olup birim hücresinde 4 atom içerir.



Şekil 5.5 ZnS veya GaAs kübik yapıya (zincblende-ZB) örnek olarak gösterilmiştir. (Burns,1990)

Atomların birim hücredeki konumları

$$\begin{array}{l} \text{Cd} \quad 0 \ 0 \ 0 \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \quad \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} \quad 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \\ \text{S} \quad \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \quad \frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \quad \frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \quad \frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \end{array}$$

biçimindedir. Denklem 5.5'de verilen yapı faktöründen yararlanılarak kırınım şiddetleri ve kristal düzlemlerini gösteren indisler belirlenir.

$$F = f_{cd} \cdot e^{2\pi i(0+0+0)} + f_s \cdot e^{2\pi i\left(\frac{h}{4} + \frac{k}{4} + \frac{l}{4}\right)}$$

$$F = 4 \cdot \left[f_{cd} + f_s \cdot e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} \right]$$

$$I = F \cdot F^* = 16 \cdot \left[f_{cd}^2 + f_s^2 + 2 \cdot f_{cd} \cdot f_s \cdot \cos \frac{\pi}{2}(h+k+l) \right]$$

Bu durumda dört şekilde şiddet belirlenir.

$$h+k+l = 4n \text{ ise} \quad F^2_{hkl} = 16 \cdot (f_{cd} + f_s)^2$$

$$h+k+l = (2n+1)^2 \quad F^2_{hkl} = 16 \cdot (f_{cd} - f_s)^2$$

$$\text{Eğer } h \ k \ l \text{ 'nin hepsi tek ise} \quad F^2_{hkl} = 16 \cdot (f_{cd}^2 + f_s^2)$$

$$\text{Eğer } h \ k \ l \text{ 'nin hepsi çift ise} \quad F^2_{hkl} = 0$$

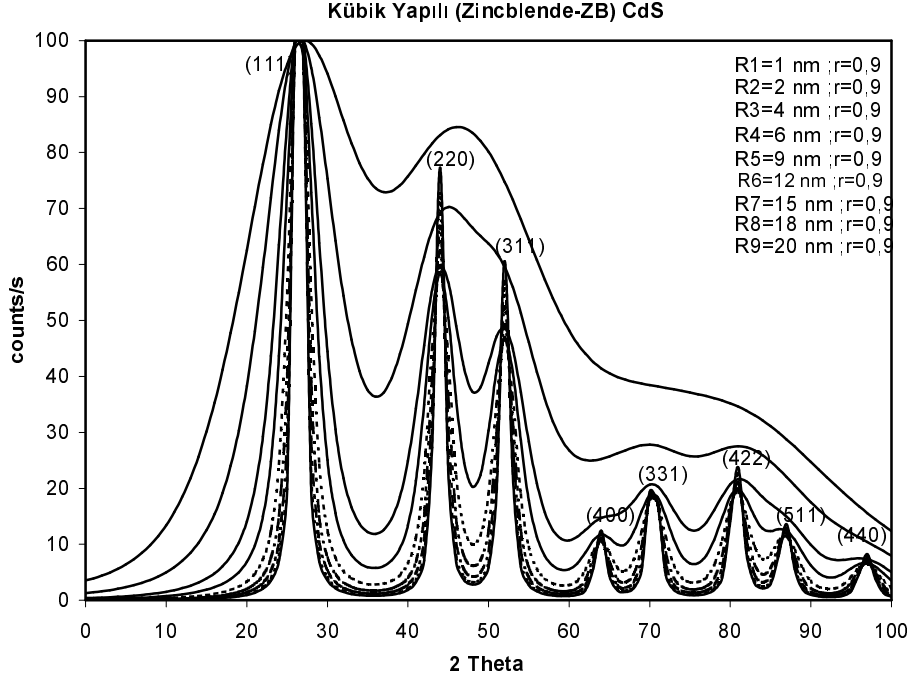
Kübik (zincblende-ZB) yapılu CdS modellemesi için gerekli bazı değerlerin hesaplanması gerekmektedir. Bu verilerin hesabında örgü sabiti $a = 5,818 \text{ \AA}$ ve $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ olarak alındı.

Çizelge 5.1'de kübik yapılu CdS modellemesi için gerekli önemli değerler gösterilmektedir.

Çizelge 5.1'de sunulan bu verilerden yola çıkılarak kübik yapılu CdS kristalinin spektrum modeli elde edildi. Kristal yapı büyüdükçe kırınım tepelerinin keskinleştiği modelleme üzerinde görülmektedir.

Çizelge 5.1 Kübik yapılı CdS modellemesi için belirlenen değerler

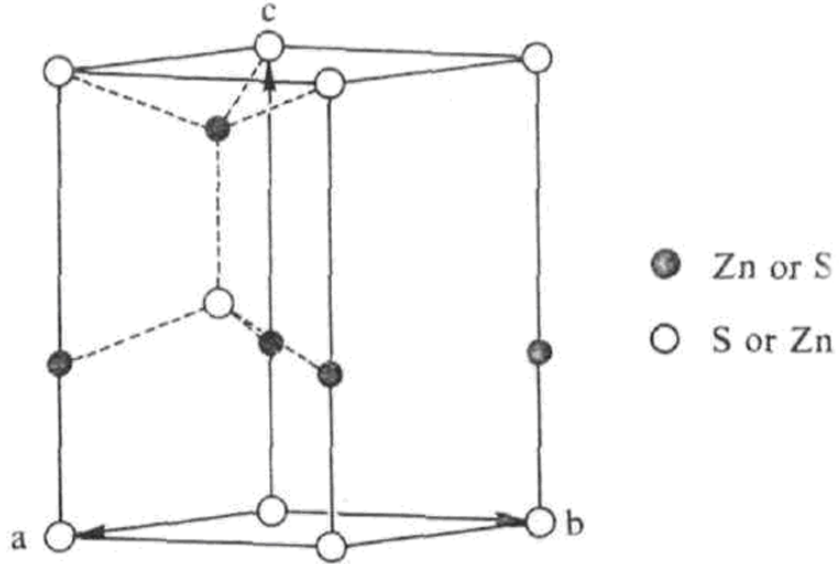
h k l	$\sin \theta$	θ	2θ	$\cos \theta$	$\cos 2\theta$	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	f_{cd}	f_s	F^2_{hkl}	F^2_{hkl}	m	LP	$I = m.(LP).F^2_{hkl}$	% I_{hkl}
111	0,229	13,247	26,495	0,973	0,895	0,148	29,09	7,99	$16(f_{cd}^2+f_s^2)$	14559.72	8	35,23	4104030,95	100
220	0,374	21,975	43,951	0,927	0,719	0,242	25,01	7,08	$16(f_{cd}+f_s)^2$	16470.55	12	11,69	2310488,75	56,29
311	0,439	26,027	52,054	0,899	0,614	0,284	23,76	6,76	$16(f_{cd}^2+f_s^2)$	9765.99	24	7,96	1865694,73	45,46
400	0,529	31,952	63,904	0,848	0,439	0,343	22,38	6,36	$16(f_{cd}+f_s)^2$	13214.93	6	5,02	398033,69	9,69
331	0,577	35,218	70,437	0,817	0,334	0,374	21,78	6,16	$16(f_{cd}^2+f_s^2)$	8198.42	24	4,09	804756,91	19,61
422	0,648	40,402	80,804	0,762	0,159	0,420	20,99	5,88	$16(f_{cd}+f_s)^2$	11561.63	24	3,20	887933,18	21,64
511	0,687	43,429	86,859	0,726	0,054	0,446	20,62	5,74	$16(f_{cd}^2+f_s^2)$	7327.87	24	2,92	513537,13	12,51
440	0,748	48,453	96,907	0,663	-0,120	0,485	20,08	5,52	$16(f_{cd}+f_s)^2$	10488.22	12	2,73	343594,09	8,37



Şekil 5.6 Kübik yapılı CdS kristalinin spektrum modellemesi.

5.4.2 Altıgen Yapılı CdS Modellemesi

Altıgen yapılı CdS birim hücrede 2 atom içerir.



Şekil 5.7 ZnS altıgen (Wurtzite-W) yapıya örnek olarak gösterilmiştir. (Burns,1990)

Her bir atomun hücre içerisindeki konumu,

$$\text{Cd} \quad 0 \ 0 \ 0 \quad \frac{2}{3} \ \frac{1}{3} \ \frac{1}{2}$$

$$\text{S} \quad 0 \ 0 \ \frac{3}{8} \quad \frac{2}{3} \ \frac{1}{3} \ \frac{7}{8}$$

biçimindedir.

$$F = f_{cd} \cdot e^{2\pi i(0+0+0)} + f_{cd} \cdot e^{2\pi i\left(\frac{2h}{3} + \frac{k}{3} + \frac{l}{2}\right)} + f_s \cdot e^{2\pi i\left(0+0+\frac{3l}{8}\right)} + f_s \cdot e^{2\pi i\left(\frac{2h}{3} + \frac{k}{3} + \frac{7l}{8}\right)}$$

Altıgen yapılu CdS kristal düzlemlerinin bu denklemin çözümünden yola çıkılarak tesbit edilmeleri çok karmaşık olduğundan dolayı kübik yapılu CdS de olduğu şekilde bir genelleme yoluna gidilmesi çok zordur. Bu nedenle, altıgen yapılu CdS için olası tüm hkl düzlemleri, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Bölümü'nden alınan referans listesinden yararlanılarak tesbit edildi ve kırınım şiddetinin hesaplanması için her bir düzlem denklem içerisinde tek tek kullanıldı.

Çizelge 5.2 Altıgen yapılı CdS modellemesi için elde edilen değerler

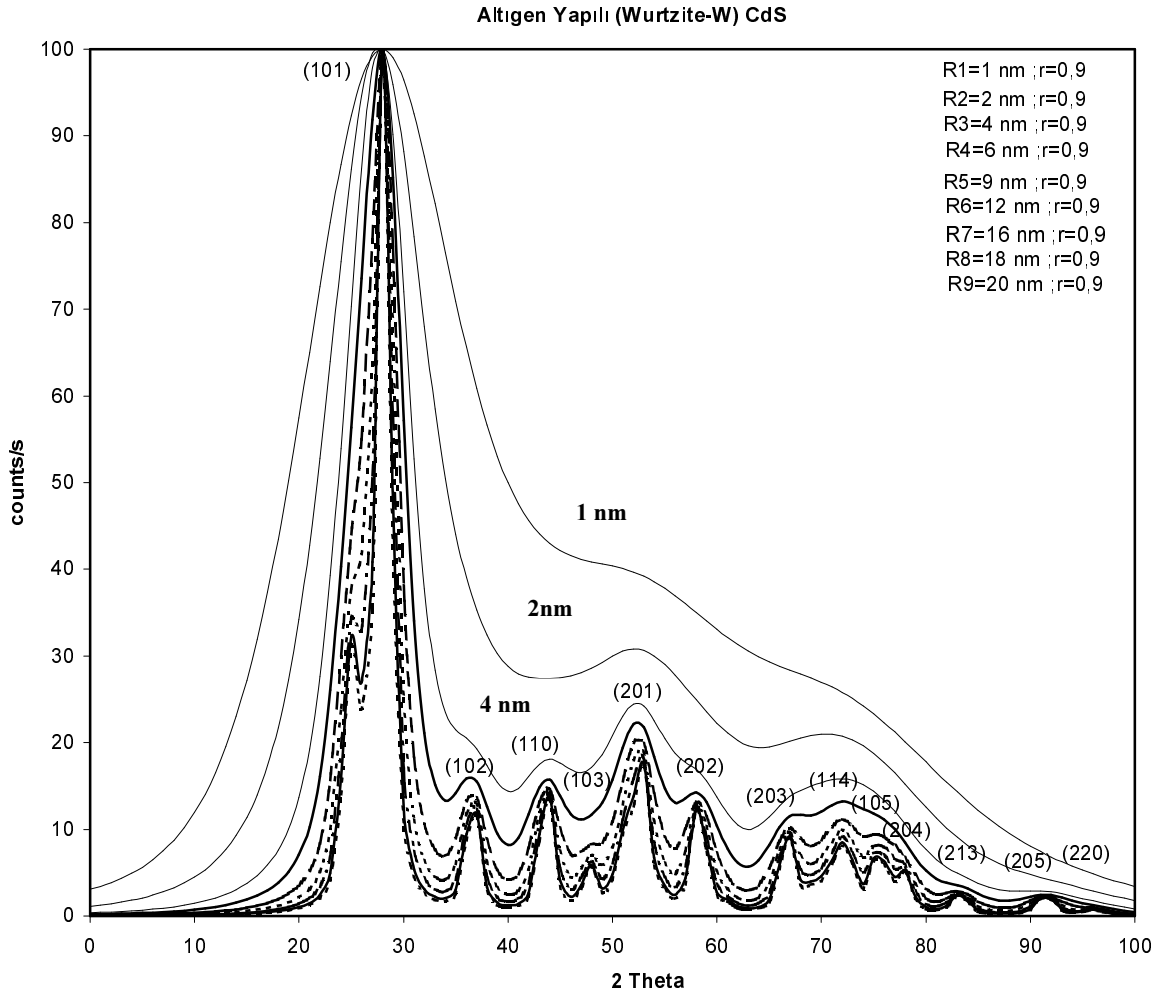
h k l	$\sin \theta$	θ	2θ	$\cos \theta$	$\cos 2\theta$	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	f_{cd}	f_s
100	0,214	12,401	24,803	0,976	0,907	0,139	29,63	8,11
002	0,229	13,248	26,496	0,973	0,895	0,148	29,08	7,99
101	0,243	14,088	28,176	0,969	0,881	0,158	28,57	7,87
102	0,314	18,304	36,609	0,949	0,802	0,203	26,43	7,40
110	0,372	21,837	43,675	0,928	0,723	0,241	25,05	7,08
103	0,405	23,911	47,822	0,914	0,671	0,263	24,37	6,91
200	0,429	25,437	50,875	0,903	0,631	0,278	23,92	6,80
112	0,436	25,906	51,813	0,899	0,618	0,283	23,79	6,76
201	0,444	26,394	52,788	0,895	0,604	0,288	23,66	6,73
004	0,458	27,279	54,559	0,888	0,579	0,297	23,43	6,66
202	0,486	29,132	58,265	0,873	0,526	0,316	22,98	6,54
104	0,506	30,408	60,816	0,862	0,487	0,328	22,70	6,45
203	0,550	33,376	66,753	0,835	0,394	0,357	22,10	6,26
210	0,568	34,625	69,251	0,822	0,354	0,368	21,88	6,19
211	0,579	35,425	70,851	0,814	0,328	0,376	21,74	6,14
114	0,590	36,177	72,354	0,807	0,303	0,383	21,62	6,10
105	0,611	37,723	75,446	0,791	0,251	0,397	21,38	6,02
204	0,628	38,913	77,826	0,778	0,210	0,407	21,20	5,95
300	0,644	40,112	80,224	0,764	0,169	0,418	21,03	5,89
213	0,664	41,613	83,226	0,747	0,117	0,431	20,84	5,82
302	0,683	43,143	86,287	0,729	0,064	0,444	20,65	5,75
205	0,716	45,729	91,458	0,698	-0,025	0,464	20,35	5,63
220	0,744	48,07	96,139	0,668	-0,107	0,483	20,11	5,53

Birim hücre örgü sabiti $a = 4,14 \text{ \AA}$ ve $c = 6,72 \text{ \AA}$ olarak $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ hesaplamalarımızda kullanıldı.

