SILAR YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN Cu_xs ve Cu_xse_y İnce FİLMLERİN ARAYÜZEY TABAKALI SANDVİÇ YAPILARDA KULLANILMASI VE KARAKTERİSTİK PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

Aykut ASTAM

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM 2010 Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

SILAR YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN Cu_xS VE Cu_xSe_y İNCE FİLMLERİN ARAYÜZEY TABAKALI SANDVİÇ YAPILARDA KULLANILMASI VE KARAKTERİSTİK PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

Aykut ASTAM

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM 2010

Her Hakkı Saklıdır



T.C. ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

SILAR Yöntemiyle Büyütülen CuxS ve CuxSey İnce Filmlerin Arayüzey Tabakalı Sandviç Yapılarda Kullanılması ve Karakteristik Parametrelerinin İncelenmesi

Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM danışmanlığında, Aykut ASTAM tarafından hazırlanan bu çalışma 03/01/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Fizik Anabilim Dalı'nda doktora tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (... / ...) ile kabul edilmiştir.

İmza

Başkan	: Prof. Dr. Ümit DEMİR
Üye	: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM
Üye	· Prof. Dr. Enise AYYILDIZ
Üye	: Prof. Dr. Aytunç ATEŞ
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

: Unit dennin : Marine İmza Eursynthe Sytundh Kneler İmza İmza İmza

(imza) Yukarıdaki sonucu onaylıyorum Enstitü Müdürü Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Bu çalışma Tübitak 1001 projeleri kapsamında desteklenmiştir. Proje No: 107T097, 108T500

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

SILAR YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN Cu_xS VE Cu_xSe_y İNCE FİLMLERİN ARAYÜZEY TABAKALI SANDVİÇ YAPILARDA KULLANILMASI VE KARAKTERİSTİK PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

Aykut ASTAM

Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

Bu calısmada, cam, seramik ve n-tipi Si tek kristali üzerine bakır sülfür ve bakır selen ince filmleri SILAR yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında büyütüldü. Cam üzerine büyütülen filmlerin yapısal ve optik özellikleri ve bu özellikler üzerine tavlamanın etkisi XRD ve optik soğurma ölçümleri kullanılarak incelendi. Optik soğurma ölçümlerinden tavlamayla birlikte bakır sülfür ince filmlerin yasak enerji aralığının 2,14 eV değerinden 2,06 eV değerine; bakır selen ince filmlerin yasak enerji aralığının ise 2,75 eV değerinden 1,96 eV değerine azaldığı belirlendi. Bu durum kristal yapıdaki iyileşme, tanecik büyüklüğündeki değişim ve tavlamayla ortaya çıkan sülfür (selenyum) kaybına bağlandı. XRD desenlerinden filmlerin polikristal yapıda olduğu ve artan tavlama sıcaklığıyla beraber bakır bakımından zengin olan fazlara dönüşümün meydana geldiği görüldü. Seramik üzerine büyütülen filmler elektriksel açıdan incelendi ve her iki filmin de $10^{-2} \Omega$ -cm mertebesinde bir özdirence ve p-tipi elektriksel iletkenlige sahip olduğu belirlendi. Ayrıca önceden mat yüzeyine omik kontak yapılan n-tipi Si tek kristalinin parlak yüzeyine büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmleri yardımıyla Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb arayüzey tabakalı sandviç yapılar elde edildi. Bu yapıların idealite faktörü, engel yüksekliği ve seri direnç gibi bazı karakteristik parametreleri (akım-voltaj) *I-V* ve (kapasite-voltaj) *C-V* ölçümleri yardımıyla hesaplandı. Diyotların sergilemiş olduğu ideal olmayan I-V karakteristiği ve idealite faktörünün büyük çıkması uygulanan voltajın bir kısmının arayüzey tabakası ve seri direnç boyunca düşmesine dolayısıyla engel yüksekliğinin voltaja bağımlılığına atfedildi.

2010, 129 Sayfa

Anahtar Kelimeler: SILAR, SEM, XRD, Sandviç Yapılar

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

UTILIZATION OF Cu_xS AND Cu_xSe_y THIN FILMS GROWN BY SILAR METHOD IN FABRICATION OF SANDWICH STRUCTURES WITH INTERFACE LAYER AND INVESTIGATION OF THESE THIN FILMS IN TERMS OF CHARACTHERISTICS PARAMETERS

Aykut ASTAM

Atatürk University Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

In this work, copper sulfide and copper selenide thin films were grown on glass, ceramics and n-type Si single crystal substrates by SILAR method at room temperature. Structural and optical properties of the films, deposited on glass substrates, and annealing effect on these properties were investigated by using XRD and optical absorption measurements. From the optical absorption measurements, the band gap energies of copper sulfide and copper selenide thin films were found to decrease from 2.14 eV to 2.06 eV and from 2.75 eV to 1.96 eV with annealing, respectively. This state is attributed to the improvement in crystal structure, variation in particle size and sulfide (selenium) loss due to annealing. From the XRD observations, the thin films were found to be in polycrystalline structure and also transformation into copper reach phases were seen by the increase in annealing temperature. The thin films grown onto ceramics were investigated in terms of electrical properties and it was observed that both of the films have resistivity in the order of 10^{-2} Ω -cm and p-type electrical conductivity. Also, the Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb and Cu/Cu_xSe_v/n-Si/Au-Sb sandwich structures with interfacial layer were obtained using the copper sulfide and copper selenide thin films which are grown on to the bright surface of n-type Si single crystal for which an ohmic contact has been applied to its mat surface. The characteristics parameters of these structures such as ideality factor, barrier height and series resistance were calculated from the (currentvoltage) I-V and (capacity-voltage) C-V measurements. The non-ideal I-V behavior of the diodes and the large value of the ideality factor were attributed to the decrease in applied voltage through the interface layer and series resistance, thus dependence of barrier height to the applied voltage.

2010, 129 Pages

Keywords: SILAR, SEM, XRD, Sandwich Structures

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır. Çalışmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Başta Sayın Prof. Dr. Aytunç ATEŞ, Sayın Prof. Dr. Mustafa SAĞLAM, Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR ve Sayın Doç. Dr. Şakir AYDOĞAN olmak üzere görüş, öneri ve bilgilerini esirgemeyen kıymetli hocalarıma, tezimin hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI, Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM, Sayın Arş. Gör. Murat KURUDİREK ve Sayın Betül GÜZELDİR'e teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesine imkân sağlayan başta bölüm başkanı Sayın Prof. Dr. Abdülmecit TÜRÜT olmak üzere Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünün değerli öğretim üyelerine ve Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün değerli yöneticilerine teşekkürlerimi sunarım.

107T097 ve 108T500 numaralı projelerle desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a da ayrıca teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca göstermiş oldukları sabır ve destekten dolayı çok değerli eşime ve aileme teşekkür ederim.

