# Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S FİLMLERİNİN OPTİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

# NİLGÜN ORHAN

# YÜKSEK LİSANS TEZİ

# FİZİK ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2006

# OPTİCAL AND STRUCTURAL PROPERTİES OF $Cd_{1\text{-}x}Zn_xS\ F \dot{I}LMS$

# NİLGÜN ORHAN

### MASTER OF SCIENCE THESIS

# **Department of PHYSICS**

JULY 2006

# Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S FİLMLERİNİN OPTİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

# NİLGÜN ORHAN

Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca Fizik Anabilim Dalı Katıhal Fiziği Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç.Dr. M. Celalettin BAYKUL

**TEMMUZ 2006** 

NİLGÜN ORHAN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S FİLMLERİNİN OPTİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye :

Üye :

Üye :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...... tarih ve ...... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

# ÖZET

Bu çalışmada Spray Pyrolysis (SP) metodu ile elde edilen,  $Cd_{1-x}Zn_xS$  ( $0 \le x \le 1$ ) ince filmlerinin bazı optik ve yapısal özellikleri incelenmiştir.

 $Cd_{1-x}Zn_xS$  ( $0 \le x \le 1$ ) filmleri, 261±6 °C alt taban sıcaklığında,  $CdCl_2(0.05 \text{ M})$ , ZnCl<sub>2</sub> (0.05 M) ve  $CS(NH_2)_2$  (0.05 M) çözeltileri kullanılarak Spray Pyrolysis(SP) metodu tarafından, cam tabanlar üzerinde üretilmiştir.

 $Cd_{1-x}Zn_xS$  ince filmlerinin, yasak enerji aralıklarını belirlemek için optik metot kullanılmıştır. Optik metotla elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları CdS için, 2.45 e V ve ZnS için, 3.75 e V olarak bulunmuştur. Yapıya Zn elementinin girmesiyle, filmlerin yasak enerji aralıklarındaki değişim gözlenmiştir. Filmlerdeki Zn konsantrasyonunun artması sonucunda, filmlerin yasak enerji aralıklarında da artış olduğu görülmüştür.

X-ışını kırınım desenlerinden faydalanılarak, filmlerin kristal yapısı belirlenmiştir. Filmlerin hekzagonal ve kübik yapıda kristalize olduğu ve polikristal yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.

#### SUMMARY

In this study,  $Cd_{1-x}Zn_xS$  ( $0 \le x \le 1$ ) thin films some optical and structural proporties obtained by Spray Pyrolysis method is investigated.

 $Cd_{1-x}Zn_xS$  ( $0 \le x \le 1$ ) fims, at 261±6 °C substrate temperature, by using  $CdCl_2(0.05 \text{ M})$ ,  $ZnCl_2$  (0.05 M) and  $CS(NH_2)_2$  (0.05 M) solutions are produced on glass substrate by of Spray Pyrolysis method.

Optical method is used for refined  $Cd_{1-x}Zn_xS$  thin films, determine forbidden energy gaps. The forbidden energy gaps of the films obtained by the optic method is found as 2.45 e V for CdS and 3.75 e V for ZnS. The change in the energy gaps of films has been when the concentration of Zn has been increased in the solution.

The crystal structure of films is determined by using x-ray diffractometer. It is observed that films have become in the structure of cubic and hegzagonal polycrystaline.

# TEŞEKKÜRLER

Bu çalışmamda beni yönlendiren, bilimsel katkılarını ve yardımlarını esirgemeyen, saygıdeğer hocam Doç.Dr. M.Celalettin Baykul'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmam da büyük katkıları olan, yardım, destek ve dostluklarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Alper GÜLEÇ, Halil Harun SÖĞÜT, Sinem AYDEMİR ve Aykuy Akif AY'a teşekkür ederim.

Bugünlere ulaşmamı borçlu olduğum anne ve babama sonsuz hürmetlerimi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii

1. GİRİŞ	1
1.1. Yarıiletkenler	2
1.1.1. II-VI Grup Bileşiklerinin Kristal Yapısı	3
1.1.2. Yarıiletkenlerde Bant Yapısı	6
1.2. Yarıiletken İnce Filmler	9
1.2.1. Kadmiyum Sülfür (CdS)	9
1.2.2. Çinko Sülfür (ZnS)	11
1.2.3. Kadmiyum Çinko Sülfür(Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S)	12
1.3. Yarıiletken İnce Film Üretim Teknikleri	14
1.3.1. Vakumda Buharlaştırma	14
1.3.2. Kimyasal Banyoda Çöktürme(CBD)	14
1.3.3. Spray Pyrolysis(SP)	15
1.3.4. Metal Organik Kimyasal Buhar Çöktürme(MOCVD)	15
1.3.5. Moleküler Demet Epitaksi(MBE)	15
1.4. Spray Pyrolysis Tekniği	16
1.5. Deney	18
1.5.1. Çözeltilerin Hazırlanması	18
1.5.2. Deneysel İşlem	18

2. OPTİK ÖZELLİKLER	20
2.1. Absorpsiyon	20
2.2. Temel Absorpsiyon	21
2.2.1. Direkt Bant Geçişi	23
2.2.2. İndirekt Bant Geçişi	24
2.3. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Optik Metotla Belirlenmesi	25
2.4. Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S Filmlerinin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi	27
3. X-IŞINLARI KIRINIM DESENLERİ	36
3.1. X-Işınlarının Özellikleri	36
3.2. X-Işınları Kırınımı	37
3.3. Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S Filmlerinin X-Işının Kırınım Desenleri	40

4.	SONUÇ VE	DEĞERLENDİRMI	2		2	14
ч.	SUNUÇ VE	DEGENCENDINM	4	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	······	++

KAYNAKLAR DİZİNİ	4	6
------------------	---	---

# ŞEKİLLER DİZİNİ

# <u>Şekil No</u>

### <u>Sayfa No</u>

1.1.	Yüzey merkezli kübik yapı (fcc)4
1.2.	Çinko Sülfür(Zinc Blende) kübik kristal yapı4
1.3.	Hekzagonal kristal yapı5
1.4.	Hekzagonal sıkı paketlenmiş(hcp) kristal yapı5
1.5.	Yarıiletkenlerin T=0 °K'de enerji bant yapısı6
1.6.	Yarıiletkenlerin T>0 °K'de enerji bant yapısı7
1.7.	Yariiletkenlerde bant kıyısı yapısı7
1.8.	Spray pyrolysis tekniğinde kullanılan deney setinin şematik diyagramı17
2.1.	Yariiletkenlerin (a) temel absorpsiyona ait bant diyagramı ve
	(b) temel absorpsiyon spektrumu22
2.2.	Yarıiletkenlerdeki direkt bant geçişi24
2.3.	Yariiletkenlerde indirekt bant geçişi25
2.4.	$(\alpha h v)^2$ , nin hv'ye karşı değişimi
2.5.	CdS filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu ve
	(b) $(\alpha h v)^2 \sim h v$ değişimi
2.6.	$Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$ filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu ve
	(b) $(\alpha h v)^2 \sim h v$ değişimi
2.7.	$Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu ve
	(b) $(\alpha h v)^2 \sim h v$ değişimi
2.8.	Cd <sub>0,4</sub> Zn <sub>0,6</sub> S filminin (a)temel absorpsiyon spektrumu ve
	(b) $(\alpha h v)^2 \sim h v$ değişimi
2.9.	Cd <sub>0,2</sub> Zn <sub>0,8</sub> S filminin (a)temel absorpsiyon spektrumu ve
	(b) $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişimi
2.10	. ZnS filminin (a) temel absorpsiyon spektrumu ve
	(b) $(\alpha h \nu)^2 \sim h \nu \text{ değişimi}$

# ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

# <u>Şekil No</u>

### <u>Sayfa No</u>

2.11.	Çözelti içerisindeki Zn elementi konsantrasyonuna (x'e) karşı,	
	Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S filmlerinin yasak enerji aralıklarının değişimi	.35
3.1.	X-ışınlarının elde edilmesine ait diyagram	36
3.2.	X-ışınlarının kristal tarafından kırınımı	38
3.3.	Ortalama T=261±6 °C taban sıcaklığında elde edilen CdS filminin	
	x-ışını kırınım deseni	41
3.4.	Ortalama T=261±6 °C taban sıcaklığında elde edilen $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$ filminin	
	x-ışını kırınım deseni	42
3.5. (	Ortalama T=261±6 °C taban sıcaklığında elde edilen Cd <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> S filminin	
	x-ışını kırınım deseni	43

# çizelgeler dizini

### <u>Çizelge No</u>

### <u>Sayfa No</u>

1.1.	Bazı II-VI yarıiletken bileşiklerinin kristal yapıları ve
	T=300 °K'deki yasak enerji aralıkları8
1.2.	$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin elde edilmesinde kullanılan
	çözelti miktarları ve bu filmlerin ortalama taban sıcaklıkları19
2.1.	Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S filmlerinin optik metotla elde edilen ve literatürdeki
	yasak enerji aralıkları

# SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	<u>Açıklama</u>
E <sub>g</sub>	Enerji bant aralığı
E <sub>i</sub>	İletim bant enerjisi
E <sub>v</sub>	Valans bandı enerjisi
e V	Elektron volt
Т	Mutlak sıcaklık
Κ	Kelvin
λ	Dalgaboyu
ν	Frekans
h	Planck sabiti
α	Lineer absorpsiyon katsayısı
k	Dalga vektörü
nm	Nanometre
e	Elektron yükü
m e <sup>*</sup>	İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi
m <sub>h</sub> *	Valans bandındaki hollerin etkin kütlesi
hν	Foton enerjisi
х	Zn konsantrasyonu
Io	Materyale gelen ışın şiddeti
Ι	Materyali geçen ışın şiddeti
А	Absorbans
Т	Geçirgenlik katsayısı
R	Yansıtma katsayısı
hΩ	Fonon enerjisi
Μ	Molar
20	Difraksiyon açısı
d	Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
θ	Bragg açısı

### SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAM)

Simge <u>Açıklama</u> SP Spray Pyrolysis MBE Moleküler Demet Epitaksi(Molecular Beam Epitaxy) MOCVD Metal Organik Kimyasal Buhar Çöktürme(Metalorganic Chemical Vapor Deposition) CBD Kimyasal Banyoda Çöktürme (Chemical Bath Deposition) Metal Organik Buhar Fazlı Epitaksi(Metalorganic Vapor MOVPE Phase Epitaxy) Işık yayan diyot ( Light Emitting Diod) LED Ultra yüksek vakum (Ultra High Vacuum) UHV XRD X- ışınları kırınımı (X-Ray Diffraction)

# 1.GİRİŞ

Günümüz elektronik sanayisi, ileri teknolojinin kullanıldığı ve üretildiği birimlerin başında gelmektedir. Bu sanayinin en temel köşe taşlarından birisi ise yarıiletken malzemelerdir. Günümüze kadar yarıiletken malzemeler sürekli araştırılmakta ve buna paralel olarak yüksek kalitede elektronik cihazlar geliştirilmektedir. Gelişen teknolojiyle birlikte yarıiletkenlerin kullanım alanları da gittikçe artmaktadır.