Çizelge 5.3 Altıgen yapılı CdS modellemesi için elde edilen değerler

h k l	2θ	F^2_{hkl}	m	LP	$I = m.(LP).F^2_{hkl}$	% I_{hkl}
100	24,803	1407,98	6	41,46	350250,09	26,88
002	26,496	2927,01	2	36,19	211857,05	16,25
101	28,176	3405,90	12	31,88	1302962,63	100
102	36,609	798,58	12	18,49	177191,06	13,59
110	43,675	2628,79	6	12,78	201575,92	15,47
103	47,822	532,63	12	10,57	67559,79	5,18
200	50,875	1454,44	6	9,29	81096,94	6,22
112	51,813	349,50	12	8,94	37532,83	2,88
201	52,788	2232,54	12	8,61	230746,71	17,70
004	54,559	1124,34	2	8,05	18108,74	1,38
202	58,265	2150,11	12	7,06	182157,74	13,98
104	60,816	147,53	12	6,49	11499,24	0,88
203	66,753	2062,32	12	5,47	135519,76	10,40
210	69,251	1030,25	6	5,14	31822,36	2,44
211	70,851	922,34	12	4,96	54953,60	4,21
114	72,354	1947,89	12	4,80	112409,12	8,62
105	75,446	1913,48	12	4,53	104223,64	7,99
204	77,826	1379,93	12	4,37	72396,85	5,55
300	80,224	15,59	6	4,23	396,47	0,03
213	83,226	772,02	12	4,11	38103,98	2,92
302	86,287	14,75	12	4,03	714,33	0,05
205	91,458	858,18	12	4,00	41244,28	3,16
220	96,139	249,31	12	4,09	12245,11	0,93

Bu verilerden yola çıkılarak altıgen yapılı CdS kristalinin spektrum modeli elde edildi. Kristal yapı büyüdükçe kırınım tepelerinin keskinleştiği modelleme üzerinde görülmektedir.



Şekil 5.8 Altıgen yapılı CdS kristalinin spektrum modellemesi.

5.4.3 Kübik Yapılı CdO Modellemesi

Elde edilen numunelerde CdS dışında farklı türde kristal yapının oluşup oluşmadığını belirlemek için kübik yapılı CdO modellemesini hazırladık. Elde edilen modellemeye göre CdS ince film kaplama numunelerinde CdO kırınım tepelerine karşılık gelen kırınım tepelerine rastlanılmadı. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda olan CdO birim hücresinde 4 atom bulunmaktadır. Birim hücrede ki atomların konumları,

Cd	$0\ 0\ 0$	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0$	$\frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{4}$	$0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$
O	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$	$0\ 0\ \frac{1}{4}$	$0\ \frac{1}{4}\ 0$	$\frac{1}{4}\ 0\ 0$

$$F = f_{cd} \left[e^{2\pi i(0+0+0)} + e^{2\pi i\left(\frac{h+k}{4}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{h+l}{4}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{k+l}{4}\right)} \right] + f_o \left[e^{2\pi i\left(\frac{h+k+l}{4}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{l}{4}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{k}{4}\right)} + e^{2\pi i\left(\frac{h}{4}\right)} \right]$$

Yapı çarpanı bu şekilde belirlenen kübik yapılı CdO'nun kırınım şiddeti denklem 5.5 kullanılarak elde edilir. Elde edilen kırınım şiddeti sonucu hkl düzlemlerinin ya sadece çift ya da sadece tek sayılı olması gerekliliğini gösterir. Buna göre kırınım şiddetleri,

$$h \ k \ l \text{ indislerinin tümü sadece çift ise } F^2_{hkl} = 16.(f_{cd} + f_o)^2$$

$$h \ k \ l \text{ indislerinin tümü sadece tek ise } F^2_{hkl} = 16.(f_{cd} - f_o)^2$$

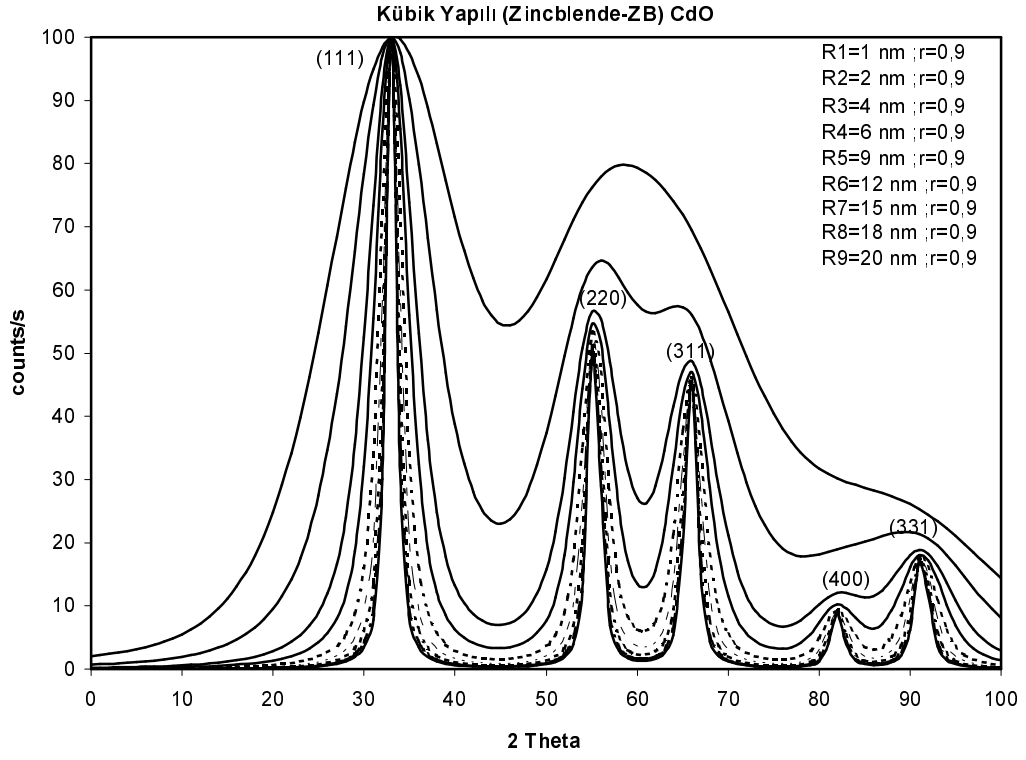
biçiminde hesaplanır.

Kübik yapılı CdO için birim hücre örgü sabiti $a = 4,695 \text{ \AA}$ ve $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ olarak alındı.

Elde edilen verilerden yola çıkılarak altıgen yapılı CdO kristalinin spektrum modeli elde edildi. Kristal yapı büyüdükçe kırınım tepelerinin keskinleştiği modelleme üzerinde görülmektedir. Modelleme sonucuna göre, elde edilen numunelerin kırınım tepeleri üzerinde CdO kübik kristal yapısına karşılık gelen kırınım tepeleri görülmedi.

Çizelge 5.4 Kübik yapılı CdO modellemesi için elde edilen değerler

h k l	$\sin \theta$	θ	2θ	$\cos \theta$	$\cos 2\theta$	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	f_{cd}	f_o	F^2_{hkl}	F^2_{hkl}	m	LP	$I = m.(LP).F^2_{hkl}$	% I_{hkl}
111	0,284	16,502	33,006	0,958	0,838	0,184	27,27	2,77	$16 (f_{cd} - f_o)^2$	9606,09	8	24,129	1854359,61	100
220	0,463	27,637	55,275	0,885	0,569	0,301	23,34	2,11	$16 (f_{cd}+f_o)^2$	10374,08	12	8,658	1077937,45	58,13
311	0,543	32,952	65,905	0,839	0,408	0,353	22,18	1,96	$16 (f_{cd} - f_o)^2$	6544,58	24	6,139	964362,19	52,01
400	0,656	40,996	81,994	0,754	0,139	0,425	20,91	1,81	$16 (f_{cd}+f_o)^2$	8266,42	6	4,062	201469,18	10,86
331	0,714	45,633	91,266	0,699	-0,022	0,464	20,36	1,74	$16 (f_{cd} - f_o)^2$	5546,64	24	3,356	446855,06	24,09

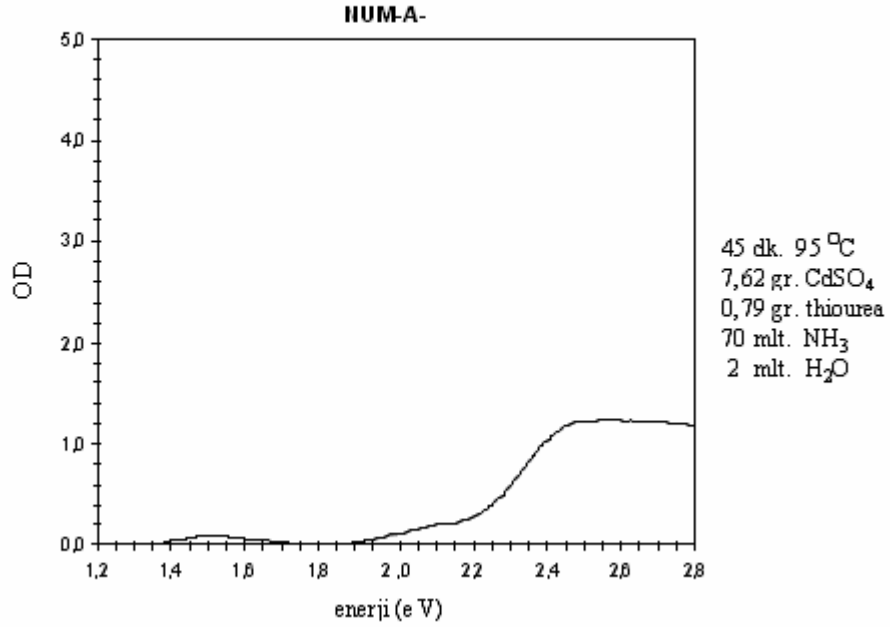


Şekil 5.9 Kübik yapılı CdO kristalinin spektrum modellemesi.