Aykut ASTAM Kasım 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	11
2.1. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi	11
2.2. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri	12
2.2.1. Doğrudan bant geçişleri	12
2.2.2. Dolaylı bant geçişleri	13
2.3. Yarıiletkenlerde Soğurma (Absorpsiyon) Olayları	14
2.3.1. Temel soğurma olayı	14
2.3.2. Serbest yük taşıyıcılarının soğurması	15
2.3.3 Katkı atomlarının soğurması	16
2.4. İnce Filmler	17
2.4.1. İnce film büyütme işlemi	17
2.5. Metal/Yarıiletken Kontaklar	21
2.5.1. Doğrultucu (Schottky) kontaklar	22
2.5.2. Omik kontaklar	24
2.6. Metal (Omik)/n-tipi Yarıiletken/ Metal (Doğrultucu) Yapısı	27
2.7. Schottky Diyotlarda Akım İletimi	27

2.8. Cheung Fonksiyonları Yardımıyla Schottky Diyot Karakteristiklerinin	
Tayin Edilmesi	33
2.9. Metal/Yariiletken Schottky Diyotlarda Schottky Kapasitesi	35
2.10. Potansiyel Değişim Modeli ve Homojen Olmayan Engel Yüksekliği	39
2.11. Schottky Diyotların İdeal Durumdan Sapma Nedenleri	43
2.11.1. İmaj-kuvvet (Schottky) etkisi	43
2.11.2. Tünelleme etkisi	46
2.11.3. Seri Direnç etkisi	46
2.11.4. Kenar etkileri	47
3. MATERYAL ve YÖNTEM	49
3.1. Giriş	49
3.2. SILAR (Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu) Yöntemi	49
3.2.1. SILAR metodunda filmin büyümesine etki eden parametreler	54
3.2.1.a. Çözeltilerin konsantrasyonu	55
3.2.1.b. Çözeltilerin pH değeri	55
3.2.1.c. Taban sıcaklığı	56
3.2.1.d. SILAR tur sayısı	56
3.3. Altlıkların Hazırlanması	57
3.4. Omik Kontakların Yapılması	58
3.5. Çözeltilerin Hazırlanması	58
3.6. Bakır Sülfür İnce Filmlerin Büyütülmesi	59
3.7. Bakır Selen İnce Filmlerin Büyütülmesi	61
3.8. Film Kalınlıklarının Belirlenmesi	63
3.9. Doğrultucu Kontakların Yapılması	63
3.10. Soğurma Yöntemiyle Filmlerin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi	64
3.11. X-ışınları Difraksiyonu	65

3.12. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	71
3.13. Yarıiletken Malzemelerin Özdirencinin Ölçülmesi	76
3.14. Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Ölçülmesi	80
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	83
4.1. Giriş	83
4.2. Bakır Sülfür ve Bakır Selen İnce Filmlerin Soğurma Grafikleri	83
4.3. Bakır Sülfür ve Bakır Selen İnce Filmlerin X-ışını Difraksiyon Desenleri	91
4.4. Bakır Sülfür ve Bakır Selen İnce Filmlerin SEM Görüntüleri	99
4.5. Bakır Sülfür ve Bakır Selen İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri	101
4.6. Cu/Cu _x S/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu _x Se _y /n-Si/Au-Sb Yapıların Akım-Voltaj	
Ölçümleri ve Cheung Fonksiyonlarının Kullanılması	102
4.7. Cu/Cu _x S/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu _x Se _y /n-Si/Au-Sb Yapıların Kapasite-Gerilim	
Ölçümleri	. 107
4.8. Cu/Cu _x S/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu _x Se _y /n-Si/Au-Sb Yapıların Arayüzey Hal	
Yoğunluğunun Belirlenmesi	113
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	116
KAYNAKLAR	125
ÖZGEÇMİŞ	130

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

А	Diyotun Etkin Alanı
A*	Richardson Sabiti
Å	Angstrom
$C_{n,p}$	Elektronların ve Hollerin Kristalde Bozulma Sabitleri
cm	Santimetre
C-V	Kapasite-Voltaj
d	Kristal Düzlemler Arası Mesafe
D	Tane Boyutu
D_n	Elektron Difüzyon Sabiti
E_F	Fermi Enerjisi
Eg	Yasak Enerji Aralığı
E _C	İletkenlik Bant Enerjisi
Ev	Valans Bant Enerjisi
Ea	Akseptör Enerji Seviyesi
E _d	Donor Enerji Seviyesi
E _H	Hidrojen Atomunun İyonlaşma Enerjisi
$E_{c}^{'}$	Metal içindeki Termoiyonik Emisyon İçin Gerekli Minimum
	Enerji
E _{ss}	Arayüzey Hallerinin Enerjisi
eV	Elektron Volt
$f_{\rm F}({\rm E})$	Fermi-Dirac Dağılım Fonksiyonu
$g_c(E)$	İletim Bandındaki Elektron Durum Yoğunluğu
h	Planck Sabiti
h <i>v</i>	Fotonun Enerjisi
$\mathrm{h} \nu_{\mathrm{fn}}$	Fononun Enerjisi
ħk _e	Elektronun Kristaldeki Momentumu
$\hbar k_h$	Hollerin Kristaldeki Momentumu
I-V	Akım-Voltaj
I ₀	Doyum Akımı

J	Akım Yoğunluğu
$J_{m \to s}$	Metalden Yarıiletkene Doğru Akan Akım Yoğunluğu
$J_{s \to m}$	Yarıiletkenden Metale Doğru Akan Akım Yoğunluğu
J_{sT}	Ters-Doyum Akım Yoğunluğu
k	Boltzmann Sabiti
kq	Fotonun Dalga Vektörü
М	Molarite
m _e	Elektronun Kütlesi
m _h	Holün Kütlesi
m [•] _e	Elektronun Etkin Kütlesi
m [•] _h	Holün Etkin Kütlesi
М	Molarite
N _C	İletkenlik Bandındaki Elektronların Etkin Durum Yoğunluğu
N_V	Valans Bandındaki Hollerin Etkin Durum Yoğunluğu
N _d	Donor Konsantrasyonu
Na	Akseptör Konsantrasyonu
N _{ss}	Yarıiletkenle Dengede Olan Arayüzey Hal Yoğunluğu
n	İdealite Faktörü
n _i	Asal Elektron Konsantrasyonu
nm	Nanometre
ρ	Özdirenç
R _H	Hall Sabiti
R _s	Seri Direnç
Т	Mutlak Sıcaklık
$ au_{ m r}$	Elektronların Deplasyon Bölgeyi Geçmesi İçin Gerekli Zaman
V_{dif}	Difüzyon Potansiyeli
W	Deplasyon Bölgesinin Genişliği
$\mu_{n,p}$	Elektron ve Holün Mobilitesi
β	Kristal Düzlemin Yarı Pik Genişliği
δ	Arayüzey Tabakasının Kalınlığı

Φ_{b}	Schottky Engel Yüksekliği
$\overline{\Phi}_b$	Ortalama Engel Yüksekliği
$\Phi_{\rm m}$	Metalin İş Fonksiyonu
$\Phi_{\rm s}$	Yarıiletkenin İş Fonksiyonu
$\Phi_{\rm e}$	Etkin Engel Yüksekliği
χs	Yarıiletkenin Elektron İlgisi
Es	Yarıiletkenin Dielektrik Sabiti
£	Bağıl Dielektrik Sabiti
	Arayüzey Tabakasının Dielektrik Sabiti
${\mathcal E}_i$	Standart Sapma
$\sigma_{\scriptscriptstyle s}$	-