Modern yarıiletken cihazları daha iyi tanımak ve gelecekteki cihaz tasarımları için, yarıiletkenlerin belli başlı fiziksel yapılarını bilmek son derece önemlidir. Bu yapılar, yarıiletkenlerin optik, elektronik özellikleri ve heterojen yapılarını içermektedir. Yarıiletkenler modern bilgiyi işleyen cihazların temelini teşkil eder [Singh, 2003].

Yarıiletken merkezli teknolojilerin gittikçe daha ilgi çekici hale gelmesiyle birlikte, yeni materyaller, yeni yapılar ve yeni üretim teknikleri yüksek performanslı elektronik ve opto-elektronik cihazların gelişimine imkan vermektedir. Bu cihazların yaygın olarak kullanılması, daha yüksek performanslı ve daha düşük maliyetli yarıiletken film üretme tekniklerine bağlıdır. Yarıiletken film üretme tekniklerinden biri olan Spray Pyrolysis metodu diğer tekniklere oranla hem daha ekonomik hem de kolay bir teknik olması sebebiyle yarıiletken film üretiminde tercih edilmektedir.

II-VI tipi yarıiletken malzemeler, çeşitli opto-elektronik cihazların yapımında kullanıldığından dolayı sürekli araştırma konusu olmuştur. II-VI tipi yarıiletkenlerinden olan ZnS, CdS ve CdZnS materyalleri optik ve elektronik cihazlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu ikili ve üçlü filmler, geniş bant aralığına sahip olmalarından dolayı güneş pillerindeki uygulamalarda da yaygın şekilde kullanılmaktadır [Kumar et al., 2004].

#### 1.1.Yarıiletkenler

Yarıiletkenler bugünkü teknolojik devrimde büyük rolü olan malzemelerdir. Elektronik ve bilgisayar teknolojisindeki büyük ilerlemeler, yarıiletkenlerin daha iyi anlaşılmasıyla mümkün olmuştur. Yarıiletkenler üzerinde 1920'li yıllardan beri çalışılmakta olunmasına rağmen, aslında Shockley, Bardeen ve Brattain tarafından 1940'larda transistorler'in icadıyla tam anlamıyla hayata girmişlerdir [Omar, 1975]. Transistorlerden sonra diyot, fotovoltaik güneş pili, dedektör ve güneş pillerinin temelini yarıiletkenler oluşturduğu için katıhal fiziğinde en çok çalışılan malzemeler olmuşlardır. Bu cihazlar elektronik devre elemanı olarak tek başlarına veya entegre devrelerin bir parçası olarak kullanılabilmektedir [Kıttel, 1996].

Yarıiletkenlerde serbest elektronların bulunduğu iletim bandı ile bağlı elektronların bulunduğu valans bandı arasındaki enerji farkı bize o yarıiletkenin bant aralığını verir. Yarıiletkenlerde, yük taşınması elektronlarla ve hollerle gerçekleşir [Streatman, 1980].

Yarıiletkenler iletkenlik bakımından iletkenlerle yalıtkanlar arasında yer alırlar. Sıcaklık yarıiletkenler için önemli bir faktördür. Yarıiletkenler, 0 <sup>o</sup>K mutlak sıcaklıkta yalıtkan gibi davranırlar. Bu durumda iletim bandı tamamen boş olup, dolu valans bandından yasak enerji aralığı kadar ayrılmıştır. 0 <sup>o</sup>K mutlak sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda elektriği iletir duruma gelirler ve yarıiletken özelliği kazanırlar [Singh, 2003]. Sıcaklığa ek olarak, ışık ve manyetik etki altında bırakıldıklarında veya üzerlerine gerilim uygulandığında da bir miktar valans elektronu serbest hale geçer ve yine yarıiletkenlik özelliği kazanırlar.

Yarıiletken materyallerin içine bazı katkı maddeleri yerleştirilerek iletkenlikleri kontrol edilebilir. Yarıiletkenlerde bu katkılama prosesi, negatif taşıyıcı iletkenlik (n-tipi) ve pozitif taşıyıcı iletkenlik (p-tipi) olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Katkı maddeleriyle iletkenlikleri arttırılan yarıiletkenler, elektronik endüstrisinde büyük önem taşımaktadır.

Yarıiletkenler, kristal yapıya sahiplerdir. Yani atomları periyodik bir düzende sıralanmış yapılardan oluşur. Yarıiletkenler tabiatta basit eleman halinde bulundukları gibi laboratuarda bileşik eleman halinde de elde edilebilir. Doğada en iyi bilinen yarıiletken malzemeler IV. Grup elementleri olan Ge ve Si'dur. Bunlar elementer yarıiletken olup elektronik cihazlarda sıklıkla uygulama alanı bulmaktadırlar. Yarıiletkenlerin diğer önemli bir sınıfını III-V ve II-VI bileşikleri oluşturur. III-V grubu bileşiklerine örnek olarak GaP, InAs, GaAs ve InSb verilebilir. III-V grubu yarıiletkenleri genellikle direk bant aralığına sahiplerdir. II-VI grubu bileşiklerine örnek olarak da CdS, CdZnS, ZnS ve CdSSe örnek olarak verilebilir. Bu bileşikler hem kübik, hem de hekzagonal yapıda kristallenirler [Omar, 1975].

#### 1.1.1. Yarıiletken II-VI Grup Bileşiklerinin Kristal Yapısı

Elektronik ve opto-elektronik cihazların temelini teşkil eden, II-VI grup bileşikleri hem kübik hem de hekzagonal örgü yapısına sahiptir.

Kübik yapıda, bir atom ikinci tür dört atomdan eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleşmiştir. Atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki yüzey merkezli kübik yapıdan oluşur. Her kübik örgü aynı cins atomlar tarafından oluşturulmuştur. İki kübik örgü diğerine paralel olacak şekilde ve bir kübün köşesi, köşegen uzunluğunun dörtte biri uzaklıkta diğer kübün köşegeni olacak şekilde örgü simetrisine göre yerleştirilmiştir. Örgü sabiti, kübik örgünün kenar uzunluğu olan a, kadardır. Şekil 1.1.a'da yüzey merkezli kübik (fcc) yapı görülmektedir [Nag, 1980]. Örgüyü oluşturan iki atom farklı olduğu için kristal yapı çinko sülfür (zinc-belende) yapı olarak adlandırılır. Şekil 2.2'de kübik sphalerite kristal yapı görülmektedir [ Singh, 2003].



Şekil 1.1. Yüzey merkezli kübik yapı (fcc)



Şekil 1.2. Çinko Sülfür (Zinc Blende) kübik kristal yapı

Hegzagonal yapıda ise atomların yerleşim düzeni kübik yapıya benzemektedir. Bu yapıda, bir cins atom diğer ikinci tür dört atom tarafından tetrahedral olarak çevrilmektedir. Fakat tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki, atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı paketlenmiş hekzagonal örgüden oluşmuştur. Şekil 1.3'de hekzagonal yapı ve Şekil 1.4'de sıkı paketlenmiş hekzagonal (hcp) kristal yapı görülmektedir [Nag, 1980].



Şekil 1.3. Hekzagonal kristal yapı



Şekil 1.4. Hekzagonal sıkı paketlenmiş (hcp) kristal yapı

Kübik ve hekzagonal yapı arasındaki benzerlikten dolayı, II-IV bileşiklerinin enerji-bant yapıları birbirine benzemektedir. II-VI grubu bileşiklerinden ZnS, ZnSe, ZnTe ve CdTe oda sıcaklığında zinc-blende kübik yapıda kristallenirler. CdS, ZnO ve CdSe ise genellikle hekzagonal wurtzite yapıda kristal yapısına sahiptirler [Nag, 1980].

#### 1.1.2. Yarıiletkenlerde Bant Yapısı

Katılarda, özgün iletkenliğe yol açan elektronik bant yapısında elektronlarla tamamen dolu banda valans bandı, bu bant üzerinde yer alan tamamen boş banda ise iletim bandı denir. Elektronlar bu iki bant arasında bulunmazlar. Mutlak 0 °K sıcaklıkta, iletim bandı tamamen boş olup, dolu valans bandından E<sub>g</sub>, kadar bir enerjiyle ayrılmıştır. Bu enerji yasak enerji aralığı olarak adlandırılır. İletkenlik bandının en düşük enerjisi ile valans bandının en yüksek enerjisi arasındaki enerji farkıdır [Omar, 1975]. Şekil 1.1'de mutlak 0 °K sıcaklıkta bir yarıiletkene ait enerji bant diyagramı gösterilmektedir.



**Şekil 1.5.** Yarıiletkenlerin T=0 <sup>o</sup>K'de enerji bant yapısı

0 °K sıcaklıkta, valans bandındaki tüm yörüngeler dolu ve iletkenlik bandındaki tüm yörüngeler boş olduğundan, öziletkenlik sıfır olur. Sıcaklık arttırıldığında elektronlar valans bandından iletkenlik bandına ısısal uyarma yoluyla geçip hareketlilik kazanırlar. Bu durumda iletim bandına geçen elektronlar valans bandında hol adı verilen boşluk bırakırlar. Böylece öziletkenliğe, hem elektronlar hem de holler katkıda bulunurlar [Kıttel, 1996].