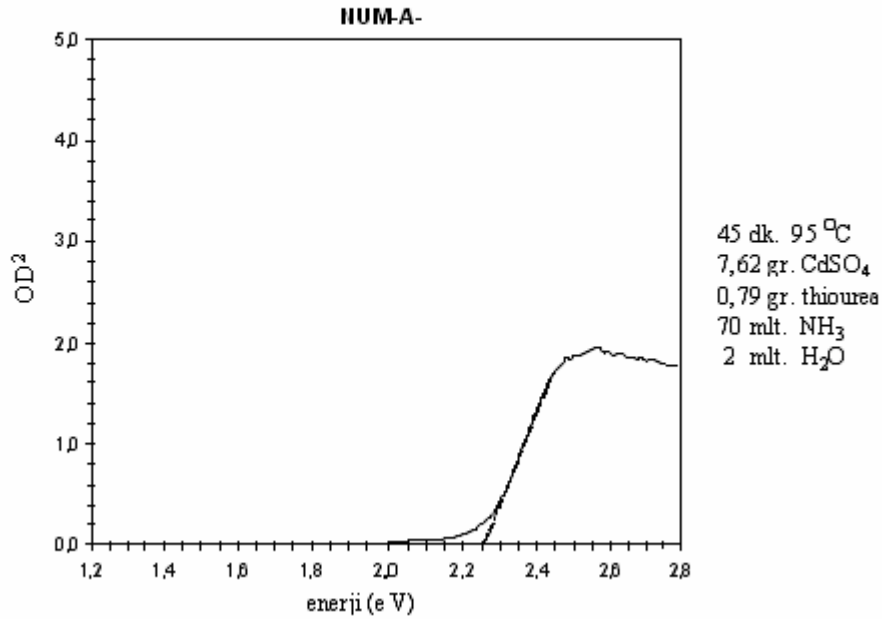
6. DENEYSEL BÖLÜM

6.1 Optik Soğurma Ölçüm Sonuçları

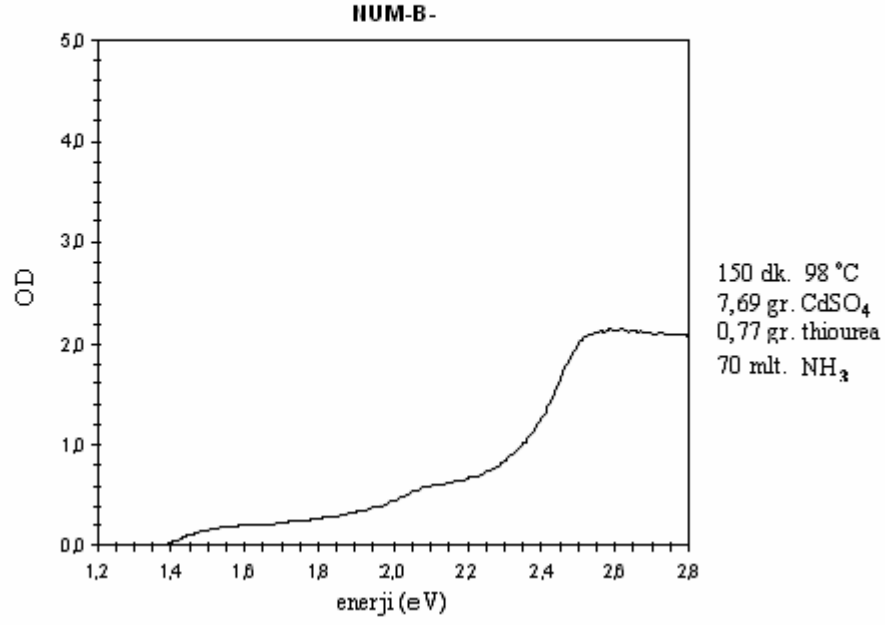
6.1.1 Isıl İşlemden Önce



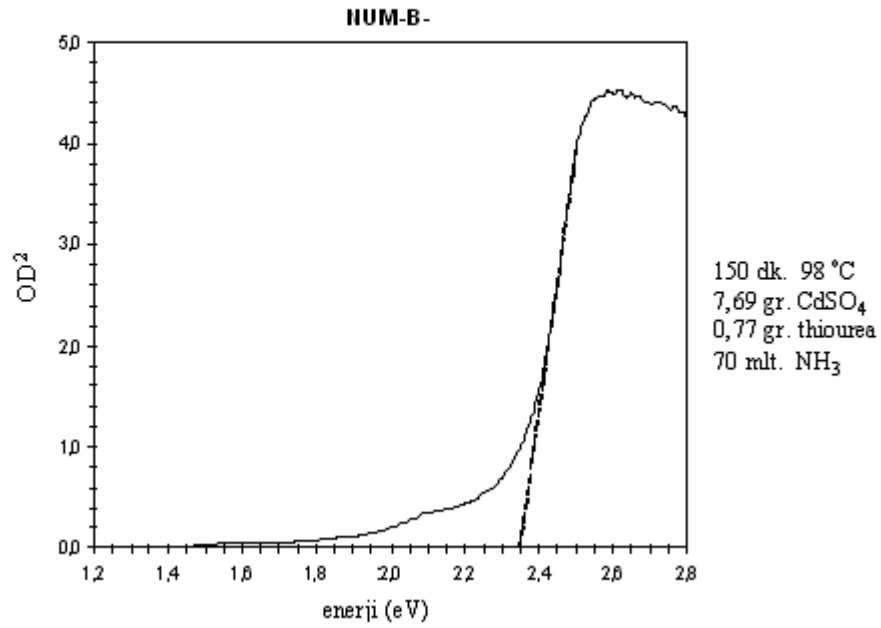
Şekil 6.1 45 dakika ve 95 °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD - enerji(eV) soğurma spektrumu.



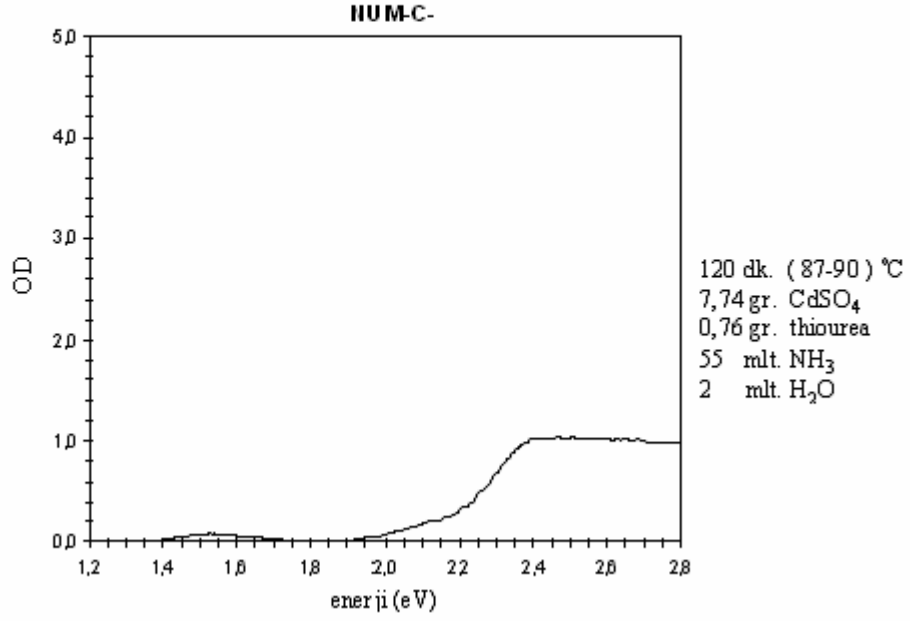
Şekil 6.2 45 dakika ve 95 °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD²- enerji(eV) soğurma spektrumu.



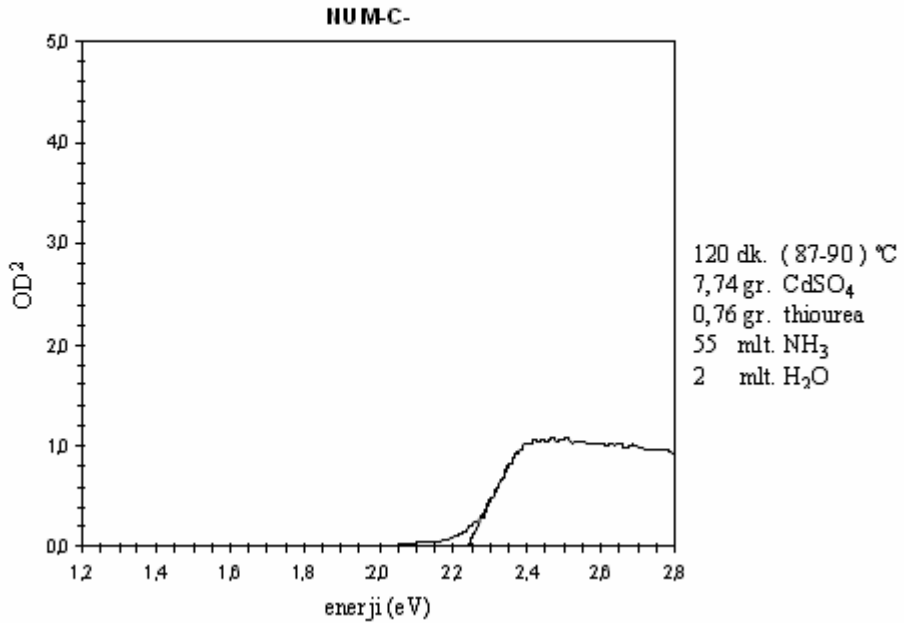
Şekil 6.3 150 dakika ve 98 °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD - enerji(eV) soğurma spektrumu



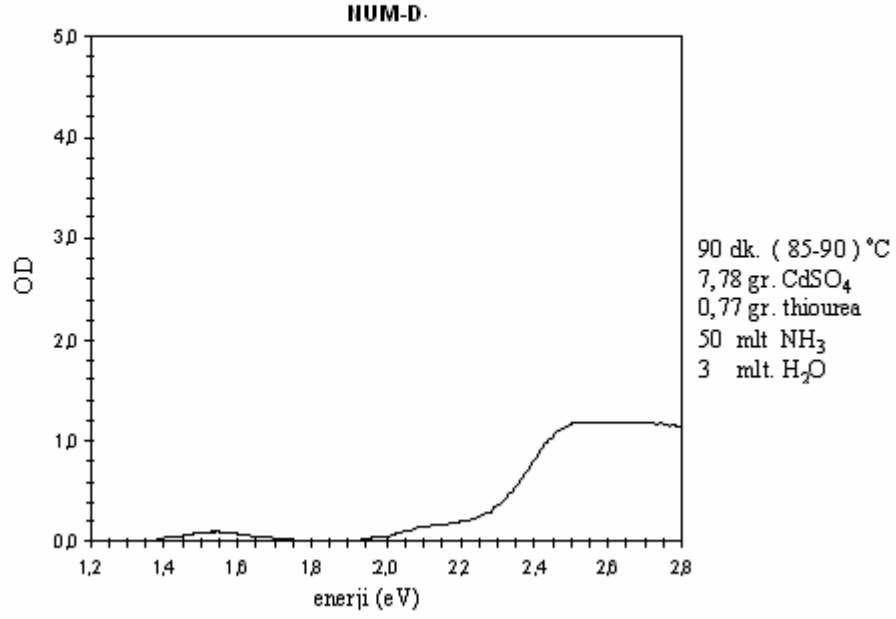
Şekil 6.4 150 dakika ve 98 °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD²- enerji(eV) soğurma spektrumu



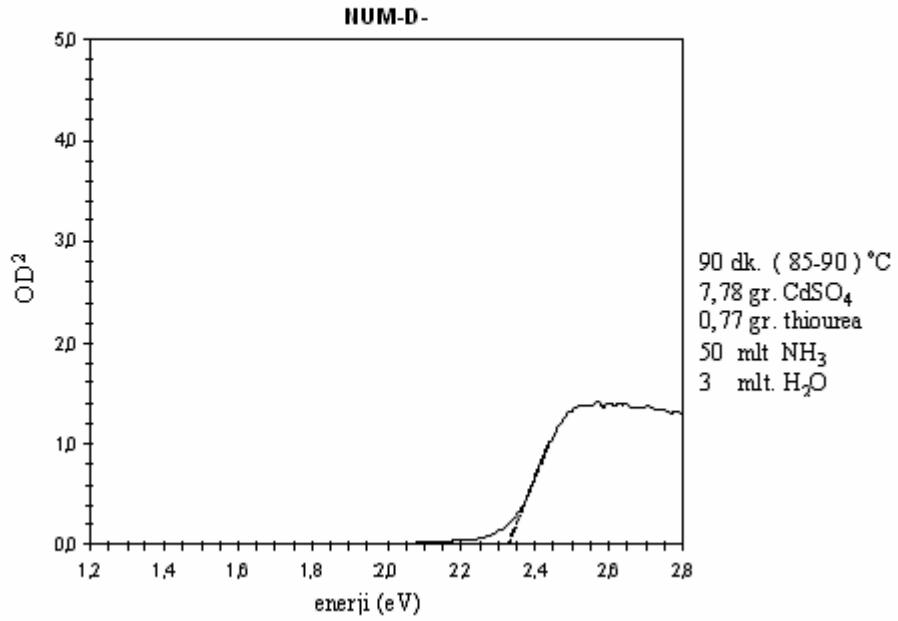
Şekil 6.5 120 dakika ve (87-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD - enerji(eV) soğurma spektrumu



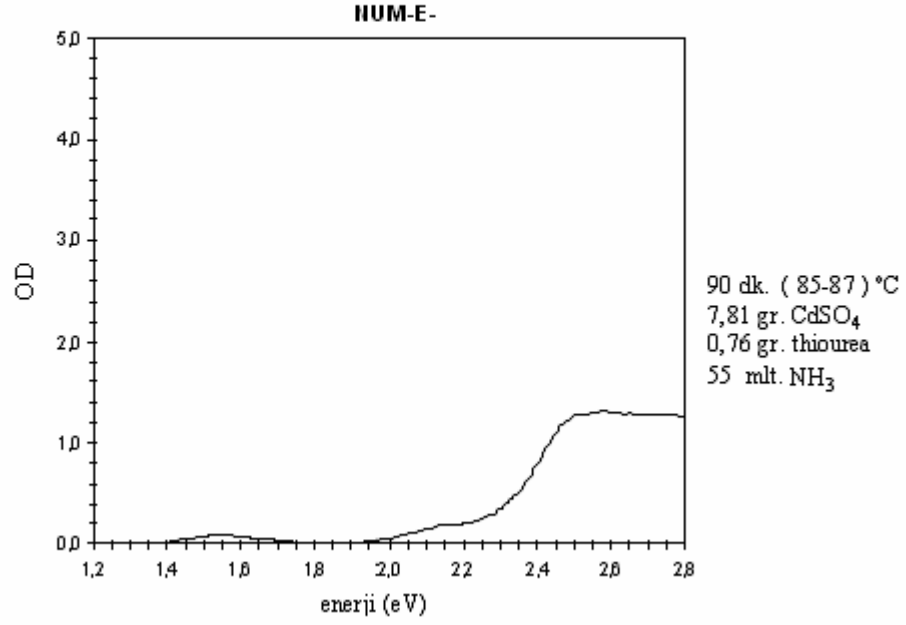
Şekil 6.6 120 dakika ve (87-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD²- enerji(eV) soğurma spektrumu