KISALTMALAR

BSE	Geri Saçılan Elektron Görüntüsü
EDAX	Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi
FE	Alan Emisyonu
MOCVD	Metal Organik Kimyasal Buhar Çökeltmesi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	Sıralı İyonik Tabaka Adsorption ve Reaksiyonu
TE	Termoiyonik Emisyon
TEMK	Termal Elektromotor Kuvveti
TFE	Termoiyonik Alan Emisyonu
XRD	X-ışını Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan, (b) dolaylı bant geçişleri	13
Şekil 2.2. Yarıiletkenlerde temel soğurma olayı	15
Şekil 2.3. Serbest yük taşıyıcılarının soğurması	16
Şekil 2.4. Temel büyütme işlemleri	20
Şekil 2.5. Kontaktan önce metal ve n-tipi yarıiletkene ait enerji bant diyagramları	23
Şekil 2.6. Kontaktan sonra termal denge durumunda oluşan enerji-bant diyagramı	24
Şekil 2.7. $\Phi_m < \Phi_s$ durumu için metal-/n tipi yarıiletken omik kontağa ait enerji bant diyagramı	26
Şekil 2.8. n^+n M yarıiletken yapının termal dengede enerji-band diyagramı	27
Şekil 2.9. Düz beslem altındaki metal/yarıiletken kontakta taşıyıcı geçişleri ve akımlar	28
Şekil 2.10. Metal/p-tipi yarıiletken yapılarda doğrultucu kontağın; a) Potansiyel dağılımı, b) Yük dağılımı	35
Şekil 2.11. Homojen engel yüksekliğine sahip olmayan bir Schottky kontağın iki boyutlu bant diyagram	40
Şekil 2.12. Bir metal-yarıiletken doğrultucu kontak için örnek bir potansiyel engelinin bilgisayar simülasyonu ile elde edilen üç boyutlu yanal homojensizliğinin görünümü	41
 Şekil 2.13. (a) Metal/dielektrik ara yüzeyinde imaj yükü ve elektrik alan çizgileri, (b) Elektrik alan sıfır iken potansiyel engelindeki bükülme, (c) Sabit bir 	45
elektrik alanda imaj kuvvetinden dolayi potansiyel engelindeki bukulme	45
Şekil 2.14. Metal/yarııletken kontakta seri direncin etkisi	47
Şekil 2.15. Metal/yarıiletken kontaklarda kenar etkisi	48
Şekil 3.1. SILAR yönteminin sistematik diyagramı	53

Şekil 3.2. Bakır sülfür ince filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesinin şematik gösterimi	60
Şekil 3.3. Bakır selen ince filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesinin şematik gösterimi	62
Şekil 3.4. Cu/Cu _x S/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu _x Se _y /n-Si/Au-Sb yapıların şematik	
gösterimi	64
Şekil 3.5. $(\alpha hv)^n$ 'nin hv 'ye göre değişimi.	65
Şekil 3.6. Tipik bir XRD deneyinin temel özellikleri	67
Şekil 3.7. Bir SEM cihazının şematik gösterimi	74
Şekil 3.8. İki problu yöntemle özdirenç ölçme devresi	76
Şekil 3.9. Dört prob yöntemiyle özdirenç ölçme devresi	78
Şekil 3.10. Wan der Pauw yöntemiyle özdirenç ölçümünde kontakların yerleştirilmesi	79
Şekil 3.11. Yarıiletkenlerde (a) sıcaklığın ve (b) elektron konsantrasyonunun dağılımı	81
Şekil 3.12. Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi	82
Şekil 4.1. Tavlanmamış bakır sülfür ince filmlerin soğurma grafiği	84
Şekil 4.2. 100°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin soğurma grafiği	84
Şekil 4.3. 200°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin soğurma grafiği	85
Şekil 4.4. 300°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin soğurma grafiği	85
Şekil 4.5. 400°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin soğurma grafiği	86
Şekil 4.6. Bakır sülfür ince filmlerin yasak enerji aralığının tavlamayla değişimi	86
Şekil 4.7. Tavlanmamış bakır selen ince filmlerin soğurma grafiği	87
Şekil 4.8. 100°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin soğurma grafiği	88
Şekil 4.9. 200°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin soğurma grafiği	88
Şekil 4.10. 300°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin soğurma grafiği	89

Şekil 4.11. 400°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin soğurma grafiği	89
Şekil 4.12. Bakır selen ince filmlerin yasak enerji aralığının tavlamayla değişimi	90
Şekil 4.13. Tavlanmamış bakır sülfür ince filmlerin XRD deseni	92
Şekil 4.14. 100°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin XRD deseni	92
Şekil 4.15. 200°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin XRD deseni	93
Şekil 4.16. 300°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin XRD deseni	93
Şekil 4.17. 400°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin XRD deseni	94
Şekil 4.18. Tavlanmamış bakır selen ince filmlerin XRD deseni	94
Şekil 4.19. 100°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin XRD deseni	95
Şekil 4.20. 200°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin XRD deseni	95
Şekil 4.21. 300°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin XRD deseni	96
Şekil 4.22. 400°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin XRD deseni	96
Şekil 4.23. Cam üzerine büyütülen bakır sülfür ince filmlerin SEM görüntüsü	99
Şekil 4.24. n-Si üzerine büyütülen bakır sülfür ince filmlerin SEM görüntüsü	100
Şekil 4.25. Cam üzerine büyütülen bakır sülfür ince filmlerin SEM görüntüsü	100
Şekil 4.26. n-Si üzerine büyütülen bakır sülfür ince filmlerin SEM görüntüsü	101
Şekil 4.27. Cu/Cu _x S/n-Si/Au-Sb yapının akım-gerilim karakteristiği	104
Şekil 4.28. Cu/Cu _x Se _y /n-Si/Au-Sb yapının akım-gerilim karakteristiği	105
Şekil 4.29. Cu/Cu _x S/n-Si/Au-Sb yapının <i>dV/d(lnI)-I</i> ve <i>H(I)-I</i> eğrileri	106
Şekil 4.30. Cu/Cu _x Se _y /n-Si/Au-Sb yapının <i>dV/d(lnI)-I</i> ve <i>H(I)-I</i> eğrileri	106
Şekil 4.31. Cu/Cu _x S/n-Si/Au-Sb yapının kapasite-voltaj karakteristiği	110
Şekil 4.32. Cu/Cu _x S/n-Si/Au-Sb yapının C ⁻² -V grafiği	111
Şekil 4.33. Cu/Cu _x Se _y /n-Si/Au-Sb yapının kapasite-voltaj karakteristiği	111
Şekil 4.34. Cu/Cu _x Se _y /n-Si/Au-Sb yapının C ⁻² -V grafiği	112
Şekil 4.35. Cu/Cu _x S/n-Si/Au-Sb yapının arayüzey hal yoğunluğunun arayüzey	
hal enerjisine karşı değişimi	114

Şekil 4.36. Cu/Cu _x Se _y /n-Si/Au-Sb yapının arayüzey hal yoğunluğunun arayüzey	
hal enerjisine karşı değişimi	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Bakır sülfür ince filmlerinin büyümesi için kullanılan parametreler	59
Çizelge 3.2. Bakır selen ince filmlerinin büyümesi için kullanılan parametreler	61
Çizelge 4.1. Bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin yasak enerji aralıklarının	01
Çizelge 4.2. Bakır sülfür ince filmlerin X-ışını kırınım verileri	91
Çizelge 4.3. Bakır selen ince filmlerin X-ışını kırınım verileri	98
Çizelge 4.4. Bakır sülfür ve bakır selen ince filmler için hesaplanan tanecik büyüklüğü değerleri	98
Çizelge 4.5. Cu/Cu _x S/nSi/Au-Sb yapıların hesaplanan bazı karakteristik parametreleri	107
Çizelge 4.6. Cu/Cu _x Se _y /nSi/Au-Sb yapıların hesaplanan bazı karakteristik parametreleri	107
Çizelge 4.7. Cu/Cu _x S/n-Si/Au-Sb yapının C-V ölçümleri yardımıyla hesaplanan bazı karakteristik parametreleri	112
Çizelge 4.8. Cu/Cu _x Se _y /n-Si/Au-Sb yapının C-V ölçümleri yardımıyla hesaplanan bazı karakteristik parametreleri	113

1. GİRİŞ

Yarıiletken teknolojisinde elektronik devre elemanlarının ve bunların yapıtaşı olan yarıiletken malzemelerin özelliklerinin araştırılması büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, yarıiletken malzemelerin farklı yöntemler kullanılarak büyütülmesi ve karakteristiklerinin belirlenmesi için birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar neticesinde elde edilen bilgiler, yeni devre elemanlarının yapılmasında, bunun yanı sıra mevcut devre elemanlarının geliştirilmesinde kullanılır.