Şekil 1.6. Yarıiletkenlerin T> 0 °K'de enerji bant yapısı



Şekil 1.7. Yarıiletkenlerde bant kıyı yapısı

İletim bandının alt sınır enerjisi E<sub>i</sub>;

$$E_{i} = E_{g} + \hbar^{2} k^{2} / 2 m_{e}^{*}$$
(1.1)

eşitliği ile verilmektedir. Bu eşitlikte k, dalga vektörü,  $m_e^*$ , elektronun etkin kütlesi ve E g yasak enerji aralığını gösterir.

Valans bandının üst sınır enerjisi sıfır enerji seviyesi olarak seçilmiştir. Valans bandının en üst seviyedeki enerjisi  $E_v$ ;

$$E_{v} = -\hbar^{2} k^{2} / 2 m_{h}^{*}$$
(1.2)

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte m $_{h}^{*}$ , holün etkin kütlesidir [Omar, 1975].

Bazı II-VI yarıiletken bileşimlerine ait yasak enerji aralıkları ve hangi kristal yapıya sahip oldukları Çizelge 1.1.'de verilmektedir.

**Çizelge 1.1.** Bazı II-VI yarıiletken bileşiklerinin kristal yapıları ve T=300° K'deki yasak enerji aralıkları [Fox, 2001].

Materyal	Kristal yapı	E <sub>g</sub> (e V)
ZnO	Hekzagonal	3.4
ZnS	Hekzagonal ve kübik	3.8-3.7
ZnSe	Hekzagonal ve kübik	2.8-2.7
ZnTe	Kübik	2.3
CdS	Hekzagonal ve kübik	2.5
CdSe	Hekzagonal ve kübik	1.8
CdTe	Kübik	1.5

#### 1.2. Yarıiletken İnce Filmler

Yarıiletken materyaller ve seçilen alt tabaka arasında kristalografik bir ilişkiyle yarıiletken ince filmler elde edilir. Yarıiletken filmler, tek katlı epitaksiyel filmler, çok katlı epitaksiyel filmler ve polikristal filmler olmak üzere üç farklı şekilde elde edilebilir. Tek katlı epitaksiyel filmlerde tek kristal film, aynı materyalden taban üzerine tek kristal olarak büyütülür. Çok katlı epitaksiyel filmlerde tek kristal filmler de tek kristal film, farklı tek kristal taban üzerine biriktirilir. Polikristal filmlerde ise büyük yüzeyli cam ve mika gibi yalıtkan tabanlar kullanılır.

Yarıiletken teknolojisi, geniş alanlara yüksek kalitede ince filmlerin üretilmesine bağlı olarak gelişir. Kristal büyütme tekniklerinin amacı, mümkün olan en az kusurla ve yine mümkün olan en geniş alanlara tek kristaller yada polikristallerin üretimini gerçekleştirmektir. Teknolojik açıdan yüksek özdirence sahip alt tabakaların üretilmesi, yalıtkan cihazlar ve yüksek hızda çalışan elektronik cihazlar için faydalıdır [Singh, 2003].

#### 1.2.1. Kadmiyum Sülfür(CdS)

Kadmiyum sülfür (CdS), periyodik tablonun II. grup elementlerinden kadmiyum (Cd) ile VI. grup elementlerinden kükürt (S)'ün birleşiminden oluşan bir II-VI grubu bileşiğidir. II-VI grubu ikili bileşikleri, çeşitli optik ve elektronik cihazlardaki uygulamalarından dolayı büyük önem taşımaktadır [Kumar et al., 2004].

CdS, hem kübik hem de hegzagonal fazda kristalize olan, direk bant aralığına sahip bir malzemedir. Yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 2,42 e V ve 0 K'de 2,56 e V tur. CdS, Al, Ga ve B ile katkılandığında n-tipi, Cu, Ag ve Au ile katkılandığında p-tipi , saf halde ise n-tipi iletkenlik gösterir [Cha et al., 2004]. CdS ince filmleri katı hal lazerleri, detektörler, güneş pilleri ve fotovoltaik uygulamalarda geniş bir kullanım

alanına sahiptir [Xu et al., 1997]. Bant aralıklarının 2,42 - 2,58 e V civarında olması nedeniyle yeşil spektral bölgede ışık yayıcı özelliğe sahiplerdir.

CdS filmleri, geniş bant aralığına, yüksek geçirgenliğe sahip olması ve düşük maliyetli tekniklerle üretiminin mümkün olması dolayısıyla heteroeklem güneş pillerinde pencere materyal olarak kullanılmaktadır [Ramaıah et al., 1998]. Güneş pillerinde pencere materyal olarak kullanılacak malzemenin düşük özdirence sahip olması gerekir. CdS, yüksek özdirence sahip bir malzeme olduğundan özdirenci, güneş pillerinin seri direncini kontrol etmek üzere içine bazı katkı maddeleri katkılanarak düşürülmektedir [Basak et al., 1988]. Örneğin CdS ince filmleri, CdTe , CuInSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S ve InP gibi yarıiletkenlerle birlikte heteroeklem güneş pillerinde pencere malzemesi olarak verimliliği arttırmak için kullanılmaktadır. CdS filmleri hangi teknikle elde edilirse edilsin yüksek geçirgenliğe ve yüksek elektriksel iletime sahiplerdir [Jayachandran et al., 1989]. CdS ince filmlerinin iletkenliği ~10<sup>16</sup> taşıyıcı/cm<sup>3</sup> ve geçirgenlikleri 50-100 nm arasındadır [Castro-Rodriguez et al., 2004].

CdS ince filmleri ilk olarak buharlaştırma, püskürtme ve Spray Pyrolysis teknikleri tarafından üretilmiştir. Daha sonraki yıllarda Kimyasal Banyoda Çöktürme(CBD), Metal Organik Kimyasal Buhar Çöktürme(MOCVD) ve Moleküler Demet Epitaksi (MBE) teknikleri de üretimde geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur [Samantilleke et al., 1998].

Chamberlin ve Skarman ilk defa Spray Pyrolysis metodunu kullanarak CdS ince filmlerini , kadmiyum tuzları ve sülfür içerikli organik bileşimler kullanarak üretmiştir. Fakat üretimde kadmiyum klorür(CdCl<sub>2</sub>) ve tiyoüre(CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)'nin kullanılması daha yüksek kalitede filmler oluşturmaktadır. Money ve Reading, spray pyrolysis metodunu kullanarak CdS'ün elde edilmesinde aşağıdaki kimyasal formülü çıkarmışlardır [Brown and Bates, 1980].

$$CdCl_2 + (NH_2)_2CS + 2H_2O \rightarrow CdS + 2NH_4Cl\uparrow + CO_2\uparrow$$

Bu denkleme göre, CdS için CdCl<sub>2</sub> Cd kaynağı ve (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS'de S kaynağıdır. Ortalama 261±°C taban sıcaklığında cam tabanlar üzerine bu çözeltiler püskürtüldüğünde CdS polikristal yapı oluşmaktadır.

#### 1.2.2. Çinko Sülfür(ZnS)

Çinko sülfür (ZnS), periyodik tablonun II. grup elementlerinden olan çinko (Zn) ile VI. grup elementlerinden kükürt (S)'ün bileşiminden oluşan bir II-VI grubu bileşiğidir.

ZnS, yaklaşık olarak 3,6-3,7 e V'luk geniş bant aralığına sahip bir yarıiletken malzemedir. Bu özelliği ile görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip bir materyal olarak uygun kullanım alanlarına sahiptir. ZnS, hem kübik hem de hegzagonal fazda kristalize olur. ZnS ince filmleri, filtrelerde ve fotoelektrik pillerde geniş uygulama alanı bulmaktadır [Afifi et al., 1995].

ZnS filmleri polikristaldir ve bu filmlerin düzlemdeki kristalografik yönelimleri rasgeledir. ZnS geniş bant aralığına sahip olduğundan optoelektronik cihazlardaki uygulamalarda kullanılmaktadır. Opto-elektronik cihazlarının lüminesans verimliliği, polikristal ZnS ince filmlerinin grain(ada) büyüklükleri ile ilişkilidir. Bundan dolayı büyük grainlerle yüksek kalitede kristallerin büyütülmesi teknolojik gelişim açısından arzu edilmektedir [Kanata et al., 1988].

II-VI bileşimlerinden ZnO, ZnSe ve ZnS'de CdS gibi, direk bant aralığına sahip materyaller olup n-tipi yada farklı malzemelerin katkılanmasıyla p-tipi iletkenlik gösterebilirler. Bu malzemeler, uzun yıllardan beri görünür bölgede ışık yayan diyotlar(LEDs)'da kullanılmaktadırlar [Patel and Fischer, 1988].

Metal iyonları ile katkılı ZnS filmleri, oldukça yüksek lüminesans özelliğine sahiptirler. Stokiyometrik alaşımlarla ZnS'ün çeşitli karakteristikleri, Zn

konsantrasyonunun değişimiyle gerekli uygulamalara bağlı olarak değiştirilmekte ve yeniden düzenlenmektedir. Bu durumda ZnS'ün latis parametresi, kristal yapısı ve materyalin optik bant aralığı değiştirilebilmektedir [Karar et al., 2004]. Örneğin, Mn katkılı ZnS turuncu, Eu katkılı ZnS yeşil, Cu katkılı ZnS mavi renkte fotolüminesans sağlar. Bu farklı fotolüminesans özellikleri katkılama oranına göre değişim gösterir [Su et al., 2004].

ZnS'de II-VI bileşiklerinden olan CdS gibi, Spray Pyrolysis, Sputtering, Kimyasal Buhar Çöktürme(CBD) ve Metal Organik Kimyasal Buhar Çöktürme(MOCVD) gibi metotlar ile elde edilmektedir [Afifi et al., 1995; Varitimos and Tustison, 1987; Shchurov et al., 2004; Patel and Fischer, 1988].