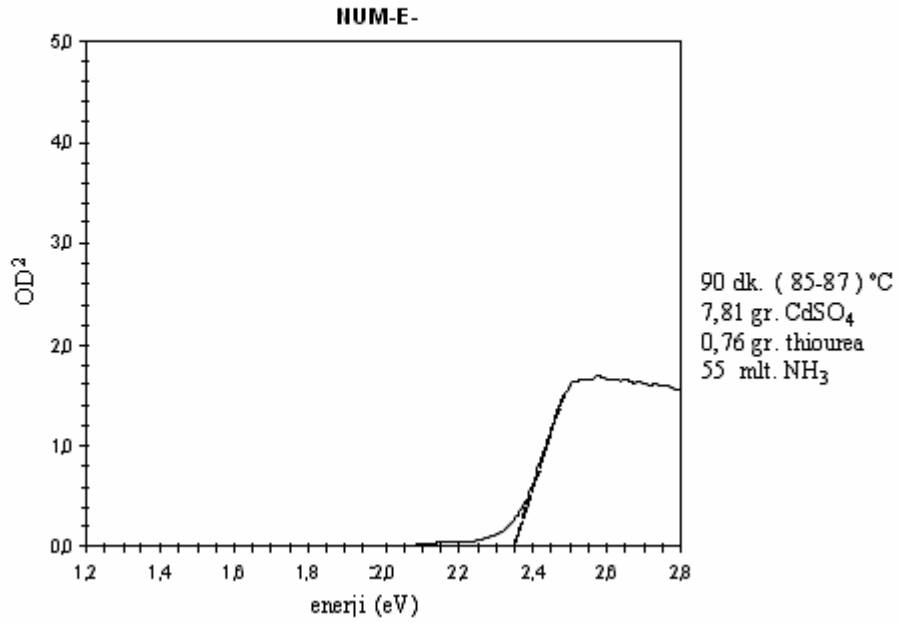
Şekil 6.7 90 dakika ve (85-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD - enerji(eV) soğurma spektrumu



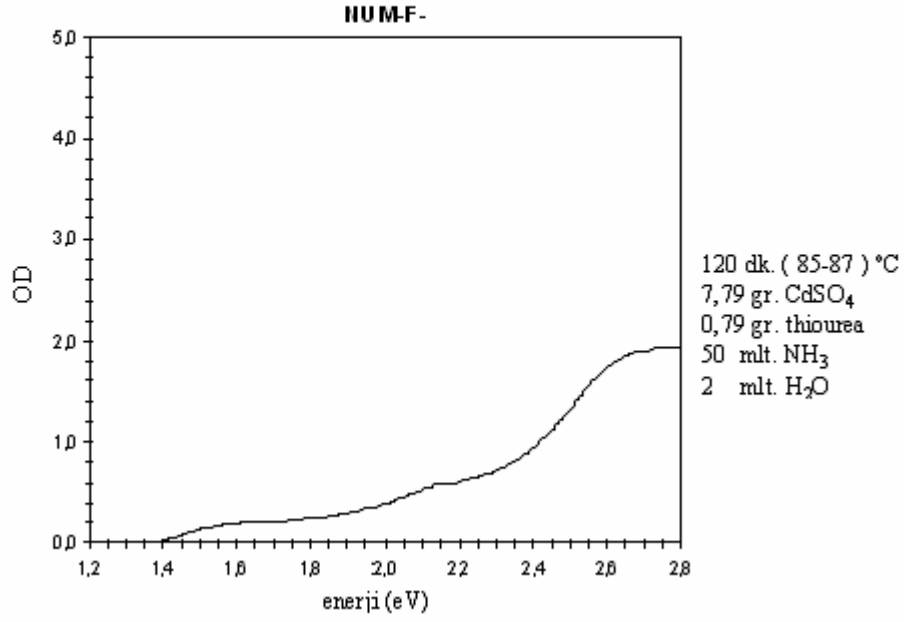
Şekil 6.8 90 dakika ve (85-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD² - enerji(eV) soğurma spektrumu



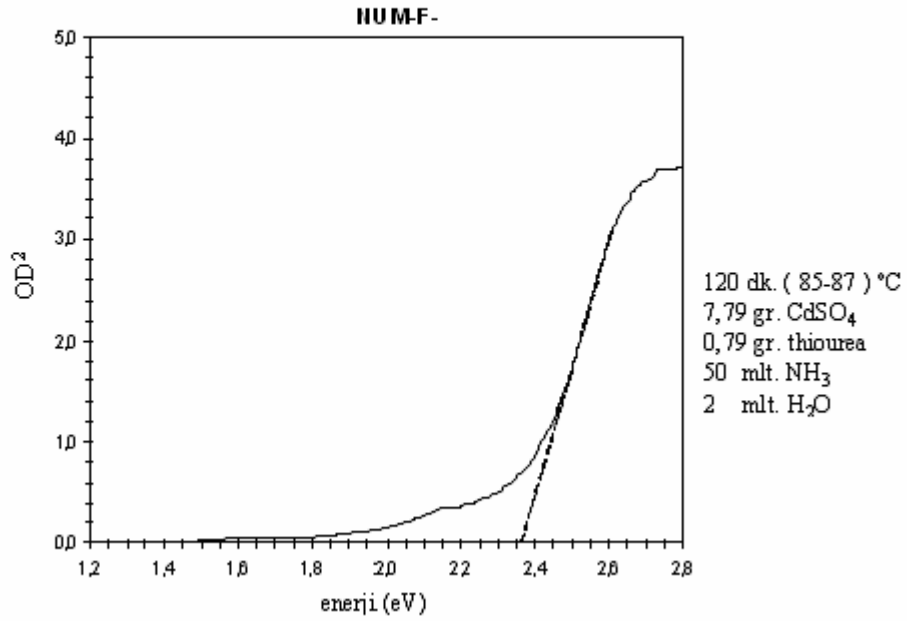
Şekil 6.9 90 dakika ve (85-87) °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD - enerji(eV) soğurma spektrumu



Şekil 6.10 90 dakika ve (85-87) °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD²- enerji(eV) soğurma spektrumu



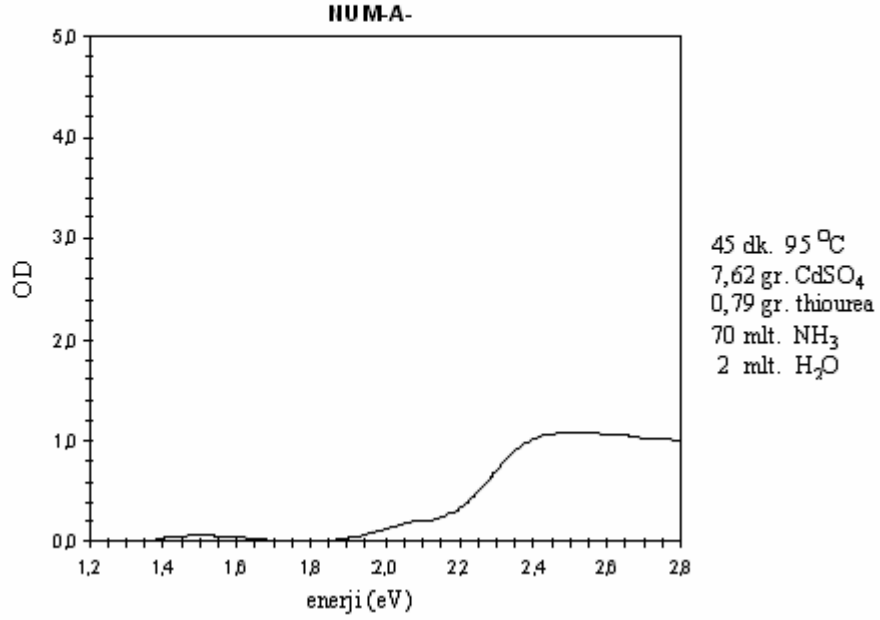
Şekil 6.11 120 dakika ve (85-87) °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD - enerji(eV) soğurma spektrumu



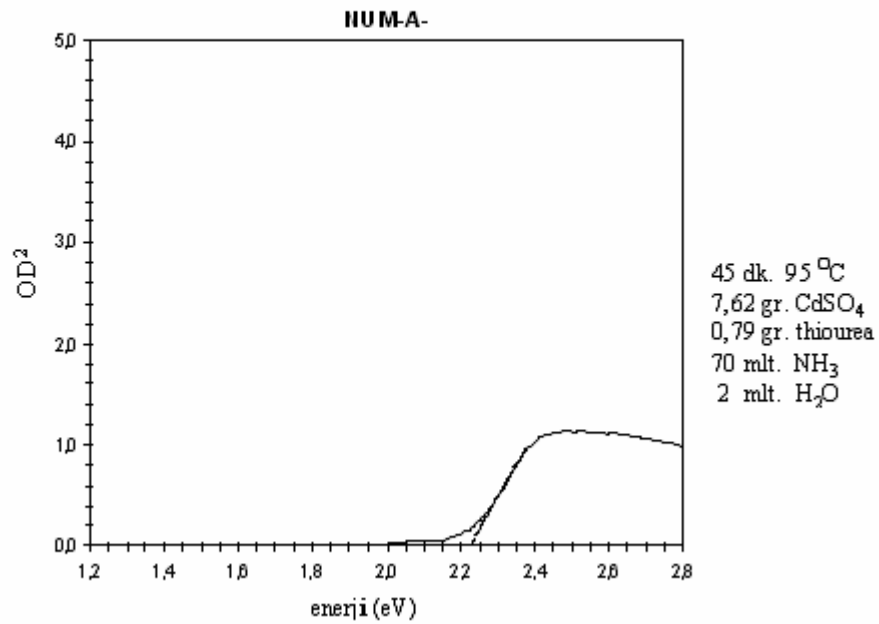
Şekil 6.12 120 dakika ve (85-87) °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD² - enerji(eV) soğurma spektrumu

6.1.2 Isıl İşlemden Sonra

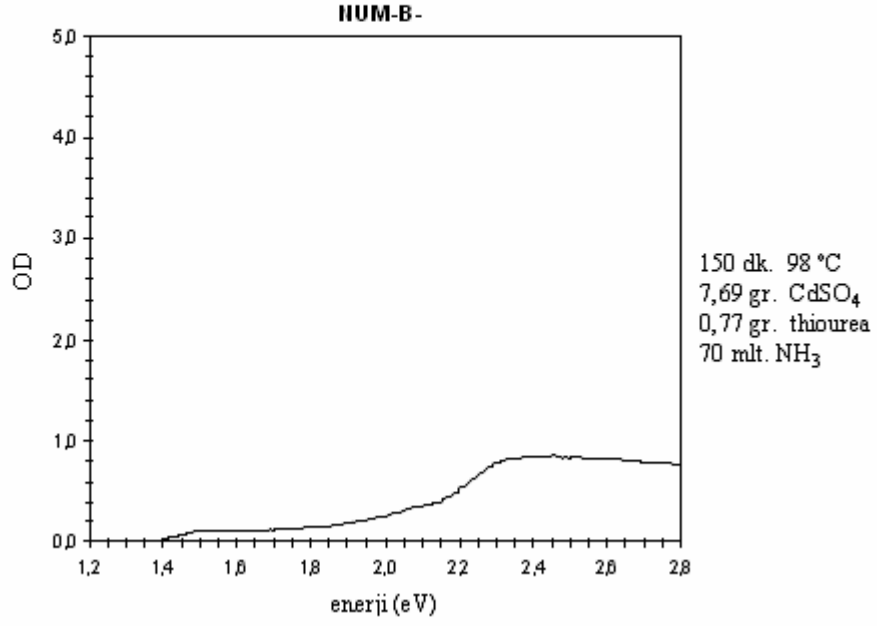
Bu bölümde optik soğurma ölçüm sonuç grafikleri verilen numunelerin tümüne 5 dakika süre ile 350 °C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmıştır.



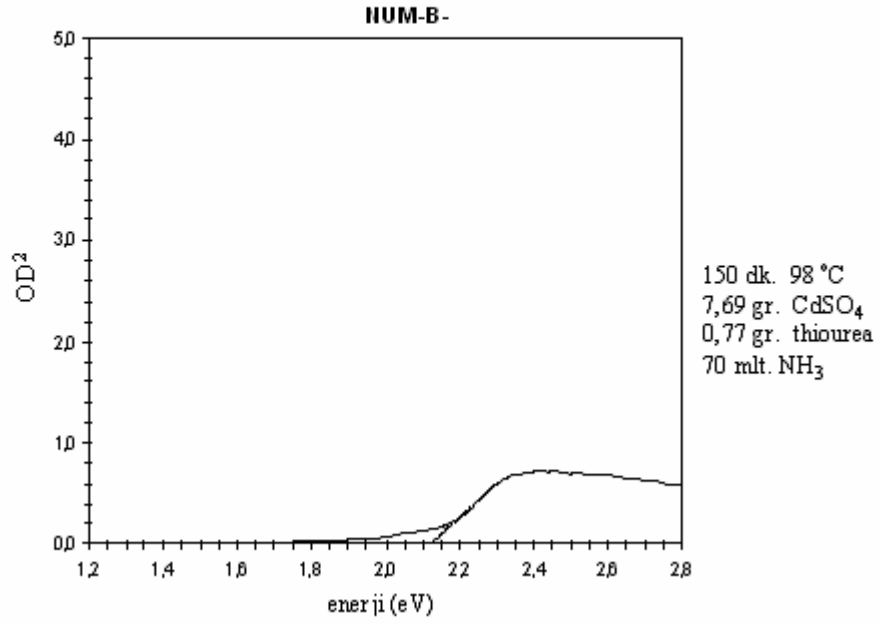
Şekil 6.13 45 dakika ve 95 °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD - enerji(eV) soğurma spektrumu