Yarıiletken karakteristiğe sahip metal-kalojen ince filmler birçok elektronik ve optoelektronik devrelerde, özellikle düşük maliyetli ve yüksek verime sahip heteroeklem güneş hücrelerinde kullanılmalarından dolayı ilgi çekmekte ve bu bileşik yarıiletken ince filmlerin büyütülmesi ve karakterizasyonu ile alakalı olarak yapılan çalışmalar artarak devam etmektedir.

Bakır sülfür, oda sıcaklığında iki stokiometrik; Cu₂S (covellite) ve CuS (chalcocite) ve üç stokiometrik olmayan; Cu_{1,75}S (anilite), Cu_{1,8}S (digenite), Cu_{1,96}S (djurleite) toplam beş kararlı faza sahip I-VI gurubu bir metal-kalojen bileşiktir. Bu kararlı fazların yanı sıra bakır ve sülfür çok sayıda karışık faz da oluşturabilir. Sahip olduğu optik ve elektriksel özelliklerden dolayı bakır sülfür (Cu_xS) ince filmler birçok fotovoltaik ve fototermal uygulamalarda kullanılırlar. Bakır sülfür ince filmler ilk olarak CdS/Cu_xS heteroeklem güneş hücrelerinin bulunmasıyla ilgi çekmiştir. Daha sonra Cu_xS ince filmler mimari uygulamalar ve otomobil camları için güneş kontrol kaplamaları, saydam ve iletken kaplamalar, elastik ince film Cu sensör elektrotlarda, son zamanlarda ise aseton, etanol ve özellikle amonyak gibi NH_n içeren maddeler için oda sıcaklığı katıhal gaz sensörlerinde kullanılmaktadırlar (Rastogi *et al.* 1985; Sartale *et al.* 2000; Galdikas *et al.* 2000; Johansson *et al.* 2002).

Cu_xS ince filmlerin elektriksel iletkenliği ve yasak enerji aralığı filmin bileşimine, bir başka deyişle x değerine bağlı olarak değişim gösterir. Genel bir kural olarak filmin

özdirencinin filmdeki bakır miktarının artmasına bağlı olarak artacağı söylenebilir. Yapılan çalışmalarda sıvı faz yöntemler kullanılarak elde edilen Cu_xS ince filmlerin özdirenç değerlerinin $1x10^{-4}$ Ω-cm $-1x10^4$ Ω-cm; gaz fazı yöntemler kullanılarak elde edilen filmlerin özdirenç değerlerinin ise $1x10^{-4}$ Ω-cm $-1x10^2$ Ω-cm aralığında olduğu belirlenmiştir (Johansson *et al.* 2002). Literatürde yer alan çalışmalarda Cu_xS ince filmler kimyasal banyo çökeltme (Nair *et al.* 1989; Nair *et al.* 1998), spray pyrolysis (*Naşcu et al.* 1997); püskürtme (He *et al.* 2001) ve SILAR (Lindroos *et al.* 2000; Sartale *et al.* 2000) gibi birçok farklı yöntem kullanılarak büyütülmüştür.

Lindroos et al. (2000) bakır sülfür ince filmler SILAR (Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu) yöntemi kullanılarak ITO ve cam taban malzemeler yüzeyine daha önceden kaplanan CdS tabakası üzerine oda sıcaklığında büyütülmüştür. Burada CdS tabakasının kullanılma nedeni, bakır sülfürün oksit yüzeylere olan düşük adezyon kuvvetini arttırmaktır. Yapılan çalışmada bakır kaynağı olarak konsantrasyonu 0,00625–0,05M aralığında değiştirilen ve pH değeri 5,3–5,7 olan bakır asetat [Cu(CH₃COO)₂] katyonik çözeltisi; sülfür kaynağı olarak ise konsantrasyonu 0,003-0,025M aralığında değiştirilen ve pH değeri 11,0-12,0 olan sodyum sülfür (Na₂S) anyonik çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon ve reaksiyon süreleri 5-20 saniye aralığında durulama süresi ise 75-125 saniye aralığında değiştirilmiş, büyütme işleminin tamamı azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Büyütülen filmler kimyasal analiz, X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve ultraviyole spektroskopi kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan filmlerin büyüme oranının kullanılan katyonik çözeltinin konsantrasyonuyla orantılı olduğu, filmlerin CuS fazında, polikristal yapıda ve tercihli bir yönelim göstermediği ayrıca film yüzeylerinin pürüzlü olduğu belirlenmiştir.

Sartale *et al.* (2000) bakır sülfür ince filmler bakır sülfat (CuSO₄) ve tiyoüre (CS(NH₂)₂) çözeltileri kullanılarak cam ve Si (111) taban malzemeleri üzerine SILAR yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında büyütülmüştür. Kullanılan CuSO₄ katyonik çözeltisi 0,1M olup pH değeri çözelti içerisine amonyak katılması suretiyle 10'a ayarlanmıştır.

CS(NH₂)₂ çözeltisi ise 0,1M olup pH değeri 6'dır. Yapılan denemeler neticesinde adsorpsiyon ve reaksiyon süreleri 20 saniye durulama süresi ise 30 saniye olarak belirlenmiş, 25 tur sonunda yaklaşık 4000 Å kalınlığa sahip bakır sülfür ince filmler elde edilmiştir. Büyütülen filmler XRD, SEM, optik soğurma, elektriksel özdirenç ve elektromotor kuvvet ölçümü yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Silisyum yüzeyine büyütülen filmlerin cam yüzeyindekilere göre daha iyi kristalleşme gösterdiği, film yüzeylerinin düzgün ve homojen, filmlerin yasak enerji aralığının 2,36 eV olduğu ayrıca filmlerin özdirençlerinin 10⁻² Ω-cm ve p-tipi özellik gösterdiği belirlenmiştir.

Pahtan *et al.* (2002) Cu₂S ince filmler modifiye edilmiş kimyasal banyo çökeltme (M-CBD) yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında, cam taban malzeme üzerine büyütülmüştür. Yapılan çalışmada katyonik çözelti olarak 2N trietanolamin (C₆H₁₅NO₃) ve 2N hidrazin hidaratla (N₂H₄.H₂O) kompleks hale getirilmiş 0,12M CuSO₄, anyonik çözelti olarak ise 0,05M Na₂S çözeltisi kullanılmış, katyonik çözeltinin pH değeri 5'e anyonik çözeltinin pH değeri ise 12'ye ayarlanmıştır. Adsorpsiyon ve reaksiyon süreleri 30 saniye, durulama süresi ise 50 saniye olarak belirlenmiş ve 60 tur sonunda 0,44 µm kalınlığa sahip Cu₂S ince filmler cam taban malzeme yüzeyine büyütülmüştür. Elde edilen filmler XRD, SEM, yüksek rezolüsyonlu elektron transmisyon mikroskopisi (HRTEM), Rutherford geri saçılması (RBS), optik soğurma ve iletim, elektriksel özdirenç ve elektromotor kuvvet ölçümü yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Sonuç olarak filmlerin nanokristal yapıda, optik bant aralığının 2,35 eV ve tanecik büyüklüğünün 24 nm olduğu ayrıca özdirencin $10^{-2} \Omega$ -cm ve p-tipi elektriksel iletkenlik sergilediği belirlenmiştir.