#### **1.2.3.** Kadmiyum Çinko Sülfür (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S)

II-VI grubu bileşiklerinden biri olan CdS ikili bileşiğine, II.grup elementlerinden olan Zn elementinin uygun oranlarda ve şartlarda katkılanmasıyla  $Cd_{1-x}Zn_xS$ malzemesi elde edilir. Bileşikteki x, materyal içindeki Zn konsantrasyonunu göstermektedir ve x'in değişen değerleriyle birlikte materyal içindeki Zn ve Cd oranları da değişim gösterir.

 $Cd_{1-x}Zn_xS$ , hem kübik hem de hegzagonal yapıda kristalize olabilen, direk bant aralığına sahip n-tipi bir malzemedir. Vakumda Buharlaştırma, Spray Pyrolysis, r.f sputtering, solüsyonda büyütme ve süblimleştirerek büyütme teknikleri tarafından üretilen  $Cd_{1-x}Zn_xS$  ince filmleri, heteroeklem güneş pillerinde geniş bir bant aralığına sahip olmasından dolayı pencere materyal olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda, metal organik buhar fazlı epitaksi(MOVPE) ve moleküler demet epitaksi(MBE) teknikleride etkili ışık yayıcı cihazlar için  $Cd_{1-x}Zn_xS$  filmlerini üretmekte kullanılmaktadır [Kuroyagani, 1994].  $Cd_{1-x}Zn_xS$  polikristal ince filmleri  $Cu_2S$  ile birlikte düşük maliyetli ve nispeten yüksek verimliliğe sahip olmalarından dolayı güneş pillerindeki uygulamalarda kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu ince filmler, geniş alanlı lüminesans ve fotoiletken cihazlarda kullanılmalarından dolayı büyük önem taşımaktadır [Ratnalingam et al., 1986].

 $Cd_{1-x}Zn_xS$  ince filmlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri bileşenlerinin stokiyometrisinin değişimiyle ayarlanabilir olması, bu filmlerin hem güneş pillerindeki enerji iletimi için, hem de UV spektral bölgede optoelektronik uygulamalar için kullanılmasına olanak sağlar.  $Cd_{1-x}Zn_xS$  filmlerinin elektrik ve optik özellikleri; büyütme parametreleri, büyütme teknikleri ve çöktürme koşullarının uygun seçimiyle kontrol edilebilir. Aynı zamanda x'in değişen değerleri, filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini belirlemede büyük role sahip olmaktadır.  $Cd_{1-x}Zn_xS$  filmlerinde x'in değerlerindeki artışla birlikte filmlerin özdirencinde hızlı bir artışın olmasından dolayı güneş pili uygulamaları için x'in 0.2'den küçük değerleriyle film üretimi gerçekleşmektedir.

Spray pyrolysis metoduyla  $Cd_{1-x}Zn_xS$  ince filmlerini üretmek için  $ZnCI_2$ ,  $CdCI_2$  ve  $CS(NH_2)_2$  çözeltileri kullanılmaktadır. Bu ince filmlerin oluşumu sırasında kullanılan çözeltiler aşağıdaki kimyasal formülle reaksiyona girmektedir [Duchemin et al., 1986].

$$(1-x)CdCl_2 + xZnCl_2 + CS(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow Cd_{1-x}Zn_xS \downarrow + 2NH_4Cl \uparrow + CO_2\uparrow$$

 $Cd_{1-x}Zn_xS$  filmlerinin yasak enerji aralığı, CdS için 2.44 e V ve ZnS için 3.50 e V olmak üzere bu iki yasak enerji aralığı arasında değişim gösterir [Kumar et al., 2004]. Fakat farklı tekniklerle elde edilen  $Cd_{1-x}Zn_xS$  filmleri için bu değerlerin, CdS için 2.44 e V' un altındaki değerlere indiği ve ZnS için 3.50 e V'un üstündeki değerlere çıktığı gözlenmiştir.

### 1.3. Yarıiletken İnce Film Üretme Teknikleri

Yarıiletken ince film elde edilmesinde kullanılan başlıca metotlar: Vakumda Buharlaştırma (Vacuum Evaporated), Kimyasal Banyoda Çöktürme (Chemical Bath Deposition(CBD)), Spray Pyrolysis(SP), Metalorganik Kimyasal Buhar Çöktürme(Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)) ve Moleküler Demet Epitaksi (Molecular Beam Epitaxy(MBE)) olarak sıralanabilir.

#### 1.3.1. Vakumda Buharlaştırma

Vakumda Buharlaştırma metodunda ince filmi oluşturacak olan materyalin tozları belirli sıcaklık altında buharlaştırılır. Buharlaştırılmış materyal daha önceden ısıtılmış cam taban üzerine 10<sup>-5</sup> veya 10<sup>-7</sup> torr düşük basınç altında çöktürülür. Filmler yüksek vakumda elde edildiklerinden, ortamdaki yabancı atomlarla etkileşimleri çok azdır. Bu sebepten dolayı oldukça kaliteli filmler elde edilir [Kumar, et al., 2004].

#### **1.3.2.** Kimyasal Banyoda Çöktürme(CBD)

Kimyasal banyoda çöktürme metodunda yarıiletken film oluşturmak üzere istenilen materyalin solüsyonu ve kimyasal reaksiyonu sağlayacak diğer solüsyonlar oda sıcaklığında 100°C'ye istenilen sıcaklıkta kimyasal solüsyonun homojen dağılımı temin edilene kadar sürekli karıştırılır. Solüsyonun içine daha önce daldırılmış alt tabanlar üzerine ince film çöktürmesi gerçekleştirilir. Bu metot, basit ve maliyeti düşük bir metot olmasından dolayı istenilen materyalin ince filmini oluşturmak üzere yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [Castro-Rodriguez et al., 2004].

#### **1.3.3.** Spray Pyrolysis(SP)

Spray Pyrolysis metodu çalışmamızda yarıiletken ince filmleri ürettiğimiz tekniktir ve ilerleyen bölümlerde daha detaylı incelenecektir. Kısaca özetleyecek olursak, çok kompleks ölçü aletleri kullanmaksızın, kısa zamanda ince filmlerin geniş yüzeylere hazırlanmasını sağlayan çok avantajlı bir tekniktir [Afıfy et al., 1991]. Bu metot ta ilk olarak istenilen materyalin çözeltisi hazırlandıktan sonra belirli bir süre bu çözelti homojen dağılımı oluşuncaya kadar karıştırılır. Daha sonra bu çözelti önceden ısıtılmış tabanlar üzerine püskürtülür. Taşıyıcı gaz olarak hava yada azot gazı kullanılır. Bu metodun dezavantajı film üretme aşamasında vakum ortamı olmadığı için yüksek saflıkta malzemelerin üretilememesidir.

#### **1.3.4.** Metalorganik Kimyasal Buhar Çöktürme (MOCVD)

MOCVD, heteroepitaksi için sıklıkla kullanılan film üretme tekniklerinden biridir. Film oluşumu, ısıtılmış alt taban yüzeyindeki kimyasal reaksiyonun meydana gelmesine bağlıdır. Bu tekniğin avantajı, bölgesel alanda büyütme işlemi için yanal sıcaklık kontrolünün kullanıldığı bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesidir. MOCVD reaktörlerinin bir çok çeşidi vardır. Atmosferik MOCVD'deki büyütme çemberinde atmosfer basıncı kullanılır. Düşük basınçlı MOCVD'de basınç daha düşük oranlarda muhafaza edilir. Büyütme oranı, MBE'den daha düşüktür. MOCVD ekipmanlarının kullanımı için, çok ciddi güvenlik önlemleri alınmalıdır. Kullanılan gazlar yüksek miktarda toksit içermektedir [Singh, 2003].

#### 1.3.5. Moleküler Demet Epitaksi (MBE)

MBE metodunda yarıiletken malzemeyi oluşturan elementin molekül yapıdaki demeti ince film oluşturmak amacı ile kristal yapıdaki bir taban üzerine çöktürülür. Molekül demetler, ısıtılarak buharlaştırılmış element kaynaklarından elde edilir. Yüksek kalitede, saf ince film üretebilmek için kaynak element mümkün oldukça saf olmalı ve büyütme işlemi çok yüksek vakum (UHV)'da gerçekleştirilmelidir. Basınç 10<sup>-10</sup> ve 10<sup>-11</sup> torr değerlerinde olmalıdır.

#### 1.4. Spray Pyrolysis Tekniği

Spray pyrolysis tekniği, istenilen materyalin solüsyonunun sıcak tabanlar üzerine hava veya azot gazı yardımıyla atomize bir şekilde püskürtülmesi işlemidir. Bu metot; basit, ekonomik, kullanışlı ve kolay uygulanabilir olması nedeniyle yarıiletken ince film üretmek üzere tercih edilmektedir.

Spray Pyrolysis tekniğini ilk defa 1940 yılında Foex kullanarak saydam oksit filmler elde etmiştir. Daha sonraki yıllarda Hill ve Chamberlin sülfit ve selenidleri bu tekniği kullanarak elde etmişlerdir [Ramaiah et al., 1998]. 1966 yılında ise Chamberlin ve Skarman, kadmiyum klorür (CdCI<sub>2</sub>) ve tiyoüre (SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) çözeltilerini ısıtılmış tabanlar üzerine püskürterek CdS filmlerini elde etmek için spray pyrolysis tekniğini kullanmışlardır [Chamberlin and Skarman]. Bu metot; vakumda buharlaştırma, kimyasal buharda çöktürme (CVD), moleküler demet epitaksi (MBE) gibi standart tekniklere kıyasla materyalin ince filmini oluşturmada en ekonomik tekniktir [Pence et al., 1995].

Spray Pyrolysis tekniği ile elde edilen filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri; alt taban sıcaklığı, kullanılan çözelti konsantrasyonu, çözelti akış hızı, taşıyıcı gazın cinsi, püskürtme süresi, spray başlığı ile taban arasındaki mesafe ve spray oranına bağlı olarak değişim gösterir. Yüksek kalitede ince filmler elde etmek için, bu parametrelerin doğru seçilmesi ve iyi kontrol edilmesi gerekmektedir.