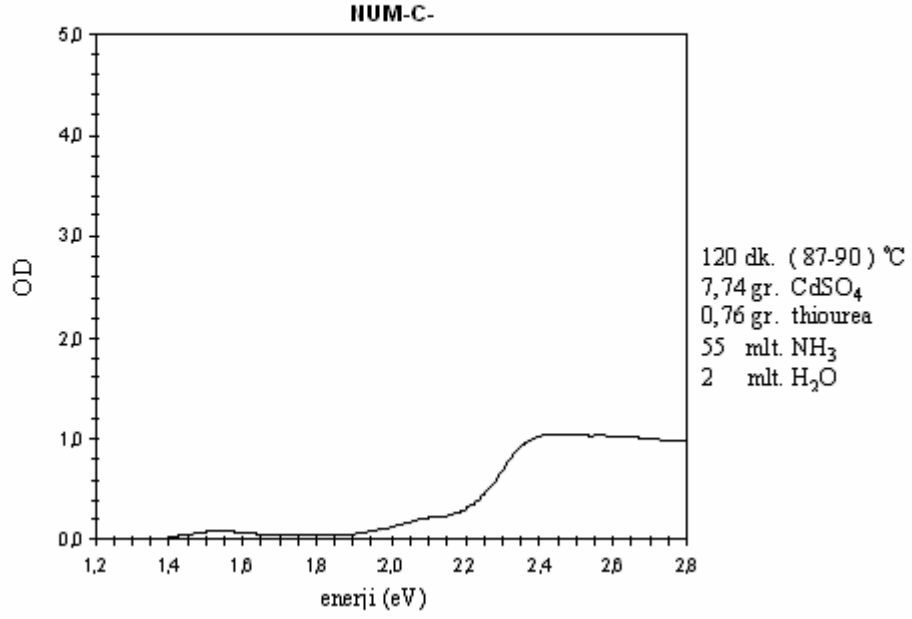
Şekil 6.14 45 dakika ve 95 °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD²- enerji(eV) soğurma spektrumu



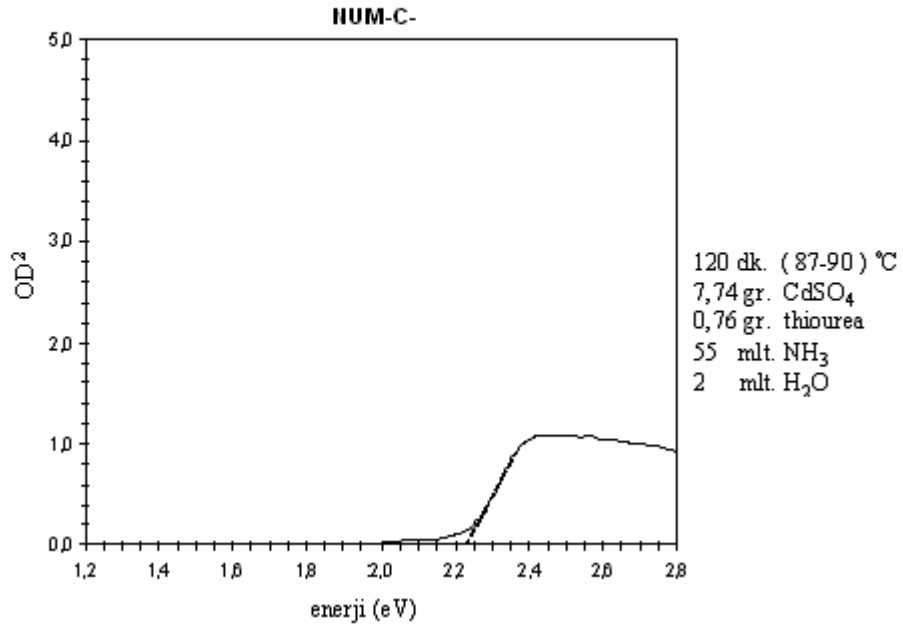
Şekil 6.15 150 dakika ve 98 °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD - enerji(eV) soğurma spektrumu



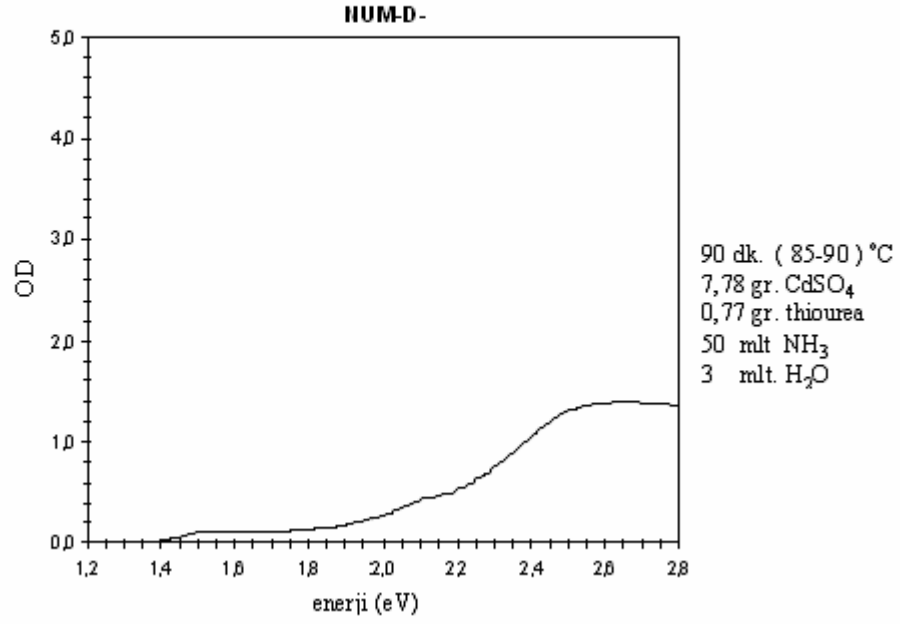
Şekil 6.16 150 dakika ve 98 °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD² - enerji(eV) soğurma spektrumu



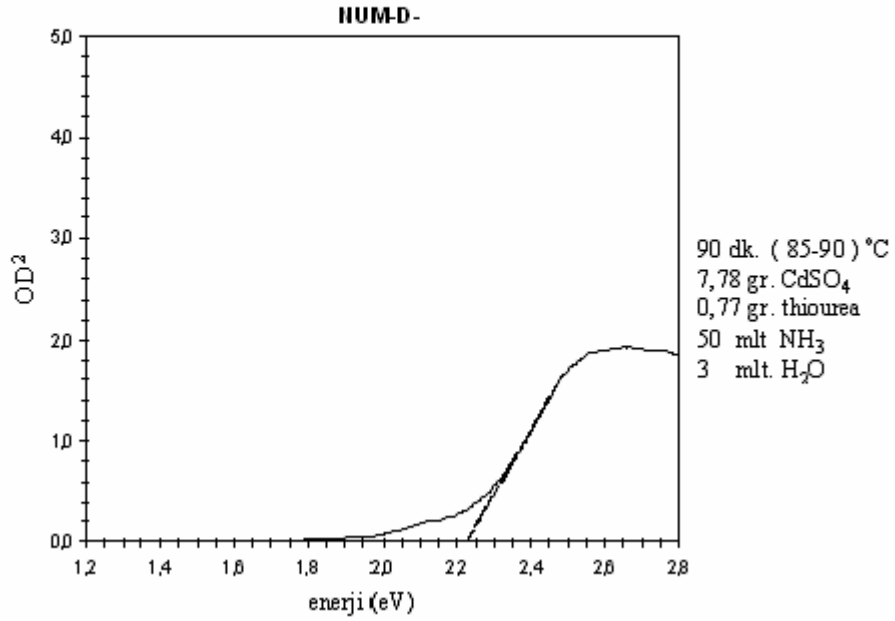
Şekil 6.17 120 dakika ve (87-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD - enerji(eV) soğurma spektrumu



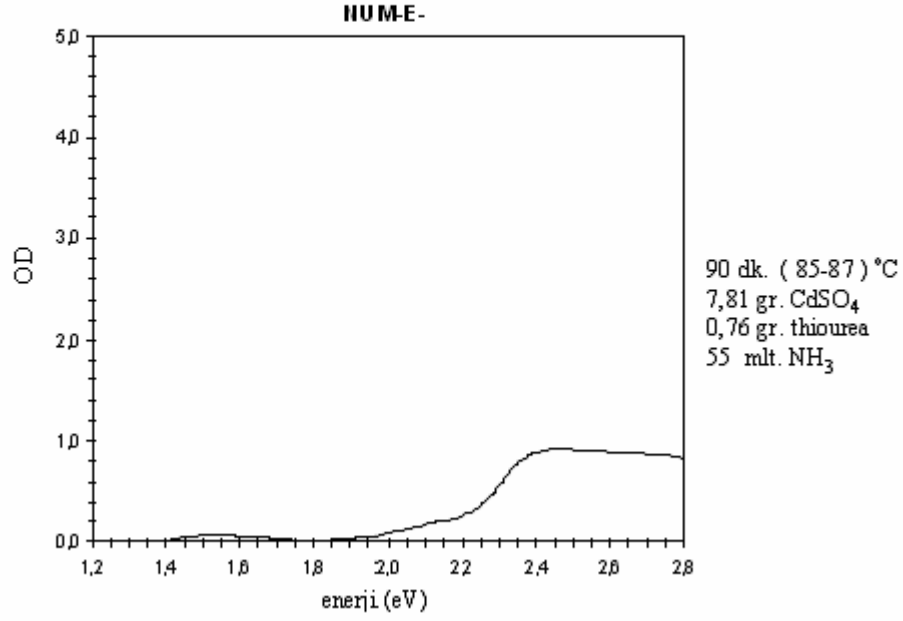
Şekil 6.18 120 dakika ve (87-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD²- enerji(eV) soğurma spektrumu



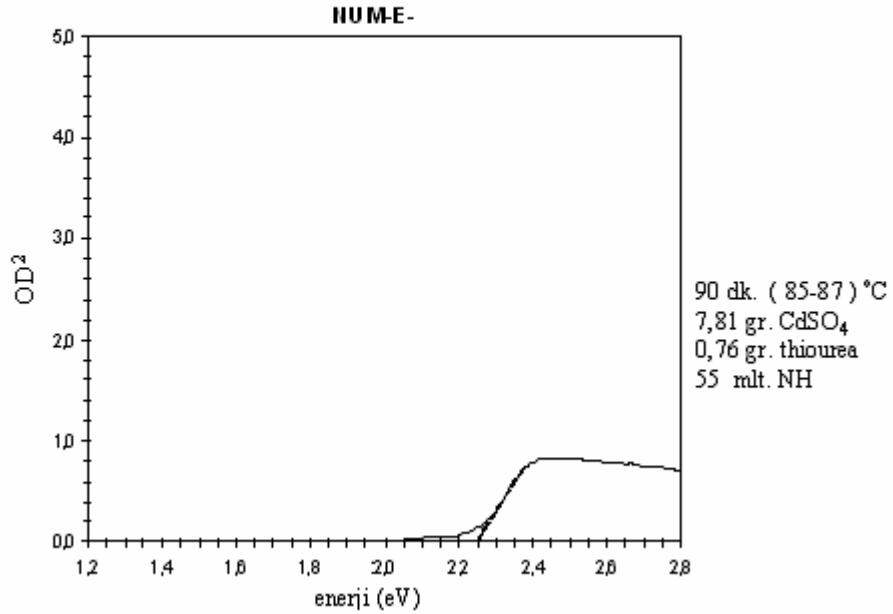
Şekil 6.19 90 dakika ve (85-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD - enerji(eV) soğurma spektrumu



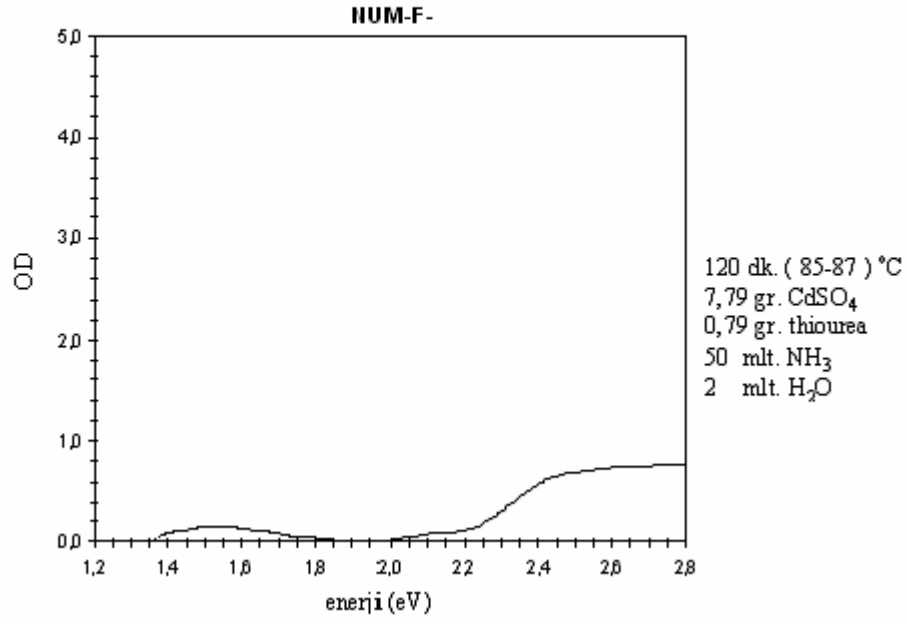
Şekil 6.20 90 dakika ve (85-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD² - enerji(eV) soğurma spektrumu