Nair *et al.* (1998) bakır sülfür ince filmler cam taban malzemeler üzerine bakır klorür (CuCl₂), sodyum tiyosülfat (Na₂S₂O₃) ve dimetiltiyoüre (CH₃NHCSNHCH₃) çözeltileri kullanılarak 70°C'de CBD yöntemiyle büyütülmüştür. Yaklaşık kalınlığı 0,5 μ m olan filmler yapısal, optik ve elektriksel açıdan incelenmiş ayrıca filmler azot atmosferinde 100–400°C sıcaklık aralığında 60 dakika süreyle tavlanmış ve tavlamanın filmlerin özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Yapılan XRD ölçümlerinden tavlanmamış ve 100°C ve 200°C'de tavlanmış filmlerin CuS fazında, 300°C ve 400°C'de tavlanmış

filmlerin ise sırasıyla Cu_{1,8}S ve Cu_{1,96}S fazlarında olduğu belirlenmiştir. Gözlenen bu değişim tavlamayla birlikte yapıda ortaya çıkan sülfür kaybına bağlanmış, bu durum (X-ışını flöresans) XRF ölçümleriyle de doğrulanmıştır. Gerçekleştirilen elektriksel ölçümlerden tavlanmamış ve 200°C, 300°C ve 400°C'de tavlanmış numunelerin özdirenç değerleri sırasıyla 180 Ω -cm, 6 Ω -cm, 17 Ω -cm ve 30 Ω -cm olarak bulunmuş; optik ölçümler neticesinde ise filmlerin indirek yasak enerji aralığı değerleri CuS ve Cu_{1,8}S için 1,55eV, Cu_{1,96}S için ise 1,4 eV olarak belirlenmiştir.

Naşcu *et al.* (1997) CuS ince filmler spray pyrolysis yöntemiyle CuCl₂ ve CS(NH₂)₂ çözeltileri kullanılarak farklı sıcaklıklardaki cam taban malzemeler üzerine büyütülmüş, elde edilen filmler yapısal, optik ve elektriksel açıdan incelenmiştir. Yapılan ölçümler neticesinde filmlerin hegzagonal CuS fazından oluştuğu, artan kalınlıkla birlikte filmlerin optik geçirgenliğinin ve yakın kızılötesi bölgede yansıma oranının azaldığı ayrıca yasak enerji aralığının 2,2 eV olduğu belirlenmiştir.

I-VI gurubu bir metal-kalojen yarıiletken olan bakır selen birçok stokiometrik (CuSe, Cu₂Se, Cu₃Se₂, Cu₇Se₄, Cu₅Se₄...vb.) ve stokiometrik olmayan (Cu_{2-x}Se) bileşime sahiptir. Cu_{2-x}Se, Cu₂Se gibi bileşimler bakır (I) selen, CuSe, Cu₃Se₂, CuSe₂, gibi bileşimler ise bakır (II) selen diye adlandırılır. Bakır selen bileşiği ortorombik, monoklinik, kübik, tetragonal ve hegzagonal gibi farklı kristolografik formlarda bulunabilir (Dhanam *et al.* 2005).

Bakır selen ince filmler güneş hücreleri, optik filtreler, süper iyonik iletkenler, fotodedektörler ve mikrodalga zırhlama gibi birçok farklı uygulamalarda kullanılırlar. Bakır selenin soğurucu tabaka olarak kullanıldığı Cu_{2-x}Se/CdS heteroeklem güneş hücrelerinde %5,38; pencere tabakası olarak n-Si üzerine büyütüldüğü güneş hücrelerinde ise %8,8 verim elde edilmiştir (Okimura *et al.* 1980; Chen *et al.* 1985). Bakır selen ince filmlerin yasak enerji aralığı filmin bileşimine bağlı olarak 1,2 eV–2,9 eV aralığında değişmektedir (Pahtan *et al.* 2003). Literatürde yer alan çalışmalarda bakır selen ince filmler vakum buharlaştırma (Shafizade *et al.* 1978; Hermann *et al.* 1983), flaş buharlaştırma (Tell *et al.* 1977), kimyasal banyo çökeltme

(Leavy-Clement *et al.* 1997; Garcıa *et al.* 1999; Lakshmi *et al.* 2000), elektrodepozisyon (Massaccesi *et al.* 1993; Thouin *et al.* 1993) gibi birçok farklı yöntem kullanılarak elde edilmiştir.

Garcıa *et al.* (1999) 0,05–0,25 µm kalınlığa sahip bakır selen ince filmler CBD yöntemi kullanılarak cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Yapılan çalışmada selenyum kaynağı olarak sodyum selenosülfit (Na₂SeSO₃) ve dimetil selenoüre (C₃H₈N₂Se) şeklinde iki farklı çözelti kullanılmış ve elde edilen filmlerin farklı kompozisyonlara sahip olduğu belirlenmiştir. Gerçekleştirilen XRD ölçümleri neticesinde Na₂SeSO₃ çözeltisi kullanılarak büyütülen filmlerin kübik Cu_{2-x}Se (x=0,15), C₃H₈N₂Se çözeltisi kullanılarak büyütülen filmlerin ise CuSe fazından oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca filmler 400°C'de azot atmosferinde 60 dakika süreyle tavlanmış ve neticede Cu_{2-x}Se fazının kısmen Cu₂Se; CuSe fazının ise Cu₇Se₄ ve Cu_{2-x}Se fazlarına dönüştüğü belirlenmiştir. Bunun yanı sıra büyütülen filmler optik ve elektriksel özellikleri bakımından da incelenmiş, direk yasak enerji aralığının 2,1–2,3 eV, indirek yasak enerji aralığının ise 1,2–1,4 eV civarında ve filmlerin iletkenliğin 1x10⁻³–5x10⁻³ Ω^{-1} -cm⁻¹ aralığında olduğu bulunmuştur.

Lakshmi *et al.* (2000) tarafından bakır selen ince filmler CuSO₄, trisodyumsitrat (Na₃C₆H₅O₇.2H₂O) ve Na₂SeSO₃ çözeltileri kullanılarak CBD yöntemiyle cam ve SnO₂ kaplı cam taban malzemeler üzerine büyütülmüş ve çözelti pH'sı, sıcaklık ve bakır ve selenyum arasındaki atomik oranın filmler üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada kübik Cu_{2-x}Se ve tetragonal Cu₃Se₂ fazlarının oluştuğu XRD kullanılarak belirlenmiş ve oluşan fazın çözeltideki Cu:Se atomik oranı ve çözeltinin pH'sı ile yakından ilişkili olduğu görülmüştür. Elde edilen filmler yapısal, optik ve elektriksel açıdan incelenmiş; filmlerin kalınlığının birkaç mikron, ortalama tanecik büyüklüğünün 0,3–0,4 µm ayrıca Cu_{2-x}Se ve Cu₃Se₂ fazların yasak enerji aralıklarının sırasıyla 2,20 eV ve 2,83 eV olduğu belirlenmiştir.

Pahtan *et al.* (2003) bakır (I) selen (Cu₂Se) ince filmler M-CBD yöntemi kullanılarak cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Cu₂Se ince filmleri elde etmek için

tartarik asit (C₄H₆O₆) katılmak suretiyle pH değeri 2'ye ayarlanan 0,1 M CuSO₄.5H₂O ve pH değeri 12 olan 0,05 M Na₂SeSO₃ çözeltileri kullanılmış, büyütme işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda adsorpsiyon ve reaksiyon süreleri 30 saniye, durulama süresi ise 50 saniye olarak belirlenmiş, 65 tur sonucunda yaklaşık kalınlığı 0,33 µm olan Cu₂Se ince filmler cam yüzeyine büyütülmüştür. Elde edilen filmler yapısal, optik ve elektriksel açıdan incelenmiş; filmlerin monoklinik kristal yapıda Cu₂Se fazından oluştuğu, yasak enerji aralığının 2,35 eV ve özdirencinin 10⁻¹ Ω -cm olduğu ayrıca p-tipi elektriksel iletkenlik sergilediği belirlenmiştir.