Spray Pyrolysis tekniğinde püskürtme işlemi, cam veya paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlığı(spray head) ile yapılır.Püskürtme işlemi sırasında püskürtme başlığına bağlı taşıyıcı gaz girişi kullanılarak solüsyonun atomize edilerek cam tabanlar

üzerine biriktirilmesi sağlanır. Taşıyıcı gaz olarak azot yada hava kullanılır. Fakat basınçlı hava kullanılması oksit fazını meydana getirir [Afifi et al., 1995]. Bu durum, yüksek saflıkta ince film oluşumunu olumsuz yönde etkileyeceğinden azot gazının kullanılması tercih edilmektedir. Alt taban sıcaklığı, elektrikli ısıtıcı tarafından sağlanmıştır ve spray süresi boyunca bir ısıl-çift (termokupl) tarafından kontrol edilmiştir. Çözeltinin akış hızı ise ayarlanabilir akış ölçer (flovmetre) tarafından kontrol edilir. Şekil 1.6'da spray pyrolysis tekniğinde kullanılan deney setinin şematik diyagramı görülmektedir. Spray Pyrolysis sisteminin temel kısımları; (1)çözelti kabı , (2)akış ölçer, (3) alt taban ısıtıcısı, (4) ısıl- çift, (5) cam tabanlar, (6) bakır blok, (7) püskürtme çemberi, (8) püskürtme başlığı ve (9) azot tüpünden oluşur.



Şekil 1.8. Spray pyrolysis tekniğinde kullanılan deney setinin şematik diyagramı.

#### 1.5. Deney

#### 1.5.1 Çözeltilerin Hazırlanması

 $Cd_{1-x}Zn_xS$  ince filmleri, spray pyrolysis metodu kullanılarak farklı çinko(Zn) konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Kadmiyum(Cd), çinko(Zn) ve sülfür(S) elementlerini içeren kimyasal maddelerin çözeltileri yüksek saflıkta(deiyonize) su içerisinde çözülerek, belirli molaritelerde ve hacimlerde hazırlanmıştır.

 $Cd_{1-x}Zn_xS$  ince filmlerinin elde edilmesinde kadmiyum kaynağı olarak 0.05 M  $CdCl_2.H_2O$ , çinko kaynağı olarak 0.05 M  $ZnCI_2$  ve sülfür kaynağı olarak ta 0.05 M tiyoüre ( $CS(NH_2)_2$ ) kullanılmıştır. Bu çözeltiler, x konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösteren her bir ince film için farklı hacimlerde yüksek saflıkta su içerisinde çözdürülerek hazırlanmıştır.

# 1.5.2. Deneysel İşlem

II-II-VI grubu üçlü yarıiletken bileşiklerinden olan  $Cd_{1-x}Zn_xS$  filmlerini elde etmek için Şekil 1.1'de gösterilen deney seti kullanılmıştır. Filmler;  $CdCl_2.H_2O(0.05$  M), ZnCI<sub>2</sub>(0.05 M) ve ( $CS(NH_2)_2$ ) (0.05 M) çözeltilerinden gerekli miktarda alınıp, her bir ince film için farklı hacimde yüksek saflıkta su içerisinde çözünmeleri sağlanmıştır. Elde edilen filmlerdeki x çinko konsantrasyonu olmak üzere x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1 değerleri kullanılarak altı adet film elde edilmiştir. Bu filmlerden x=0 değeri için elde edilen film CdS'e karşılık gelirken, x=1 değeri için elde edilen film ZnS'e karşılık gelmektedir. Her bir filmin elde edilmesinde kullanılan çözelti miktarları Çizelge1.2.'de verilmektedir.

Malzeme	CdCI <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	ZnCI <sub>2</sub>	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Ortalama
	( <b>ml</b> )	(ml)	( <b>ml</b> )	taban
				sıcaklığı(°C)
CdS	100	-	100	264±10
Cd <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> S	100	25	125	262±8
Cd <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> S	60	40	100	256±5
Cd <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.6</sub> S	40	60	100	261±6
Cd <sub>0.2</sub> Zn <sub>0.8</sub> S	20	80	100	261±6
ZnS	-	100	100	264±10

**Çizelge 1.2.**  $Cd_{1-x}Zn_xS$  ince filmlerinin elde edilmesinde kullanılan çözelti miktarları ve bu filmlerin ortalama taban sıcaklıkları.

Her bir numune için gerekli çözeltiler Çizelge1.2.'de verilen hacimlerde alınarak, çözelti kabına konulmuştur. Çözelti kabındaki çözelti, püskürtme öncesinde ~30 dakika karıştırılmıştır. 11x26 mm<sup>2</sup> ve 11x6 mm<sup>2</sup> ebatlarında düzgün olarak hazırlanmış 1 mm kalınlığındaki cam alt tabanlar, bakır blok üzerine yerleştirilmiştir. Daha sonra çözelti ultrasonik püskürtme başlığı ve taşıyıcı gaz tarafından önceden ısıtılmış cam tabanlar üzerine ~5 ml/dk akış hızında ve elde edilecek ince filmin istenen kalınlığına göre yaklaşık 20 ile 40 dakika süre ile püskürtülmüştür. Taban sıcaklığı, istenilen değerden ~30-50 °C daha yüksek bir değere getirilmiştir. Çünkü ilk püskürtme anında, püskürtülen çözeltinin sıcaklığı taban sıcaklığından küçük olduğundan tabanda ani sıcaklık düşmeleri olmaktadır ve buna bağlı olarak solüsyonun cam tabanlar üzerinde homojen dağılımı gerçekleşmemektedir. Tablo1.1'de her bir film için ortalama taban sıcaklığı, elektrikli ısıtıcı ile sağlanmıştır. Taban sıcaklığı bu proses boyunca ısıl-çift ile ölçülmüştür.

# 2. OPTİK ÖZELLİKLER

#### 2.1. Absorpsiyon

Absorpsiyon; materyale gönderilen elektromagnetik ışın demetinin, materyal içindeki etkileşmeler sonucu soğrulması olayıdır. Materyaldeki etkileşimler sonucu, bu ışınların bir kısmı absorplanır, bir kısmı da materyalden geçer. Materyalden geçen ışınlar ise bize o materyal hakkında bilgi verir.

Kalınlığı x olan bir materyale gelen ışın şiddeti  $I_0$  ile materyali geçen ışın şiddeti I arasında;

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 \, \mathbf{e}^{-\alpha \mathbf{x}} \tag{2.1}$$

bağıntısı vardır. Bu bağıntıdaki α'ya liner absorpsiyon katsayısı adı verilir. Absorpsiyon katsayısı, elektromanyetik dalganın dalga boyuna ve materyalin yapısına bağlıdır [Streatman, 1980; Sze, 1981; Omar, 1975].

Yüzeylerdeki yansıma, yansıtma katsayısı tarafından belirlenir. Bu genellikle R(Reflection) sembolü ile gösterilir ve yansıtma gücünü belirler. Materyalin geçirgenlik katsayısı T(Transmission) sembolü ile gösterilir ve geçirgenlik gücünü belirler. Kalınlığı x olan materyalin geçirgenliği;

$$T = (1 - R_1)e^{-\alpha x}(1 - R_2)$$
(2.2)

bağıntısı ile ifade edilir. Bu bağıntıda ki  $R_1$  ve  $R_2$  materyalin sırasıyla ön ve arka yüzeylerindeki yansıtma katsayılarıdır.yansıtma katsayıları eşitse;

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha x}$$
(2.3)

bağıntısı elde edilir.

Materyalin absorpsiyonu bazen optik yoğunluk yada absorbans olarak da belirlenebilir. Absorbans, A sembolüyle gösterilir ve absorbans için;

$$A = -\log(I/I_0) \tag{2.4}$$

bağıntısı vardır [Fox, 2001].

#### 2.2. Temel Absorpsiyon

Materyal üzerine gönderilen bir fotonun, valans bandındaki elektronları uyararak iletim bandına geçmesi olayına temel absorpsiyon denir. Şekil 2.1.a'da yarıiletkenlerdeki temel absorpsiyon olayına ait bant yapısı görülmektedir [Fox, 2001]. Temel absorpsiyon olayında materyal üzerine gönderilen fotonun enerjisi hv, materyalin yasak enerji aralığı olan Eg'den büyük yada eşit olmak zorundadır.

$$hv \ge E_g$$
(2.5)  
veya;  
$$v \ge E_g / h$$
(2.6)

şeklinde yazılabilir. Bu bağıntıda h, plank sabiti, v ise gönderilen fotonun frekansıdır. Gönderilen fotonun absorplanma sınırı ise  $v_0$  frekansında gerçekleşir ve  $v_0 \ge E_g/h$ frekansı absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır [Omar, 1975]. (2.6) bağıntısında gönderilen fotonun frekansı v yerine c/ $\lambda$  ifadesi yazılıp düzenlenirse;

hc /E 
$$_{g} \ge \lambda$$
 (2.7)

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıda c, ışık hızı  $\lambda$  ise gönderilen fotonun dalga boyudur ve  $\lambda_g$  olarak ifade edilir. Şekil 2.1.b'de yarıiletkenlere ait temel absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda  $\lambda_g$  dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren absorpsiyonda hızlı bir artış gerçekleşmektedir. Yarıiletken materyal  $\lambda_g$  dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli absorplayıcı,  $\lambda_g$  dalga boyundan büyük dalga boylarında ise geçirgen özellik gösterir.



Valans bandı

Şekil 2.1.a. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon olayına ait bant yapısı



Şekil 2.1.b. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu

Yarıiletkenlerde absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt olmak üzere iki tür geçiş söz konusudur [ Mott and Davis, 1971].