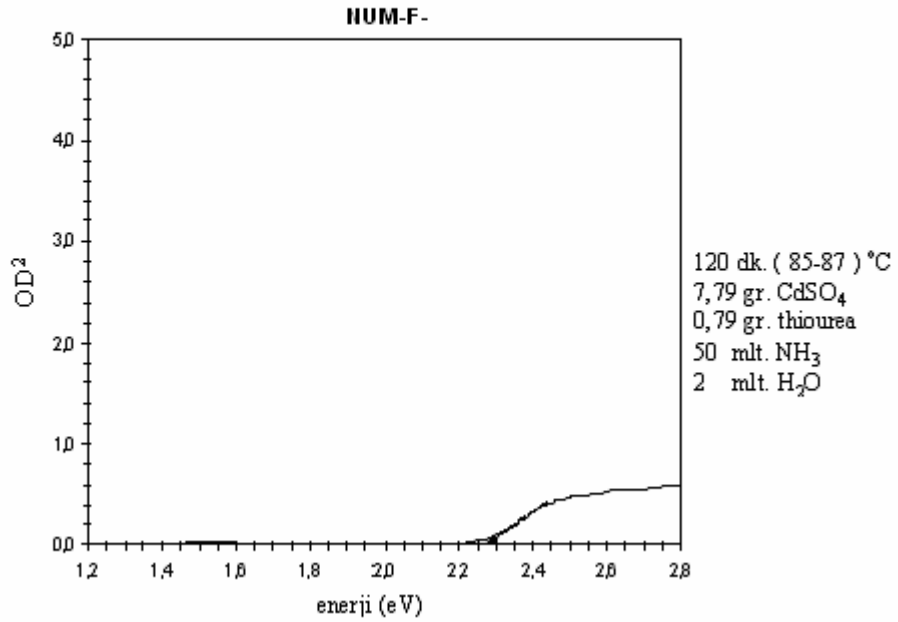
Şekil 6.21 90 dakika ve (85-87) °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD - enerji(eV) soğurma spektrumu



Şekil 6.22 90 dakika ve (85-87) °C'de elde edilen ince film kaplamanın OD²- enerji(eV) soğurma spektrumu



Şekil 6.23 120 dakika ve (85-87) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD - enerji(eV) soğurma spektrumu



Şekil 6.24 120 dakika ve (85-87) °C’de elde edilen ince film kaplamanın OD²- enerji(eV) soğurma spektrumu

Çizelge 6.1 Optik geçirgenlik ölçüm sonuçları

Num. No	ΔOD^*	ΔOD^{**}	T (oC)	Süre (dk)	Soğurma Enj.(eV) ^{***}	Soğurma Enj.(eV) ^{****}	CdSO ₄ (gr.) [#]	SC(NH ₂) ₂ (gr) [#]	NH ₃ (mlt) ^{###}
A	1,22	1,07	95	45	2,250	2,225	7,62	0,79	70
B	2,12	0,85	98	150	2,350	2,125	7,69	0,77	70
C	1,0	1,08	(87-90)	120	2,240	2,225	7,74	0,76	55
D	1,24	1,48	(85-90)	90	2,325	2,260	7,78	0,77	50
E	1,32	0,95	(85-87)	90	2,350	2,250	7,81	0,76	55
F	1,92	0,74	(85-87)	120	2,360	2,262	7,79	0,79	50

* Isıl işlem öncesi en büyük ve en küçük OD (optik geçirgenlik) arasındaki fark

** Isıl işlem sonrası en büyük ve en küçük OD (optik geçirgenlik) arasındaki fark

*** Isıl işlem öncesi OD'nin en az değeri tüm spektrumdan çıkarıldıktan sonra, spektrumun karesi alınmış ve doğrusal kısmı uzatılarak enerji eksenini kestiği değer E_g olarak belirlenmiştir.

**** (***)'de belirtilen aynı işlem, ısı işlem sonrası alınan ölçümlere uygulanmıştır

Kadmiyumsülfat

Thiourea (tiyoüre)

Amonyak

6.2 X Işınları Ölçüm Sonuçları

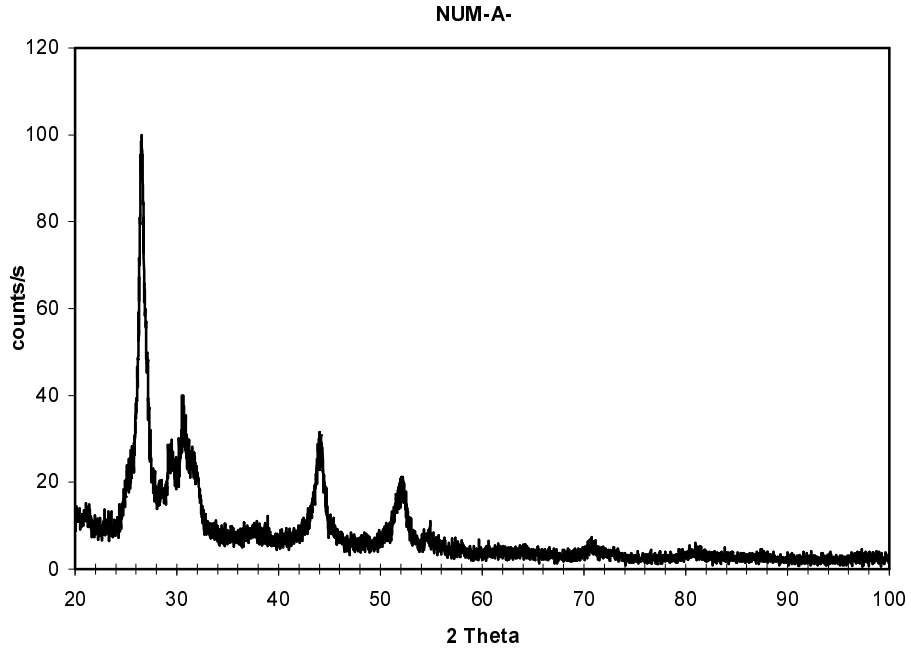
Kristal üzerinde yapılan X ışınları ölçümü sonucunda elde edilen kırınım verilerinden

- a-) Kristal yapının oluştuğu atomlar tesbit edilebilir.
- b-) İndislenen kırınım deseniyle kristal yapı tanımlanabilir
- c-) Kırınım deseninin indislenmesi ve düzlemler arası uzaklıktan yola çıkılarak örgü parametreleri belirlenebilir.
- d-) Debye-Scherrer formülü kullanılarak toz taneciklerin büyüklükleri hakkında bilgi edinilebilir.

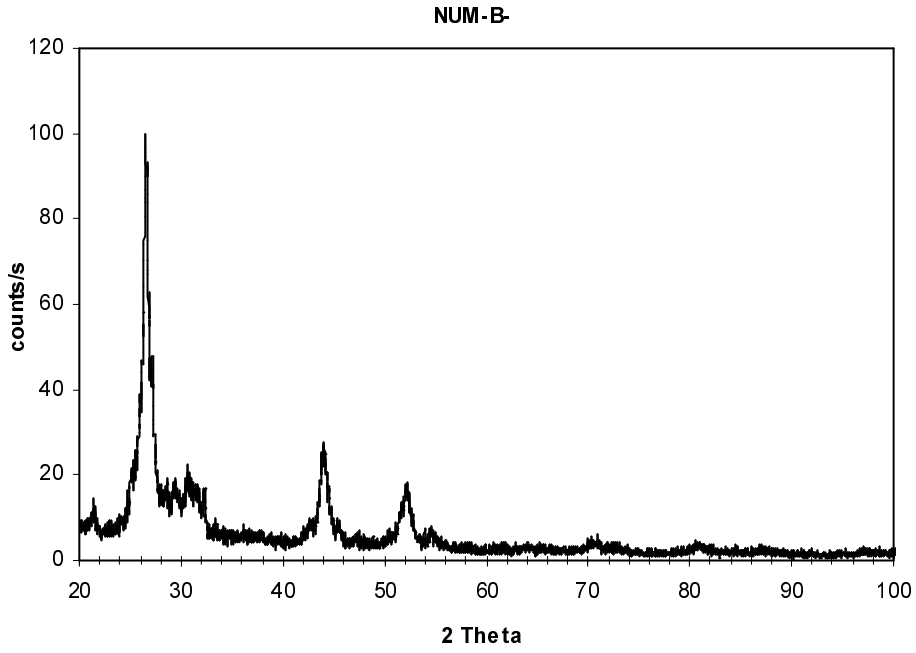
Küçük kristalit yapı üzerinde, tane büyümesi sonucu Debye- Scherrer genişlemesi gözlenir. Bu genişleme XRD kırınım deseni üzerinde kırınım tepelerinin yüksekliğinin yarısı belirlendikten sonra, bu noktada ki tepe genişliği ölçülerek belirlenir. Buna “Full Width Half Maximum” yani en büyük tepenin yarı genişliği anlamında FWHM denir. Debye-Scherrer genişliği denklem 5.7’de verilmiştir.

XRD kırınım desenleri için kullanılan X ışığı dalgaboyu $1,54 \text{ \AA}$ ’dür.

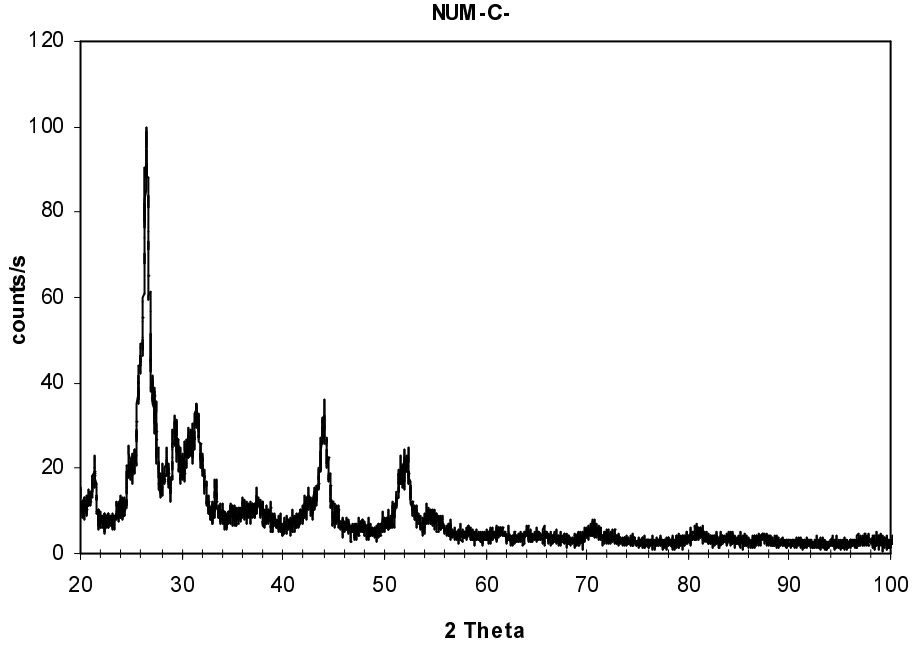
XRD kırınım desenleri, ITU Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Bölümünde Philips PW 3710 düşük açılı X ışınları difraktometresi ile elde edildi.



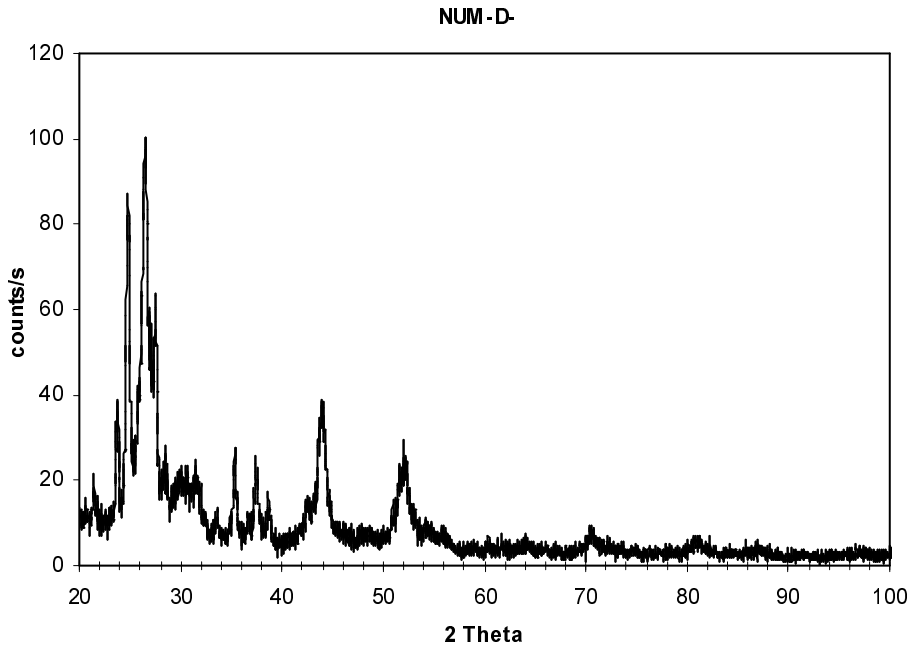
Şekil 6.25 45 dakika ve 95 °C'de elde edilen ince film kaplamanın XRD deseni



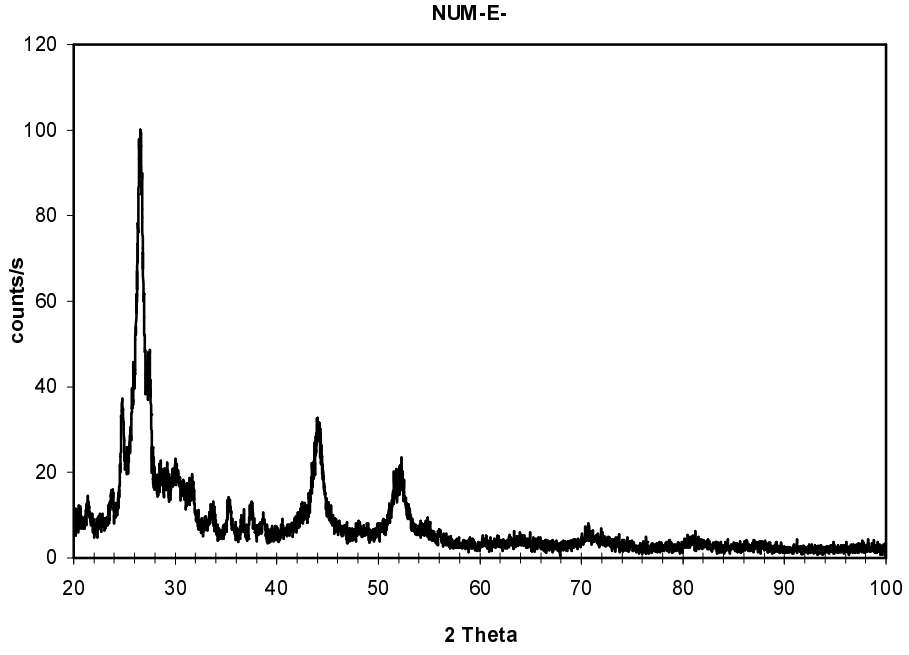
Şekil 6.26 150 dakika ve 98 °C'de elde edilen ince film kaplamanın XRD deseni