Peranantham *et al.* (2007) bakır selen ve indiyum tellür ince filmler vakum buharlaştırma yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve bu filmler vakum ortamında 473 K, 573 K ve 673 K sıcaklıklarında tavlanarak tavlama işleminin filmlerin yapısal, optik ve kompozisyon özellikleri üzerine etkisi enerji ayrımlı X-ışını analizi (EDAX), XRD, SEM ve optik iletim ölçümleri yardımıyla incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan başlangıçta stokiometrik olarak büyütülen CuSe fazının tavlamayla beraber Cu₂Se fazına dönüştüğü, bu filmlerin direk ve indirek yasak enerji aralığı değerlerinin ise tavlamaya bağlı olarak 2,03–1,87 eV ve 0,95–0,91 eV aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ortaya çıkan faz değişimi tavlamayla birlikte meydana gelen selenyum kaybına bağlanmış ve bu durum EDAX ölçümleriyle de doğrulanmıştır.

Gosavi *et al.* (2008) CuSe ince filmler cam taban malzeme yüzeyine CuCl₂ ve Na₂SeSO₃ sulu çözeltileri kullanılarak çözelti büyütme tekniği ile oda sıcaklığında büyütülmüş, elde edilen filmler yapısal, optik ve elektriksel açıdan incelenmiştir. Gerçekleştirilen XRD ölçümlerinden filmlerin polikristal yapıda olduğu ve enerji ayrımlı X-ışını analizlerinden ise CuSe ince filminin stokiometrik olarak elde edildiği belirlenmiştir. Yapılan SEM ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümleri taban malzemenin yüzeyinin homojen bir şekilde kaplandığını göstermiş, ortalama tanecik büyüklüğü 144,53±10 nm olarak hesaplanmıştır. Optik ve elektriksel ölçümlerden ise filmlerin oda sıcaklığında 2,03 eV yasak enerji aralığına ve $10^{-3} \Omega$ -cm mertebesinde bir özdirence sahip olduğu belirlenmiştir.

Metal-yarıiletken (MS) kontaklar bilinen en eski elektronik devre elemanı olmasına karşılık bu konu ile alakalı olarak yapılan çalışmalar günümüzde de devam etmektedir. Küçük boyutlarda, yüzey ve arayüzey özellikleri metal-yarıiletken kontakların elektriksel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu devrelerin performansı, özellikle Schottky engelinin inhomojenliğine, seri dirence, metal ve yarıiletken arasında oluşturulacak arayüzey tabakasına ve bu arayüzey tabası ile yarıiletken arasında yer alan yüzey hallerine bağlıdır. Yapılan çalışmalarda çoğunlukla yarıiletken malzemenin doğal oksidi, çeşitli polimerler veya organik bileşikler arayüzey tabakası olarak kullanılmış ancak son zamanlarda, spray pyrolysis, vakum buharlaştırma, MBE (Moleküler demet epitaksi), MOCVD (Metal organik kimyasal buhar çökeltme) gibi farklı yöntemler kullanılarak yarıiletken yüzeyine büyütülen ince filmler bu tür yapılarda arayüzey tabakası işlevini görmüştür (Sağlam *et al.* 2008; Tataroğlu *et al.* 2008).

Akkılıç *et al.* (2003) Sn/n-Si Schottky diyotlar arayüzey oksit tabakalı ve arayüzey tabakasız olarak aynı şartlarda üretilmiş ve bu diyotların idealite faktörü ve engel yüksekliği arasındaki ilişki incelenmiştir. Arayüzey oksit tabakanın oluşturulması için bir yüzeyine omik kontak yapılmış n-Si kristaller yedi gün süreyle oda sıcaklığında, hava ortamında bekletilmiştir. Diyotların idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri oda sıcaklığında ve karanlıkta gerçekleştirilen akım-voltaj ölçümleri yardımıyla hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan arayüzey tabakasız olarak üretilen referans Sn/n-Si Schottky diyotların idealite faktörü ve engel yüksekliği değerlerinin sırasıyla 1,349–2,558 ve 0,670–0,599 eV aralığında, arayüzey oksit tabakalı Sn/n-Si Schottky diyotların idealite faktörü ve engel yüksekliği değerlerinin sırasıyla 1,349–2,560 eV aralığında olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra özdeş olarak hazırlanmış diyotlarda, düşük engel yüksekliği değerlerine yüksek idealite faktörü değerlerinin şlik ettiği gözlenmiştir.

Temirci *et al.* (2004) Cu/rodamin 101/p-Si şeklindeki arayüzey tabakalı yapılar rodamin 101 organik bileşiği p-Si yüzeyine buharlaştırılmak suretiyle oluşturulmuştur. Elde edilen bu yapının idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri oda sıcaklığında ve karanlıkta gerçekleştirilen akım-voltaj (I-V) ve kapasite voltaj (C-V) ölçümleri yardımıyla hesaplanmıştır. Düz beslem *I-V* ölçümlerinden idealite faktörü ve engel yüksekliği sırasıyla 1,54 ve 0,78 eV ve *C-V* ölçümlerinden ise 1,65 ve 0,97 eV olarak bulunmuştur. İdealite faktörünün büyük bulunması organik bileşik ve p-Si arayüzeyinde olması muhtemel doğal oksit tabakanın varlığına atfedilmiştir.

Yakuphanoğlu *et al.* (2007) Cu/n-Si MIS (metal-yalıtkan-yarıiletken) yapıların elektronik parametreleri ve ara yüzey hal yoğunluğu özellikleri, *I-V* ve *C-V* ölçümleri yardımıyla incelenmiştir. Yapılan çalışmada arayüzey tabakası olarak silisyumun doğal oksidi kullanılmış, bunun için bir yüzeyine omik kontak yapılmış (100) yönelimli n-Si kristali 10 gün süreyle hava ortamında bekletilmiştir. Gerçekleştirilen *I-V* ölçümlerinden diyotun idealite faktörü 5,49; engel yüksekliği ise 0,69 eV olarak bulunmuş, idealite faktörünün yüksek çıkması arayüzey tabakasının varlığına ve seri direnç etkisine bağlanmıştır. İdealite faktörü, engel yüksekliği ve ortalama seri direnç değerleri Cheung fonksiyonları kullanılarak da hesaplanmış ve sırasıyla 5,31; 0,69 eV ve 6,63 k Ω şeklinde bulunmuştur. Bunun yanı sıra yapılan *C-V* ölçümlerinden donor konsantrasyonu, built-in potansiyeli ve engel yüksekliği değerleri sırasıyla 1,56x10¹⁵ cm⁻³, 0,368 V ve 0,64 eV olarak hesaplanmıştır. Ayrıca arayüzey hal yoğunun (N_{ss}), E_c-E_{ss} değerine bağlı olduğu ve 1,45x10¹³–0,88x10¹³ eV⁻¹cm⁻² aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Tataroğlu *et al.* (2008) Al/SiO₂/p-Si MIS Schottky diyotların elektriksel özellikleri oda sıcaklığında elde edilen *I-V* ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. Düz beslem *I-V* grafiğinden MIS Schottky diyotların idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri sırasıyla n=1,537 ve Φ_b =0,763 eV olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, arayüzey hal yoğunluğu (N_{ss}), E_{ss}-E_v'nin fonksiyonu olarak düz beslem *I-V* ölçümlerinden elde edilmiş ve N_{ss}'nin bant ortasından iletkenlik bandının tabanına doğru üstel olarak arttığı gözlenmiştir. Al/SiO₂/p-Si MIS Schottky diyotların sergilediği ideal olmayan *I-V* karakteristiği; arayüzey halleri ve yalıtkan arayüzey tabakanın varlığına ve seri dirence atfedilmiştir. Ayrıca, elde edilen diyotların seri direnç değerleri Cheung Fonksiyonları kullanılarak hesaplanmış, dV/d(lnI)-*I* ve H(I)-*I* eğrilerinden sırasıyla Rs=150,65 Ω ve Rs=158,84 Ω değerleri elde edilmiştir. Sağlam *et al.* (2008) Cd/CdS/n-Si/Au-Sb yapılar CdS arayüzey tabaksı n-Si yüzeyine SILAR metodu kullanılarak büyütülmek suretiyle oluşturulmuş, bu yapının engel yüksekliği, idealite faktörü ve seri direnç gibi karakteristik parametreleri oda sıcaklığında ve karanlıkta elde edilen *I-V* ve C^2 -*V* karakteristiklerinden hesaplanmıştır. İdealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri termoiyonik emisyon teorisi kullanılarak sırasıyla n=2,06 ve Φ_b =0,92 eV olarak bulunmuştur. İdealite faktörünün 1'den büyük çıkması arayüzey tabakasına, arayüzey hallerine ve seri dirence atfedilmiştir. Düz beslemde yüksek akım değerlerinde seri direnç etkisi gözlenmiş ve bu seri direnç değeri dV/d(lnl)-*I* ve H(l)-*I* grafiklerinden sırasıyla R_s= 182,24 Ω ve R_s= 186,04 Ω olarak bulunmuştur. C^2 -*V* grafiği kullanılarak da engel yüksekliği değeri hesaplanmış ve 0,698–0,743 eV aralığında değiştiği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra düz beslem *I-V* karakteristiklerinden arayüzey hal yoğunluğu (N_{ss}), E_c-E_{ss}'nin fonksiyonu olarak elde edilmiş ve N_{ss}'nin artan voltajla birlikte bant ortasından iletkenlik bandının tabanına üstel olarak arttığı belirlenmiştir.