#### 2.2.1. Direkt Bant Geçişi

İletim bandının en alt noktası ile valans bandının en yüksek noktası enerji momentum uzayında aynı k değerinde ise bu tür geçişlere direkt bant geçişi denilmektedir. Gelen fotonun enerjisi hv, materyalin yasak enerji aralığı  $E_g$ 'ye eşittir. Bir foton materyal tarafından soğrulurken bir elektron ve bir hol oluşur [Kıttel, 1996]. Şekil 2.2'de yarıiletkenlerdeki direkt bant geçişi görülmektedir [Fox, 2001]. Direkt bant geçişi için, E<sub>i</sub>, iletim bandının en düşük enerjisi ve E<sub>v</sub>, valans bandının en yüksek enerjisi olmak üzere;

$$E_{i} = E_{v} + hv \tag{2.8}$$

eşitliği ile verilmektedir. Bu eşitlikte (E  $_{i}$  E  $_{v}$ ), değeri bize o yarıiletkenin yasak enerji aralığını vereceğinden eşitlik düzenlenecek olursa direkt geçiş için;

$$E_g = hv \tag{2.9}$$

ifadesi elde edilir [Fox, 2001].

Direkt geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı  $\alpha$ ;

$$\alpha_{i} = A^{*}(hv - E_{g})^{n}$$
 (2.10)

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte A<sup>\*</sup>, bantlar ve sıcaklıkla ilgili parametreleri içeren bir sabittir [Omar, 1975]. n değeri ise, direkt aralıklı geçişler için 1/2, ve indirek aralıklı geçişler için 3/2 değerini alabilen bir sabittir [Pankove, 1971].



Şekil 2.2. Yarıiletkenlerdeki direkt bant geçişi

# 2.2.2. İndirekt Bant Geçişi

Yariiletkenlerde iletim bandının en alt noktası ile valans bandının en üst noktası enerji momentum uzayında aynı k değerinde oluşmuyorsa bu tür geçişlere indirekt bant geçişi adı verilir. İndirekt geçişler, foton ve fononla gerçekleşir. Çünkü k uzayında valans ve iletkenlik bantları arasında geniş bir bant aralığı vardır [Kıttel, 1996]. İndirekt geçişlerde enerji korunur. Fakat momentum korunumu için fotonun emisyonu yada absorpsiyonu gereklidir. Direkt bant geçişi için  $E_i$ , iletim bandının en düşük enerjisi  $E_v$ , valans bandının en yüksek enerjisi ve h $\Omega$  fononun enerjisi olmak üzere;

$$E_{i} = E_{v} + hv \pm h\Omega \tag{2.11}$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikte aradaki işaret fononun absorpsiyonu için (-), fononun emisyonu (+) olur. Bir foton materyal tarafından soğrulurken, bir elektron, bir hol ve h $\Omega$  enerjili bir fonon oluşur [Kıttel, 1996]. Şekil.2.3'de yarıiletkenlerdeki indirekt bant geçişi görülmektedir [Fox, 2001].



Şekil 2.3. Yarıiletkenlerdeki indirekt bant geçişi

İndirek geçişlerde absorbsiyon katsayısı  $\alpha$ ;

$$\alpha^{\text{indirek}} (hv) \sim (hv - E_g \pm h\Omega)^n$$
(2.12)

eşitliği ile verilir [Fox, 2001]

# 2.3. Yarıiletkenlerde Yasak Enerji Aralığının Optik Metotla Belirlenmesi

Yarıiletkenlerin optik özelliklerinin belirlenmesi için o yarıiletkene ait enerji-bant yapısının iyi bilinmesi gerekmektedir.Yarıiletkenlerin bant yapısının belirlenmesinde çok kesin ve basit bir metot olarak absorpsiyon spektrumundan faydalanılır [Pankove, 1971].

Yarıiletkenlerdeki optik absorpsiyon için,  $\alpha$  absorpsiyon katsayısı ile hv foton enerjisi arasında;

$$\alpha hv = k(hv - Eg)^m \tag{2.13}$$

bağıntısı vardır. Buradaki Eg materyalin yasak enerji aralığı, k ise sabit bir katsayıdır. Direkt enerji aralıklı materyaller için m=1/2 ve indirekt aralıklı materyaller için m=3/2 dir [Baykul ve Balcıoğlu, 2000]. Çalışmamızda kullandığımız materyal direkt bant aralıklı olduğu için m=1/2 için bağıntıyı yeniden düzenlersek;

$$(\alpha hv)^2 = k(hv - Eg)$$
(2.10)

bağıntısını elde ederiz. Temel absorpsiyon spektrumundan absorpsiyon katsayısı olan  $\alpha$ 'nın, materyal üzerine gönderilen fotonların dalga boyu olan  $\lambda$ 'ya karşı grafiğinden faydalanılarak,  $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv'ye karşı grafiği elde edilir.  $(\alpha hv)^2$ 'nin hv'ye karşı değişim grafiğinde eğrinin lineer kısmının doğrultusunun hv eksenini  $(\alpha hv)^2=0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri Şekil 2.4'de görüldüğü gibi bize incelenen materyalin yasak enerji aralığını verir [Nag, 1980].



Şekil 2.4.  $(\alpha hv)^2$ 'nin hv'ye karşı değişimi

### 2.4. Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S Filmlerinin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

Spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen filmlerin oda sıcaklığında absorpsiyon spektrumları 200-1100 nm aralıklı Perkin Elmar UV/VIS Spektrometer Lambda 2S cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Bu spektrumlardan faydalanılarak farklı Cd konsantrasyonlarına karşı elde edilen altı adet film için yasak enerji aralığı optik metotla hesaplanmıştır.

Şekil 2.5.(a)'da CdS filminin oda sıcaklığında 449-549 nm dalga boyu aralığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 2.5.(b)'de ise  $(\alpha hv)^2$  –hv değişim grafiği verilmektedir. Şekil 2.5.(a)'da görüldüğü gibi absorbans da 479 nm dalga boyundan 509 nm dalga boyuna doğru keskin bir artış görülmektedir. Bu aralıkta temel absorbsiyon gerçekleşmektedir. Şekil 2.5.(b)'de verilen grafik yardımıyla CdS filminin yasak enerji aralığı 2.45 e V olarak bulunmuştur.

Şekil 2.6.(a)'da  $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$  filminin oda sıcaklığında 399-599 nm dalga boyu aralığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 2.6.(b)'de ise  $(\alpha hv)^2$  –hv değişim grafiği verilmektedir. Şekil 2.6.(a)'da görüldüğü gibi absorbans da 439 nm dalga boyundan 479 nm dalga boyuna doğru keskin bir artış görülmektedir. Bu aralıkta temel absorbsiyon gerçekleşmektedir. Şekil 2.6.(b)'de verilen grafik yardımıyla Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S filminin yasak enerji aralığı 2.61 e V olarak bulunmuştur.

Şekil 2.7.(a)'da  $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$  filminin oda sıcaklığında 299-599 nm dalga boyu aralığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 2.7.(b)'de ise  $(\alpha hv)^2$  –hv değişim grafiği verilmektedir. Şekil 2.7.(a)'da görüldüğü gibi absorbans da 329 nm dalga boyundan 449 nm dalga boyuna doğru keskin bir artış görülmektedir. Bu aralıkta temel absorbsiyon gerçekleşmektedir. Şekil 2.7.(b)'de verilen grafik yardımıyla  $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$  filminin yasak enerji aralığı 2.83 e V olarak bulunmuştur.

Şekil 2.8.(a)'da  $Cd_{0,4}Zn_{0,6}S$  filminin oda sıcaklığında 349-489 nm dalga boyu aralığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 2.8.(b)'de ise  $(\alpha hv)^2$  –hv değişim grafiği verilmektedir. Şekil 2.8.(a)'da görüldüğü gibi absorbans da 349 nm dalga boyundan 409 nm dalga boyuna doğru keskin bir artış görülmektedir. Bu aralıkta temel absorbsiyon gerçekleşmektedir. Şekil 2.8.(b)'de verilen grafik yardımıyla  $Cd_{0,4}Zn_{0,6}S$  filminin yasak enerji aralığı 3.07 e V olarak bulunmuştur.

Şekil 2.9.(a)'da  $Cd_{0,2}Zn_{0,8}S$  filminin oda sıcaklığında 359-499 nm dalga boyu aralığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 2.9.(b)'de ise  $(\alpha hv)^2$  –hv değişim grafiği verilmektedir. Şekil 2.9.(a)'da görüldüğü gibi absorbans da 359 nm dalga boyundan 399 nm dalga boyuna doğru keskin bir artış görülmektedir. Bu aralıkta temel absorbsiyon gerçekleşmektedir. Şekil 2.9. (b)'de verilen grafik yardımıyla  $Cd_{0,2}Zn_{0,8}S$ filminin yasak enerji aralığı 3.22 e V olarak bulunmuştur.

Şekil 2.10.(a)'da ZnS filminin oda sıcaklığında 298-438 nm dalga boyu aralığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 2.10.(b)'de ise  $(\alpha hv)^2$  –hv değişim grafiği verilmektedir. Şekil 2.10.(a)'da görüldüğü gibi absorbans da 298 nm dalga boyundan 358 nm dalga boyuna doğru keskin bir artış görülmektedir. Bu aralıkta temel absorbsiyon gerçekleşmektedir. Şekil 2.10.(b)'de verilen grafik yardımıyla ZnS filminin yasak enerji aralığı 3.75 e V olarak bulunmuştur.

Elde edilen absorpsiyon spektrumları sonucunda, x konsantrasyonuna bağlı olarak Zn elementinin filmlerdeki miktarı arttıkça yasak enerji aralığında sürekli artış olduğu görülmüştür. Elde edilen materyaller ve yasak enerji aralıkları Çizelge 2.1'de görülmektedir.



Dalgaboyu(nm)





**(b)** 

Şekil 2.5. CdS filminin (a)temel absorpsiyon spektrumu, (b)  $(\alpha h\nu)^2$ ~hv değişimi



**(a)** 



Şekil 2.6.  $Cd_{0,8}Zn_{0,2}S$  filminin (a)temel absorpsiyon spektrumu, (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi.







Şekil 2.7.  $Cd_{0,6}Zn_{0,4}S$  filminin (a)temel absorpsiyon spektrumu, (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi.



**(a)** 



Şekil 2.8.  $Cd_{0,4}Zn_{0,6}S$  filminin (a)temel absorpsiyon spektrumu, (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi.



**(b**)

Şekil 2.9.  $Cd_{0,2}Zn_{0,8}S$  filminin (a)temel absorpsiyon spektrumu, (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi.