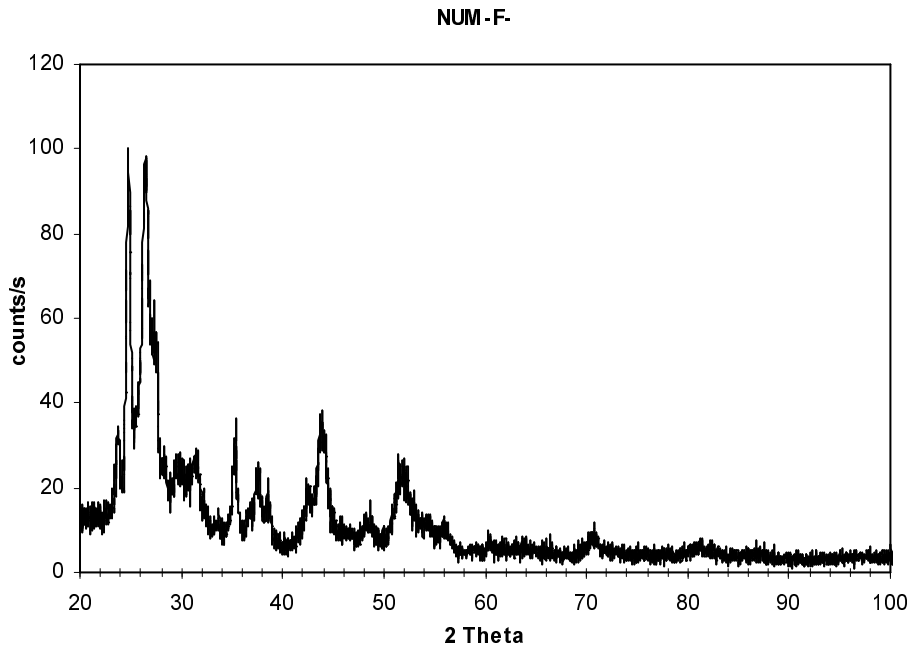
Şekil 6.27 120 dakika ve (87-90) °C'de elde edilen ince film kaplamanın XRD deseni



Şekil 6.28 90 dakika ve (85-90) °C'de elde edilen ince film kaplamanın XRD deseni.

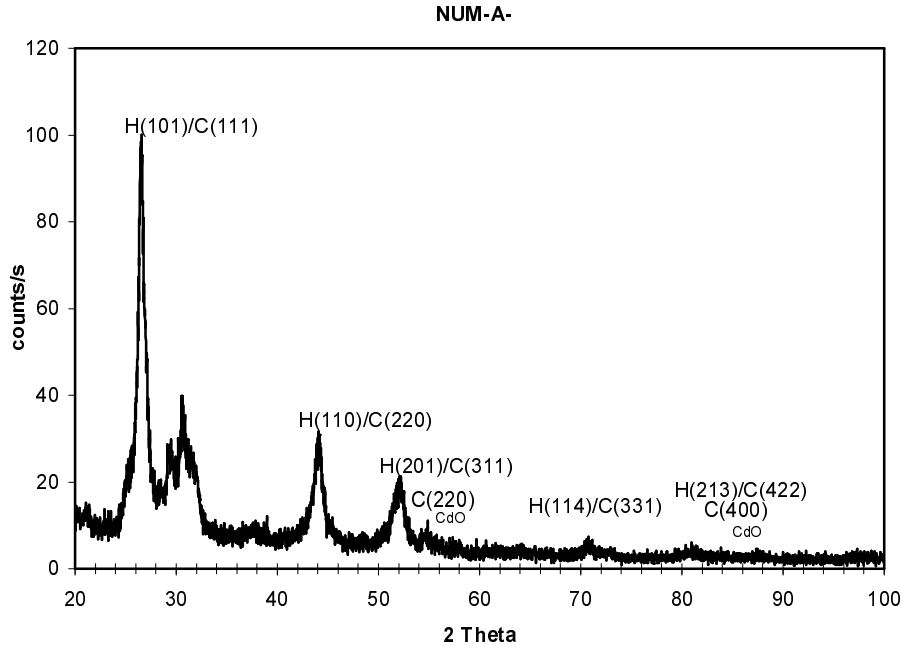


Şekil 6.29 90 dakika ve (85-87) °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD deseni.

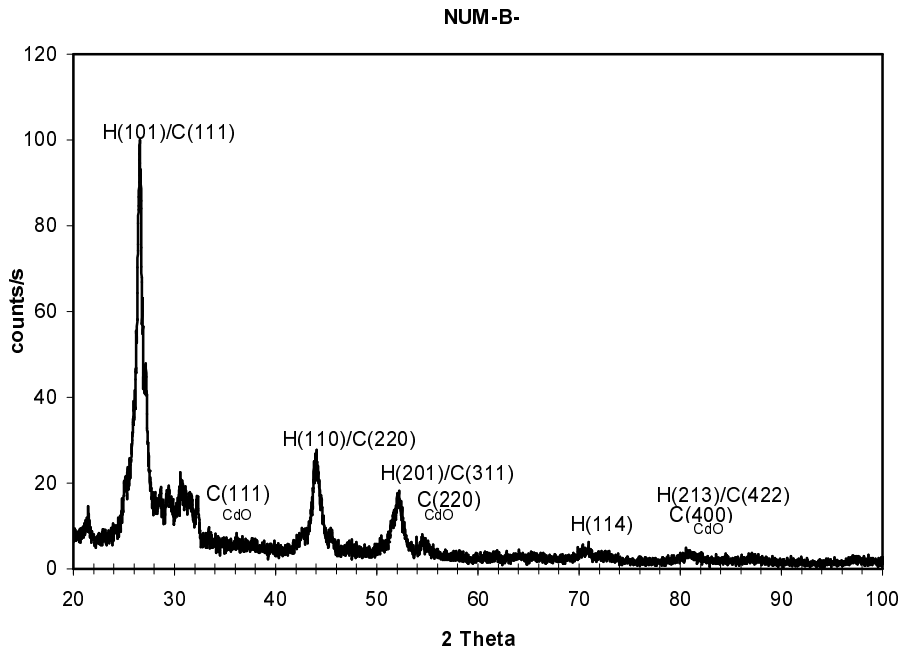


Şekil 6.30 120 dakika ve (85-87) °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD deseni.

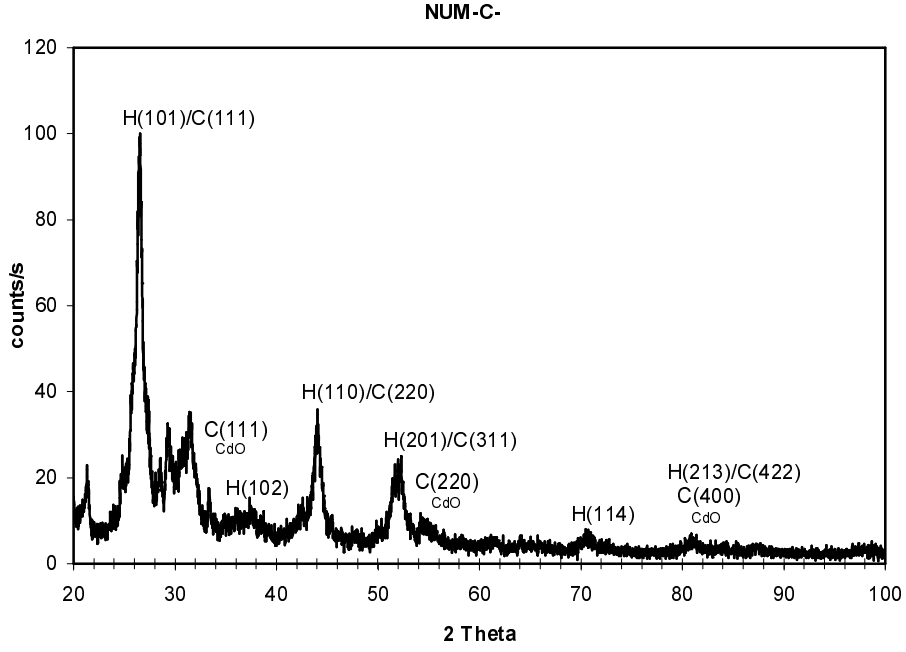
6.3 Deney ve Modelleme Sonuçları



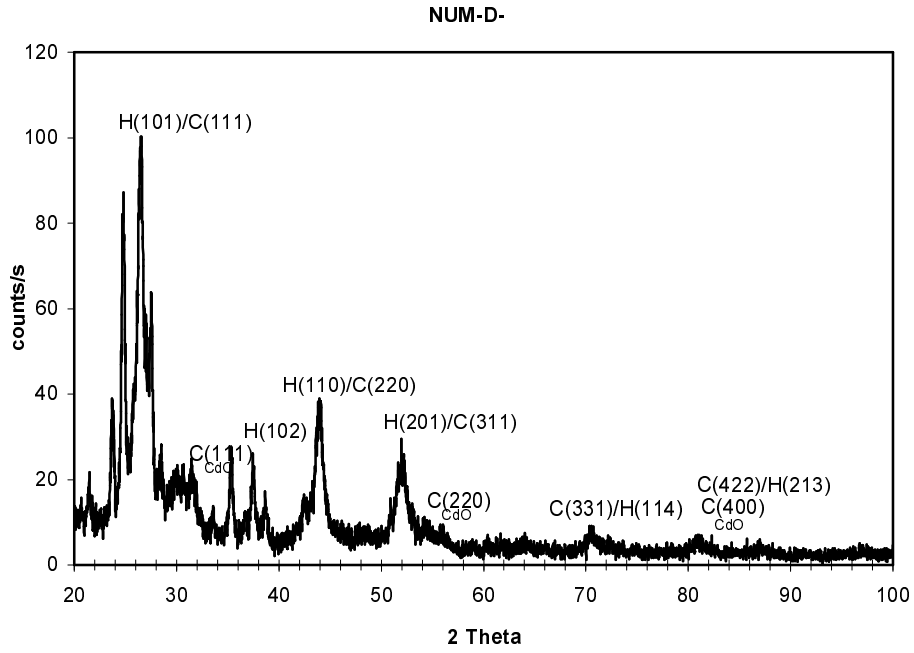
Şekil 6.31 45 dakika ve 95 °C'de elde edilen ince film kaplamanın XRD spektrum modellemesi



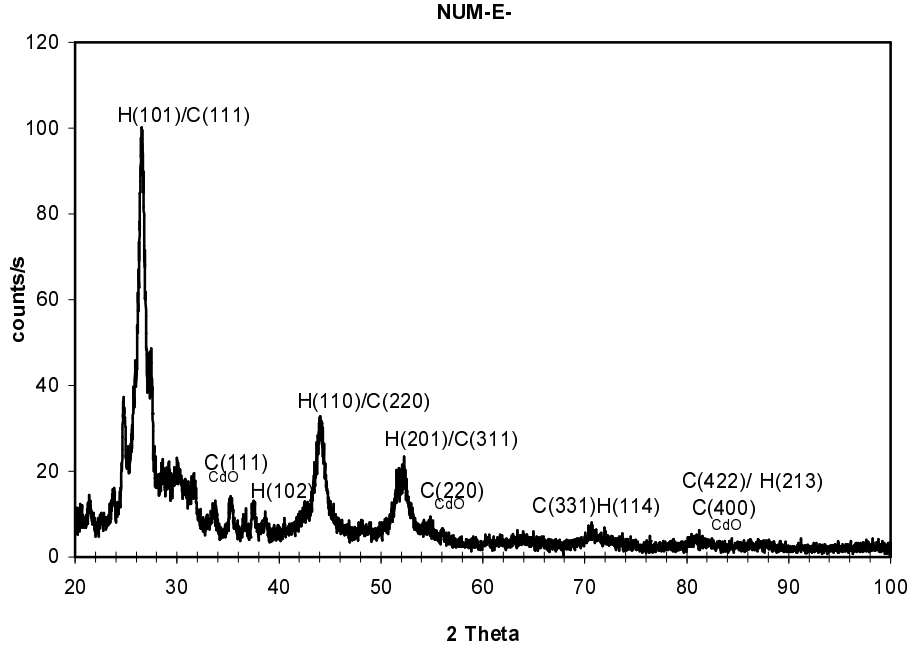
Şekil 6.32 150 dakika ve 98 °C'de elde edilen ince film kaplamanın XRD spektrum modellemesi



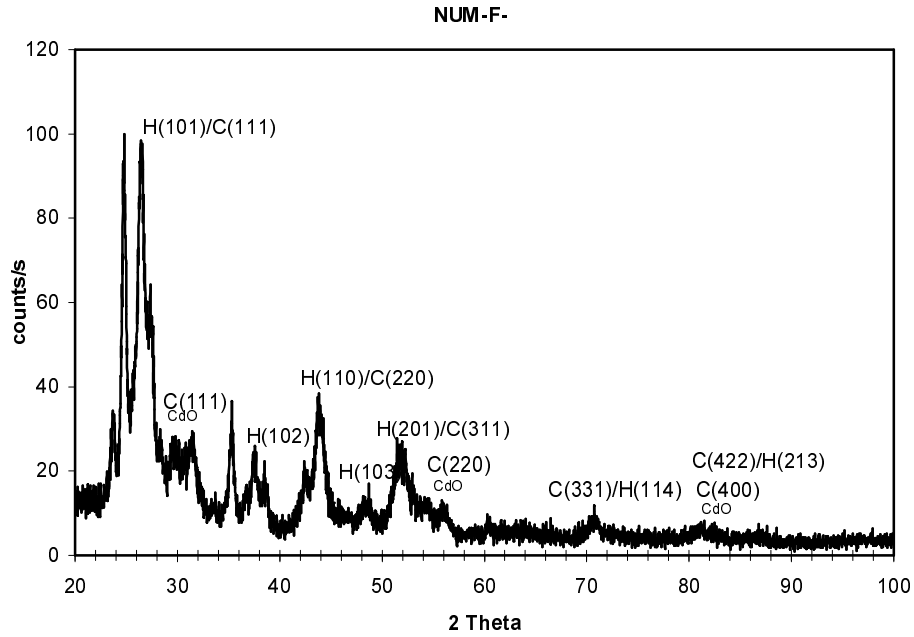
Şekil 6.33 120 dakika ve (87-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD spektrum modellemesi



Şekil 6.34 90 dakika ve (85-90) °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD spektrum modellemesi



Şekil 6.35 90 dakika ve (85-87) °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD spektrum modellemesi



Şekil 6.36 120 dakika ve (85-87) °C’de elde edilen ince film kaplamanın XRD spektrum modellemesi.