Altuntaş *et al.* (2009) Au/n-GaAs Schottky diyotlar SiO₂ arayüzey tabakalı ve arayüzey tabakasız olarak üretilmiş ve bu yalıtkan tabakanın diyotların engel yüksekliği, idealite faktörü arayüzey hal yoğunluğu ve seri direnç gibi elektriksel parametreler üzerine etkisi *I-V* ve *C-V* ölçümleri yardımıyla incelenmiştir. *I-V* karakteristiklerinden sırasıyla idealite faktörü ve sıfır beslem engel yüksekliği değerleri Au/n-GaAs için 1,25 ve 0,73 eV, Au/SiO₂/n-GaAs için ise 1,51 ve 0,75 eV olarak elde edilmiştir. Diyotların ideal olmayan *I-V* karakteristiği göstermeleri ve idealite faktörünün büyük çıkması; arayüzey halleri, yalıtkan arayüzey tabakalı diyotta daha yüksek çıkması ise bu arayüzey tabakası boyunca gerçekleşen ilave potansiyel düşmesine bağlanmıştır. Her iki diyot için de seri direnç değerleri Cheung Fonksiyonları kullanılarak belirlenmiş, sırasıyla dV/d(lnI)-I ve H(I)-I eğrilerinden Au/n-GaAs için 1,41 Ω ve 1,31 Ω , Au/SiO₂/n-GaAs için ise 1,55 Ω olarak hesaplanmıştır.

Ateş *et al.* (2010) Cu/CuS/p-Si/Al arayüzey tabakalı sandviç yapıların engel yüksekliği, idealite faktörü ve seri direnç gibi bazı karakteristik parametreleri oda sıcaklığında elde

edilen *I-V* ve C^2 -*V* karakteristiklerinden hesaplanmıştır. Buradaki CuS arayüzey tabakası p-Si yüzeyine SILAR metodu kullanılarak büyütülmüştür. Termoiyonik emisyon teorisi kullanılarak idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri sırasıyla n=1,63 ve Φ_b =0,69 eV olarak hesaplanmış, idealite faktörünün 1'den büyük çıkması ve diyotun ideal olmayan *I-V* karakteristiği göstermesi, arayüzey tabakası ve arayüzey hallerinin varlığına ve seri dirence atfedilmiştir. Seri direnç değeri *dV/d(ln1)-I* ve *H(1)-I* grafiklerinden sırasıyla R_s= 182,24 Ω ve R_s= 186,04 Ω olarak bulunmuştur. Ayrıca düz beslem *I-V* karakteristiklerinden arayüzey hal yoğunluğu (N_{ss}), E_{ss}-E_v'nin fonksiyonu olarak elde edilmiş ve N_{ss}'nin artan voltajla birlikte bant ortasından iletkenlik bandının tabanına üstel olarak arttığı belirlenmiştir.

Bu çalışmanın birinci bölümü; konu ile ilgili literatür taraması ve konunun önemini belirten "giriş", ikinci bölümü; "kuramsal temeller", üçüncü bölümü; numunelerin hazırlanması ve gerekli ölçümlerin alınması için kullanılan yöntem ve deney sistemlerini içeren "materyal ve yöntem", dördüncü bölümü; elde edilen bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri bunun yanı sıra Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb sandviç yapıların *I-V* ve *C-V* ölçümlerinden faydalanılarak bulunan temel diyot parametrelerini içeren "araştırma bulguları" ve beşinci bölümü; ölçümlerin değerlendirilmesi ve yorumlanmasını içeren "tartışma ve sonuç" tan oluşmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi

Günümüz teknolojisinde kullanılan katıhal devrelerinin çoğu yarıiletken diye bilinen bir materyal çeşidinden üretilmiştir. Yarıiletken, adında da anlaşılacağı gibi, iletkenlik düzeyi yalıtkan ile bakır gibi yüksek iletkenliğe sahip bir iletkenin arasında olan madde demektir. Yarıiletkenler genellikle iki grup altında sınıflandırılabilirler. Bunlardan ilki periyodik tablonun 4. grubunda bulunan elementel variiletkenler, ikincisi ise 3 ve 5. grup 2 ve 6. grup veya 1 ve 6. grup bazı elementlerinin bir araya gelmesi ile oluşan ikili bileşik yarıiletken malzemeler ve bazı üçlü bileşik yarıiletken malzemelerdir. Elementel yarıiletkenlere örnek silisyum (Si) ve germanyum (Ge) dur. Silisyum, daha geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilmesinden, silisyum tabanlı devre elemanlarının düşük seviyede sızıntı akımı değerlerine sahip olmasından ve iyi bir yalıtkan olan silisyum dioksitin termal olarak elde edilebilmesinden dolayı entegre devrelerde en çok kullanılan yarıiletken malzemelerden birisidir. Silisyum ve germanyumun bu kadar ilgi çekmesinin nedenlerinden bir tanesi bunların çok yüksek bir saflık düzeyinde elde edilebilmesidir. Bunun dışında katkılama denilen bir işlemle veya ısı, ışık ve manyetik alan uygulanarak bu malzemelerin karakteristiklerinin önemli ölçüde değiştirilebilmesi bu maddelerin ilgi çekmesinin diğer nedenleridir. Silisyum ve germanyumun bu nitelikleri atomik yapılarına dayanmaktadır. Her iki maddenin atomları da, yapısal olarak periyodik (sürekli kendini tekrarlayan) özelliktedirler. Bu komple yapıya kristal, atomların periyodik düzenine de örgü adı verilir. Silisyum ve germanyum kristalleri üç boyutlu elmas yapısına sahiptirler. Bileşik yarıiletkenlere örnek olarak GaAs, InP, ZnO, CdS, ZnS, CuS, InS, PbS, CdSe, ZnSe, CuSe, InSe, PbSe, CdTe, PbTe, CdInS, CdInSe, CuInS, CuInSe vb. malzemeler verilebilir. Bileşik yarıiletkenler yüksek hız gerektiren teknolojik uygulamalarda ve optoelektronik devrelerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Boylestad 2000).