**(b)** 

Şekil 2.10. ZnS filminin (a)temel absorpsiyon spektrumu, (b)  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi.

Materyal	Elde Edilen Vasak Enerii	Literatürdeki Yasak Enerji
	Aralığı (E <sub>g</sub> (e V))	Aralığı (E <sub>g</sub> (e V))
CdS	2,45	2,44
Cd <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> S	2,61	2,62
Cd <sub>0,6</sub> Zn <sub>0,4</sub> S	2,83	2,82
Cd <sub>0,4</sub> Zn <sub>0,2</sub> S	3,07	3,01
Cd <sub>0,2</sub> Zn <sub>0,8</sub> S	3,22	3,25
ZnS	3,75	3,50

**Çizelge 2.1.** Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S filmlerinin optik metotla elde edilen ve literatürdeki yasak enerji aralıkları[ Kumar et al., 1998].

 $Cd_{1-x}Zn_xS$  filmleri için, elde edilen çözelti içindeki Zn elementinin konsantrasyonuna karşılık yasak enerji aralıklarının değişim grafiği Şekil 2.11'de gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Çözelti içerisindeki Zn elementi konsantrasyonuna (x'e) karşı, Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S filmlerinin yasak enerji aralıklarının değişim grafiği.

# 3. X- IŞINLARI KIRINIM DESENLERİ

# 3.1. X- Işınlarının Özellikleri

X-ışınları 1895'de Alman fizikçi Roentgen tarafından keşfedilmiştir. Bu ışınlar adi ışıktan farklı olarak görünür bölgede bulunmazlar. Görünen ışıktan çok daha fazla nüfuz edicidir. İnsan vücudu, tahta, oldukça kalın metal parçaları ve diğer saydam olmayan cisimler içinden kolayca geçebilirler [Cullity, 1956].

X-ışınları, ışıkla tamamen aynı tabiatta fakat, çok daha kısa dalgaboylu elektromagnetik radyasyonlardır. Difraksiyonda kullanılan x-ışınlarının dalgaboyu 0,5-2,5 A° arasındadır. Oysaki görünen ışığın dalgaboyu 6000 A° mertebesindedir [Cullity,1956].

X-ışınları, yüksek hızdaki elektronların bir metal hedefe çarpması sonucu oluşur. X-ışınlarını elde etmek için x-ışını tüpü kullanılır. Şekil 3.1.'de x-ışın demetini elde etmek için basit bir deneysel düzenek görülmektedir [Omar,1975].



Şekil 3.1. X-ışınlarının elde edilmesine ait diyagram(x-ışını tüpü)

Şekil 3.1.'deki diyagrama göre, vakum tüpünün katodundan gelen elektronlar, tüpün bir ucundan diğer ucuna büyük bir voltaj uygulanarak hızlandırılır. Hızlandırılan yüksek kinetik enerjili elektronlar bu enerjiyle metalik hedefe çarparlar ve bu çarpışmada durdurulan veya yavaşlatılan elektronlar maksimum enerjili fotonları yani minumum dalgaboylu x-ışınlarını meydana getirirler. Hedefe çarpan elektronların kinetik enerjilerinin çoğu ısıya, %1'den daha azıda x- ışınlarına dönüşür. Hedefe çarpan ışınlar analiz edildiğinde bu ışınların farklı dalga boylarının bir karışımı olduğu görülür. Ayrıca ışık şiddetinin dalgaboyu ile değişiminin, tüpün voltajına bağlı olduğu gözlenmiştir [ Cullity, 1956].

#### 3.2. X- Işınları Kırınımı

Kırınım teknikleri, kristal yapılarının incelenmesinde kullanılır. Kristal üzerine düşürülen ışın demetinin kırınım örneği incelenerek, kristal yapısı belirlenmektedir. Kristal yapısı fotonlar, nötronlar ve elektronların kırınımı yoluyla incelenir [Kıttel, 1996].

5000 A°'a kadar optik dalga boylarında bir ışının kristal atomlarının her birinden saçılması sonucu bildiğimiz optik kırınım meydana gelir. Fakat görünür ışığın dalga boyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki aralıklara kıyasla oldukça büyük olduğundan, materyalin yüzeyini görünür ışıkla aydınlatarak yapı hakkında iyi bilgi edinilemez. Gelen ışının dalgaboyu örgü sabiti boyutlarında veya daha küçük ise, bu kez kırınım olayı çok farklı doğrultularda oluşabilir [Kıttel, 1996]. X ışınlarının dalga boyu, kristallerin örgü sabiti boyutunda olduğu için kristal yapılarının anlaşılmasında geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Bir kristaldeki kırınım olayının basit bir açıklaması, W.L.Bragg tarafından yapılmıştır. Kristal yapısının incelenmesinde Bragg yasasından yararlanılır. Gelen bir ışının kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan yansımasının bir düzlem aynadaki gibi olduğunu varsayarsak her tabaka ayna gibi, gelen ışının bir kısmını

yansıtacaktır [Kıttel, 1996]. Gelme açıları belli değerlere sahip olduğu zaman yansıma meydana gelir. Bu değerler, kristalin dalga boyu ve örgü sabitlerine bağlıdır. Gelen ışın demeti, bu düzlemlerden kısmen de olsa yansır ve yansıtılan ışınlar eş zamanlı olarak dedektörde toplanır ve bize kristal yapısı hakkında bilgi verir [Omar, 1975]. Şekil 3.2.'de x- ışınlarının kristal tarafından kırınımı görülmektedir.



Şekil 3.2. X ışınlarının kristal tarafından kırınımı

Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi, paralel örgü düzlemlerinin d aralıklarla sıralandığını varsayarsak, komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı 2dsin0 olur ve 0 gelen ışının düzlemle yaptığı açıdır. Yapıcı girişim olayı için, ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farklarının dalga boyunun tam katları olması gerekir. Buna göre yol farkı;

$$CB + BD = n\lambda \tag{3.1}$$

ile ifade edilir. Bağıntı düzenlenecek olursa;

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{3.2}$$

şeklinde ifade edilir. Bu bağıntı Bragg yasası olarak bilinir. Bağıntıda d, kristal düzlemleri arasındaki uzaklık,  $\lambda$  gelen ışığın dalgaboyu ve n, yansıtma mertebesidir. Bragg yansımasının gerçekleşebilmesi için  $\lambda$ <2d olması gereklidir. Görünen ışık kullanılmasının nedeni budur. Bir tek düzlemden yansımanın düzlem ayna gibi olmasına rağmen, ancak belirli  $\theta$  açılarında tüm paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar yapıcı bir girişim sonucu kuvvetli bir yansımaya yol açar. Her düzlem ideal bir yansıtıcı olsaydı sadece birinci düzlemden yansıma olur ve her dalga boyunda yansıma gerçekleşirdi [Kıttel, 1996].

Kristal yüzeyine gönderilen x-ışınlarının, kristal atomlarının oluşturduğu düzlemlerden yansıması sonucunda, yansıtılan ışınların dedektörde toplanmasıyla xışınlarının kırınım desenlerini elde ederiz. X-ışını kırınım desenlerindeki piklerin şiddeti ve yarı pik genişlikleri bize filmlerin kristalleşmesinin iyi yada kötü olduğu hakkında bilgi verir. Pikler, keskin ve şiddetli ise kristalleşmenin iyi, geniş ve şiddetleri düşük ise kristalleşmenin iyi olmadığı sonucuna varılır [Cullity, 1956].

 $2d\sin\theta = n\lambda$  Bragg kanunu gerçekleşince kırınım meydana gelir. Bu denklem, herhangi bir kristal için  $\lambda$  ve  $\theta$  üzerine bazı sınırlamalar getirir. Bragg kanununun gerçekleşmesi için deney devamınca ya  $\lambda$ 'yı ya da  $\theta$ 'yı sürekli olarak değiştirmek gerekir.  $\lambda$  ve  $\theta$ 'nın değiştirilme tarzına göre üç esas kırınım metodu vardır. Bunlar ;

	$\underline{\lambda}$	$\underline{\theta}$
Laue metodu	Değişken	Sabit
Döner kristal metodu	Sabit	Değişken
Toz metodu	Sabit	Değişken

şeklinde ifade edilebilir. Laue metodu ve Döner kristal metodu tek kristallerin incelenmesinde kullanılır. Toz metodunda ise polikristaller incelenir. [Cullity, 1956].

# 3.3. Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S FİLMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

Ortalama T= 261±6 °C taban sıcaklığında ve farklı Zn konsantrasyonlarında elde edilen Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S (0≤x≤1) filmlerinin x-ışını kırınım desenleri Rikagu X-ray Diffractrometer cihazında ve  $\lambda$ =1.5405 A° dalgaboylu CuK<sub>a</sub> ışını kullanılarak toz metodu ile 20°≤2θ≤55° aralığında incelenmiştir.

Şekil 3.3.'de CdS filminin x-ışını kırınım deseni verilmektedir. Bu kırınım deseninde farklı şiddet ve genişliklere sahip olan keskin pikler görülmektedir. Bu desende 20~26.44°'de gözlenen şiddetli CdS piki hariç, diğer pikler düşük şiddetlidir. CdS filminin tercihli yönelimi(texture), (002) yönündedir. Bu desen üzerindeki piklere göre CdS filminin hekzagonal yapıda oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca desen üzerinde düşük şiddette kübik CdS kırınım piki de gözlenmiştir.

Şekil 3.4.'de  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  filminin x-ışını kırınım deseni verilmektedir. Bu kırınım deseninden hareketle, x konsantrasyonunda çözeltilerin hazırlanma basamağında meydana gelen bir takım sapmaların meydana geldiği görülmüş ve buna bağlı olarak farklı şiddet ve genişliklere sahip  $Cd_{0.723}Zn_{0.277}S$ 'e ait pikler meydana gelmiştir. Bu kırınım deseninde  $2\theta \sim 25.44^{\circ}$ 'de gözlenen şiddetli  $Cd_{0.723}Zn_{0.277}S$  filminin tercihli yönelimi (100) yönündedir. Bu desen üzerindeki piklere göre  $Cd_{0.723}Zn_{0.277}S$  filminin hekzagonal yapıda oluştuğu belirlenmiştir.