6.4 Üretilen İnce Film Malzemenin Kalınlık Tespiti

Soğurma katsayısı ile kalınlık arasında ki ilişki Lambert Beer yasasından yola çıkılarak gösterilebilir.

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d}$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d}$$

$$\frac{I_0}{I} = e^{\alpha d}$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha d$$

$$\alpha = \frac{\ln \frac{I_0}{I}}{d}$$

$$\alpha = \frac{OD}{d}$$

Bu denklemde belirtilen OD, optiksel yoğunluk olup optiksel soğurma ölçümlerinde tesbit edilen ve soğurma grafiklerinde gösterilen değerdir.

Numunelerin kalınlık ölçümleri Şişecam ince film araştırma laboratuvarında bulunan kalınlık ölçüm cihazı ile alınmıştır.

Çizelge 6.2 İnce film kalınlık ölçüm sonuçlarına göre soğurma katsayıları

Num. No	ΔOD^*	ΔOD^{**}	$\alpha^{***} (10^3 \text{cm}^{-1})$	$\alpha^{****} (10^3 \text{cm}^{-1})$	d (film kalınlığı) μm
A	1,22	1,07	1,27	1,12	9,533
B	2,12	0,85	5,12	2,05	4,141
C	1	1,08	1,77	1,91	5,64
D	1,24	1,48	1,98	2,36	6,265
E	1,32	0,95	12,38	8,91	1,066
F	1,92	0,74	8,92	3,44	2,152

* Isıl işlem öncesi en büyük ve en küçük OD arasındaki fark

** Isıl işlem sonrası en büyük ve en küçük OD arasındaki fark

*** Isıl işlem uygulanmadan önce ince film kaplamaların soğurma katsayıları

**** Isıl işlem uygulandıktan sonra ince film kaplamaların soğurma katsayıları

7. TARTIŞMA

Değişik sıcaklık ve konsantrasyonlarda hazırlanan numunelerin ısı işlem öncesi ve sonrası alınan soğurma spektrumlarını karşılaştırdığımızda (Bkz Şekil 6.1-6.12 ve Şekil 6.13-6.24) soğurma katsayısının ve ekstrapole edilmiş yasak enerji kuşak aralığının hemen hemen aynı kaldığı görülür. Çizelge 6.1'den görüldüğü gibi CBD tekniği ile üretilen ince film CdS malzemelerin, optik soğurma katsayısının karesi, enerji eğrisinin doğrusal kısmının uzatılarak enerji eksenini kestiği nokta olarak belirlenen yasak enerji kuşak aralığı (E_g) tüm numuneler için (numuneler : A,B,C,D,E,F) 350 °C'de 5 dakikalık ısı işlem sonrasında 30 ile 250 meV arasında azalmaktadır. Yasak enerji kuşak aralığının ısı işlem ile azalmasının olası nedenleri şöyle sıralanabilir :

- 1- Yapısal faz geçişi ; Kübik \rightarrow Altıgen ,
- 2- Kusurların azalması ve daha düzgün bir kristal yapı elde edilmesi ,
- 3- Tane büyüklüğünün artması.

Bu çalışmada, araştırmacıların daha önce yaptıkları X-ışınları kırınımı ölçüm sonucu çalışmalarında olduğu gibi (H.Metin and R.Esen, 2003), ısı işlem görmüş numunelerin X-ışınları kırınımı ölçüm sonuçlarının modellenmesi, bu numunelerde ki kristal yapısının altıgen olduğunu göstermektedir ; Şekil 6.31-36.

İkinci olasılıkta ise, daha yoğun bir kristal yapının sonucu olarak yasak enerji kuşak aralığının azalması beklenir.

Tane büyüklüğünün ısı işlem ile artması sonucu ise, kuantum büyüklük etkisinden dolayı daha düşük bir yasak enerji kuşak aralığı verir. Isıl işlem sonucu kristal yapıda ki kusurların azalması daha düzgün ve sıkı bir yapı ortaya çıkarır. Uygulanan ısı işlem ile, enerji kuşakları genişler ve enerji kuşakları arasında yer alan yasak enerji kuşağının genişliği azalır. Dolayısıyla, E_g değerinde de azalma gözlemlenir.

Yasak enerji kuşak aralığının (E_g) tane büyüklüğünün yarıçapına (R) bağlı olarak değişimi aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir.(F. Henneberger vd.,1991)

$$E_{(n_e,l_e),(n_h,l_h)} = E_g + \frac{\hbar^2}{2R^2} \left[\frac{X_{n_e,l_e}^2}{m_e} + \frac{X_{n_h,l_h}^2}{m_h} \right]$$

Burada E_g , bulk CdS yarıiletkeninin yasak enerji kuşak aralığı, m_e ve m_h sırasıyla elektron ve delik etkin kütleleri ve X_{n_e,l_e} ile X_{n_h,l_h} küresel Bessel fonksiyonlarının kökleridir. $m_e = 0.2m_o$ ve $m_h = m_o$ değerleri kullanılarak (burada m_o elektron durgun kütlelidir)

$$E = E_g + \frac{\hbar^2}{2R^2 m_o} \left[\frac{2.404^2}{0.2} + \frac{2.404^2}{1} \right]$$

$$E (eV) = E_g (eV) + \frac{2.262}{[R(nm)]^2} \quad (7.1)$$

denklem 7.1 elde edilir. Bu denklemden görüldüğü gibi tane büyüklüğünde bir artma yasak enerji kuşak aralığında azalmaya neden olur.

Yasak enerji kuşak aralığında $E - E_g = 250 meV$ 'lik bir azalmaya karşı gelen tane büyüklüğü için yaklaşık bir değer denklem 7.1 kullanılarak elde edilir.

$$250 meV = \frac{2.262}{[R(nm)]^2}$$

$R \approx 3 nm$ elde edilir.

Aynı ortalama parçacık yarıçapını Debye-Scherrer denklemini kullanarak (bkz. Denk.5.7)

hesaplarsak, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ olarak alındığında $\theta = 22^\circ$ de $\Delta(2\theta) \approx 2^\circ$ değerleri için $R \approx 2.2 nm$ değerleri elde edilir ve bu sonuç merteye olarak yukarıda bulduğumuz değerle aynıdır.

8. SONUÇ

Bu tez çalışmasında çözültiden büyütme tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerinde ince film CdS numuneler üretilmiştir. Filmlerin içinde üretildiği çözültinin sıcaklık ve konsantrasyonu değiştirilerek çeşitli numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin içinde hazırlandığı çözültinin, ısıtıcının yetersizliğinden dolayı, sıcaklığında ki dalgalanmalar ($\pm 5^{\circ}\text{C}$), numunelerin kalitesini olumsuz yönde etkilemiştir. Filmlerin genelde tozumsu ve çabuk dökülen yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Film hazırlama sırasında elde ettiğimiz gözlemler 3.1.4 kısmında açıklanmıştır.

Bu numunelerin optik soğurma ve X-ışınları kırınımı spektrumları alınmış ve optik soğurma spektrumlarından her bir numuneye karşı gelen yasak enerji kuşak aralığı ve X-ışınları kırınımı spektrumunun modellenmesi ile de numunelerin kristal yapısı belirlenmiştir. Numunelerin genel olarak altıgen kristal yapıda olduğu söylenebilir. Hazırlanan numunelerin yasak enerji kuşak aralığı 2.25-2.35 eV arası değişmekte ve 350°C de 5 dk. ısıtım işlem uygulanması sonucu bu aralığın en fazla ~ 250 meV azaldığı belirlenmiştir. X-ışınları kırınım tepelerinin yarı yükseklikteki tam genişlik değeri ve Debye-Scherrer bağıntısı kullanılarak, tane yarıçapı için 2-3 nm arasında bir değer elde edilmiştir. Bu değer, ısıtım işlem sonucu yasak enerji kuşak aralığındaki azalmanın kuantum büyüklük etkisinin bir sonucu olduğu varsayılarak hesaplanan tane büyüklüğü ile uyumlu olduğu görülmüştür.

9. GELECEK ÇALIŞMA

Bu tez çalışmasında numunelerin hazırlandığı çözüldüden büyüme tekniği, ucuz ve basit bir yöntemdir. Güneş pillerinde pencere malzemesi olarak kullanılabilir bir malzeme olan CBD ince film CdS malzeme ve bu malzeme ile pn eklemi oluşturabilecek en iyi soğurucu malzeme CdTe ile birlikte, Si teknolojisine dayanan pahalı ve verimi düşük halen kullanılmakta olan güneş enerjisi panellerine iyi bir seçenek oluşturabileceği değerlendirilmektedir. Malzemenin hazırlanmasında, çözelti sıcaklığı, pH değeri, süre ve kimyasalların daha iyi kontrol edilmesi ile kaliteli ince film malzemelerin hazırlanması mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- Badawi, M.H.,Aboul-Enein,S.,Ghali,M. ve Hassan,G., “Physical Properties of Chemically Deposited CdS Films for Solar Cells”, Journal of Physics, PII:S0960-1481 00055-X (1998)
- Bunshah,Rointan F., Handbook of Hard Coatings, William Andrew Publishing (1995)
- Chavez,H.,Jordan,M.,McClure,J.C.,Lush,G. And Singh,V.P., “Physical and Electrical Characterization of CdS Films Deposited By Vacuum Evaporation, Solution Growth and Spray Prolysis”, Journal of Material Science:Materials in Electronics 8: 151-154 (1997)
- Chopra,K.L.,Paulson,P.D. and Dutta,V., “Thin-Film Solar Cells : An Overview” Prog. Photovolt : Res. Appl. 12:69-92 (2004)
- Demiryürek,Basri ile özel tartışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.Kimya Böl., (2005)
- Heavens, O.S. Optical Properties of Thin Solid Films, Dover Publications, New York (1991)
- Henneberger,F., Puls,J., Spiegelberg,C., Schulzgen,A., Rossman,H., Jungnickel,V., and Ekimov,A.I., Semicond. Sci. Technol. 16, A41 (1991)
- Kostoglou,M. , Andritsos,N. ,and Karabelas,A.J. “Incipient CdS Thin Film Formation”, Journal of Colloid and Interface Science, 263: 177-189 (2003)
- Metin,H. , Esen,R. , Semicond. Sci.Technol. 18 647-654 (2003)
- Oladeji,I.O., Chow,L., Liu,J.R.,Chu, W.K., Bustamante,A.N.P., Fredricksen,C.,Schulte,A.F. “Comparative Study of CdS Thin Films Deposited By Single, Continuous, and Multiple Dip Chemical Processes”, Thin Solid Films 359: 154-159 (2000)
- Peygamberrian, Nasser Introduction to Semiconductor Optics, Prentice Hall,1993 Englewoodcliffs,New Jersey (1993)
- Sahu, S.C.ve Sahu,S.N. “Preparation of CdS Semiconductor Thin Films by a Solution Growth Technique”, Thin Solid Films 235: 17-19 (1993)
- Sasikala,G.,Thilakan,P. ve Subramanian,C. “Modification in The Chemical Bath Deposition Apparatus, Growth and Characterization of CdS Semiconducting Thin Films for Photovoltaic Applications”, Solar Energy Materials and Solar Cells 62: 275-293 (2000)
- Smith, Donald, Thin Film Deposition, Mc-Graw Hill (1995)
- Stuart,R.V. Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering, Academic Press (1990)
- Ward, L., Handbook of Optical Constants of Solids II, Coverty Polytechnic,Academic Press (1991)
- Warren, B. E. X-Ray Diffraction, Dover Publications, New York (1990)

Yükselici,H.,Persans,P.D.and Hayes,T.M. “Optical Studies of the Growth of $Cd_{1-x}Zn_xS$ Nanocrystals In Borosilicate Glass”, Physical Review B, 52: 11 763-11 772 (1995)

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi : 24.09.1978

Doğum Yeri : Malatya

Lise : 1991-1994

Pertevniyal Lisesi

Lisans : 1994-2000

Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi
Fizik Bölümü(İngilizce)

Yüksek lisans : 2002- Devam ediyor

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı
Çalıştığı kurum

2000- Devam ediyor

Milli Eğitim Bakanlığına bağlı bir ortaöğretim
kurumunda öğretmenlik