Şekil 3.5.'de  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$  filminin x-ışını kırınım deseni verilmektedir. Bu kırınım deseninde farklı şiddet ve genişliklere sahip olan keskin pikler görülmektedir. Kırınım deseninden hareketle, x konsantrasyonunda çözeltilerin hazırlanma basamağında meydana gelen bir takım sapmaların meydana geldiği görülmüş ve buna bağlı olarak farklı şiddet ve genişliklere sahip  $Cd_{0.805}Zn_{0.195}S$  pikleri meydana gelmiştir. 20~26.96°'de gözlenen  $Cd_{0.805}Zn_{0.195}S$  filminin tercihli yönelimi (002) yönündedir. Bu desen üzerindeki piklere göre  $Cd_{0.805}Zn_{0.195}S$  filminin hekzagonal yapıda oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 3.3. Ortalama 261±6 °C'de elde edilen CdS filminin x-ışını kırınım deseni



Şekil 3.4. Ortalama 261± 6°C taban sıcaklığında elde edilen Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S filminin x- ışını kırınım deseni



Şekil 3.5. Ortalama 261±6 °C'de elde edilen Cd<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>S filminin x-ışını kırınım deseni

# 4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Geçmişten günümüze kadar çeşitli elektronik ve opto-elektronik cihazların temelini teşkil eden, yarıiletken malzemeler sürekli araştırma konusu olmuş ve buna paralel olarak bu cihazlarda kullanılmak üzere farklı üretim teknikleriyle yarıiletken ince filmler elde edilmiştir. Bu çalışmada üretilen  $Cd_{1-x}Zn_xS$  ince filmleri de bunlara bir örnek teşkil etmektedir.

 $Cd_{1-x}Zn_xS$  ince filmleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından bileşenlerinin ayarlanabilir olması nedeniyle, hem güneş pillerindeki enerji iletimi için, hem de UV spektral bölgede opto-elektronik uygulamalar için uygun kullanım alanı bulmaktadır.

Bu çalışmada,  $Cd_{1-x}Zn_xS$  ince filmlerini,  $261 \pm {}^{\circ}C$  taban sıcaklığında Spray Pyrolysis metodu tarafından cam tabanlar üzerinde oluşturulmuştur. Bileşikteki x, materyal içindeki Zn konsantrasyonunu göstermek üzere, x'in 0 ile 1 arasında değişen değerleriyle birlikte materyal içindeki Zn ve Cd oranlarında da değişim meydana gelmiştir. Elde edilen bu filmlerin absorbsiyon spektrumundan hareketle ve optik metot aracılığıyla filmlerin yasak enerji aralıkları elde edilmiştir. Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S ince filmlerinin yasak enerji aralıklarını x=0'a karşılık gelen CdS ince filmi için 2.45 e V ve x=1'e karşılık gelen ZnS ince filmi için 3.75 e V olarak belirlenmiştir. Bu sonuçtan hareketle Zn elementinin yapıya katılmasıyla yasak enerji aralığında artış olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca filmlerin yasak enerji aralıkları için bulunan bu değerlerin, literatürlerde bulunan değerlerle hemen hemen uyum içinde olduğu görülmüştür.

 $Cd_{1-x}Zn_xS$  ince filmlerinin kristal yapılarını belirlemek amacıyla x-ışını kırınım tekniği kullanılmıştır. Bu teknik aracılığıyla, filmlerin genel olarak hekzagonal yapıda oluştuğu, bunun yanı sıra CdS filmi için düşük şiddetli kübik yapının da meydana geldiği ve filmlerin polikristal yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Bu kırınım desenlerinden hareketle, elde edilen filmlerden  $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$  filmi için x konsantrasyonunda çözeltilerin hazırlanma basamağında meydana gelen bir takım sapmaların meydana geldiği görülmüş ve buna bağlı olarak farklı şiddet ve genişliklere

sahip  $Cd_{0.723}Zn_{0.277}S$ 'e ait pikler,  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$  filmi için de yine farklı şiddet ve genişliklere sahip  $Cd_{0.805}Zn_{0.195}S$  piklerinin meydana geldiği gözlenmiştir.

### KAYNAKLAR DİZİNİ

- Afıfy, H.H., Nasser, S.A., Demian, S.E., 1991, Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Journal of Material Science : Material in Electronics, 2, 152-156.
- Afifi, H.H., Mahmoud, S.A., Ashour, A., 1995, Structural study of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 263, 248-251.
- Basak, R.L., Chaudhuri S., Pal, A.K, 1988, Photovoltaic properties of CdS/ InP solar cells, Journal of Materials Science Letters, 7, 1048-1049.
- Baykul, M.C., Balcıoğlu, A., 2000, AFM and SEM studies of CdS thin films produced by an ultrasonic spray pyrolysis method, Microelectronic Engineering , 51-52, 703-713.
- Brown, J.B., Bates, W.C., 1990, Similarities In the chemical mechanisms of CuInSe<sub>2</sub> and CdS thin film formation by chemical spray pyrolysis, Thin Solid Films, 188, 301-305.
- Castro-Rodriguez, R., Oliva, A.I., Sosa, V., Caballero-Briones, F., Pena, J.L., 2004, Effect of indium tin oxide substrate roughness on the morphology, structural and optical properties of CdS thin films, Applied Surface Science, 161, 340-346.
- Cha, D., Kim, S., Huang, N.K., 2004, Study on electrical properties of CdS films prepared by chemical pyrolysis deposition, Materials Science and Engineering B, 106, 63-68.

# KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAM)

- Chamberlin, R.R. and Skarman, J.S., Many sulphides and selenides, J. Electrochem, Soc. 113,83.
- Cullity, B.D., X-Işınları Difraksiyonu, 1966, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası.
- Duchemin, S., Bougnot, J., Kaka, M., 1986, Crystalographic and morpholojical characterization of sprayed Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>S thin films, Thin Solid Films, 136, 289-298.
- Fox, M., Optical Properties of Solid, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Pres Inc., New York, 2001.
- Jayachandran, M., Chokalingam, M.J., Venkatesan, V.K., 1989, Electrodeposition and material characterization of CdS thin films on titanium, aluminium and SnO<sub>2</sub>, Journal of Materials Science Letters, 8, 563-565
- Kanata, T., Takakura, H., Mizuhara, H., Hamakawa, Y., 1988, Graphoepitaxial growth of ZnS on a textured natural crystalline surface foreign substrate, Journal Applied Physics, 64-7.
- Karar, N., Singh, F., Mehta, B.R., 2004, Structure and photoluminescence studies on ZnS:Mn nanoparticles, Journal of Applied Physics, 95,2.

Kittel, C: Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc., USA (1996).

Kumar, P., Misra, A., Kumar, D., Dhama, N., Sharma, T.P., Dixit, P.N., 2004, Structural and optical properties of vacuum evaporated, Optical Materials, 27, 261

# KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- Kumar, P., Singh, V., Sachin, K., Sharma, T.P., 1998, Structural and optical proporties of sintered Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S thin films, Optical Mateirals 11, 29-34
- Kuroyagani, A., 1994, Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S thin films grown by ion-beam deposition, Thin Solid Films, 249.91-94.
- Mott, N., Davis, E., 1971, Electronic Processes in non-cristalline materials, Clarendon Pres, London, 438p.
- Nag, B.R., 1980, Electrontransport In Compound Semiconductors, Springer Verlag Berlin Heildelberg, New York.
- Omar, M.A. Elemantary Solid State Physics: Principles and Applications, Addison-Wesley Publishing Company, USA (1975).
- Pankove, J.I. Optical Processes in Semiconductors, Solid State Physical Electronics Series, Princeton Pres, N.J. 1971.
- Patel, N.G., Fischer, A.G., 1988, Conducting luminescent ZnS films formed by plasma- assited metel organic chemical vapour deposition, Thin Solid Films, 162, 263-271.
- Pence, S., Bates, C.W., Varner, L., 1 995, Morphological features in films of CdS prepared by chemical spray pyrolysis, Materials Letters, 23, 195-201.
- Ramaiah, K.S., Sundara Raja, V., Sharon, M., 1 998, Optical and structural investigation on spray deposited CdS films, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 9, 261-265.

# KAYNAKLAR DİZİNİ(DEVAM)

- Ramaiah, K.S., Raja, V.S., Sharon, M., 1998, Optical structural investigations on spray deposited CdS, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 9, 261-265.
- Ratnalingam, R., Chong, C.S., Chong, H.Y., Basha, M.J., 1986, Photocurrent and decay time studies of solution sprayed Cd<sub>0,8</sub>Zn<sub>0,2</sub>S films liquid nitrogen to room temperature, Thin Solid Films, 144, 159-164.
- Samantilleke, A.P., Boyle, M.H., Young, J., Dharmadasa, I.M., 1998, Materials Science of Materials Electronics, 9, 231.
- Singh, J., 2003, Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures, Cambridge University Press, USA.
- Streatman, B.G., 1980, Solid State Electronic Devices, Second Edition Prentice-Hall, Inc., 07632.
- Shchurov, A.F., Gavrishchuk, E.M., Ikonnikov, V.B., Yashina, E.V., Sysoev, A.N., Shevarenko, D.N., Effect of Isostatic Pressing on the Elastic and Optical Properties of Polycristalline CVD ZnS, İnorganic Materials, 40,4, 2004, 336-339.
- Su, F.H., Fang, Z.L., Ma, B.S., Ding, K., Li, G.H., 2004, Temperature and pressure behavior of the emission bands from Mn-. Cu-. And Eu- doped ZnS nanocrystais, Journal of Applied Physics, 95,7.
- Sze, S.M., 1981, Physics of Semiconductor Devices, John Viley & Sons Inc., USA, 868p.

Xu, X., CesaranoIII, J., Burch, E., Lopez, G.P., 1997, Thin Solid Films, 305-95.Varitimos, T.E., Tustison, R.W., 1987, Ion Beam Sputtering of ZnS Thin Films, Thin Solid Films, 151, 27-33