2.2. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri

Yarıiletkenlerde bant geçişleri, valans bandından iletkenlik bandına elektron geçiş durumlarına göre doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki gruba ayrılır. Yasak enerji aralığı ve bant geçiş tiplerinin belirlenmesinde en kesin sonucu optik yöntemler verir.

2.2.1. Doğrudan bant geçişleri

Doğrudan bant yapılı yarıiletkenlerde, iletkenlik bant kenarının en alt noktası ile valans bandının üst kenarı enerji-momentum uzayında k=0 değerinde bulunmaktadır. Doğrudan bant yapısı şematik olarak Şekil 2.1.a'da verilmiştir. Doğrudan bant yapılı yarıiletkenlerde bir valans elektronu, enerjisi en az yasak enerji aralığının değerine eşit veya daha büyük olan bir fotonu ($hv \ge E_g$) soğurarak iletkenlik bandına geçer. Bu geçişte elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve k=0'da momentum korunur. Bu durumda,

$$\hbar k_e + \hbar k_h = 0 \tag{2.1}$$

olur. Burada $\hbar k_e$ ve $\hbar k_h$ elektronların ve boşlukların kristal içerisindeki sahip oldukları kristal momentumlarıdır. Doğrudan geçişte frekansı *v* olan bir fotonun enerjisi,

$$hv = E_e - E_h \ge E_c - E_v \tag{2.2}$$

şeklinde verilir. Burada E_e ve E_h sırasıyla elektronların ve boşlukların iletkenlik ve valans bantları içerisinde herhangi bir konumdaki enerjileri, E_c ve E_v ise k=0'da sırasıyla iletkenlik bandının alt ve valans bandının üst enerji seviyeleridir. Doğrudan bant geçişlerinde enerji korunmaktadır (Kittel 1986).



Şekil 2.1. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan, (b) dolaylı bant geçişleri.

2.2.2. Dolaylı bant geçişleri

Dolaylı bant geçişi, Si ve Ge yarıiletkenlerinde olduğu gibi, iletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde olmadığı durumda görülür. Bu durumda valans bandından iletim bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fononun soğurulması veya salınması gerekir. Bu durumda momentum korunumu,

$$\hbar k = \hbar k_c \pm \hbar k_a = 0 \tag{2.3}$$

şeklinde verilir (Kittel 1986). Burada k_q fotonun dalga vektörü, k_c ise k uzayında valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. Dolaylı geçişte fononun enerjisi,

$$hv = E_g \pm hv_{fn} \tag{2.4}$$

şeklinde yazılabilir. Burada hv_{fn} fononun enerjisi olup artı (+) işaretli durumda fonon salınmakta, eksi (-) işaretli durumda ise fonon soğurulmaktadır (Şekil 2.1.b).

2.3. Yarıiletkenlerde Soğurma (Absorpsiyon) Olayları

Genel olarak soğurma, bir malzemenin içerisinde elektriksel yüklerin üzerine gelen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır. Yarıiletken malzemelerde fotonların soğurulması; temel soğurma, serbest yük taşıyıcılarının soğurması ve katkı atomlarının soğurması şeklinde sıralanabilir.

2.3.1. Temel soğurma olayı

Temel soğurma olayında, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan büyük olduğunda, bu foton yarıiletkenin valans bandındaki bir elektronu tarafından soğurularak bir elektron boşluk çifti oluşturulur. Böylece valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Temel soğurma olayı Şekil 2.2'de görülmektedir. Temel soğurma olayında frekansı *v* olan bir fotonun enerjisi *hv* olmak üzere,

$$h\nu \ge E_g$$
 (2.5)

veya,

$$\lambda_g \le \frac{hc}{E_g} \tag{2.6}$$

olmalıdır. Buradaki λ_g yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyunu ve *c* ışığın boşluktaki hızını göstermektedir. Soğurma katsayısı α , doğrudan ve dolaylı bant yapılı yarıiletkenlerde fotonun enerjisine sırasıyla denklem (2.7) ve (2.8) ifadelerinde verildiği gibi bağlıdır:

$$\alpha = \left[A(h\nu - E_g)^{1/2} \right] / h\nu \tag{2.7}$$

$$\alpha = B(h\nu - E_{gi} + E_p)^2 / \left[\exp(E_p / kT) - 1 \right]$$
(2.8)

Bu ifadelerdeki A ve B fotonun enerjisinden bağımsız sabitlerdir, E_p fononun enerjisi ve E_{gi} dolaylı bant genişliğidir.



Şekil 2.2. Yarıiletkenlerde temel soğurma olayı.

2.3.2. Serbest yük taşıyıcılarının soğurması

Yariiletkenlerde serbest yük taşıyıcıları olan elektronlar ve boşluklar bir banttan diğer banda uyarılmadan da foton soğurabilirler. Bu durum, gelen foton enerjisi $hv \leq E_g$ olduğunda görülür ve bu enerji iletim bandındaki elektronun veya valans bandındaki boşluğun aynı band içerisinde bulunan daha yüksek enerji düzeylerine uyarılmasını sağlar (Şekil 2.3).

Bir fotonun enerjisi yasak enerji aralığı değerinden büyük olduğunda, aynı anda hem temel soğurma, hem de serbest yük taşıyıcı soğurması olayı meydana gelebilir (Seeger 1982).



Şekil 2.3. Serbest yük taşıyıcılarının soğurması.

2.3.3. Katkı atomlarının soğurması

Katkı atomlarının soğurması, katkılama türüne ve katkı konsantrasyonuna bağlıdır. Katkılı yarıiletkenlere gelen foton enerjisi, E_g 'den küçük ise valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına uyarılamayacak ve bu fotonun donor veya akseptör atomlar tarafından soğurulması ihtimali artacaktır. Bu şekilde katkı atomlarının iyonlaşması, soğurma tayflarında keskin pikler şeklinde görülür.

2.4. İnce Filmler

Alt tabaka olarak katı bir malzeme üzerine malzemenin temel özeliklerinin ölçülmesinde hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film şeklinde katı bir malzeme büyütülebilir. Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilir. İnce film depolama teknikleri iki ana kategoriye ayrılabilir:

- 1. Buhar halde katkılama
- 2. Sıvı/çözelti halde katkılama

Burada üzerinde durulması gereken, filmin önemli bir özelliği ve filmin özelliklerini sınırlayan parametre olan, küçük film kalınlığının ölçülmesinin basit olmadığıdır. Bir alt tabaka üzerine doğrudan dağıtılarak ya da yapıştırılarak oluşturulan filmler, kalınlıklarından dolayı kalın filmler olarak adlandırılır ve bunların özellikleri büyük ölçüde ince filmlerden farklıdır.

İnce filmler küçük kalınlıkları, geniş yüzeye karşı hacim oranı ve büyütme tekniklerinin direk sonucu olarak iyi bir fiziksel yapı oluştururlar. İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddenin toz halindeki özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar başlar. Değişik ortam koşullarında; ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerinde oldukça fazla çalışma yapılmaktadır (Chopra 1983).

2.4.1. İnce film büyütme işlemi

Herhangi bir ince film katkılama işlemi üç ana basamak içerir:

- 1. Uygun atomik, moleküler ya da iyonik türlerin üretimi
- 2. Bunların alt tabakaya geçişini sağlayacak bir ortam

3. Alt tabaka üzerine yoğunlaştırma

İnce filmin oluşumu genel olarak, basamak basamak, çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla büyütme işlemlerinin ortaya çıkması aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Alt tabaka ile etkileşecek olan maddenin hızı alt tabakada normale düşürülür (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak alt tabaka yüzeyinde soğurulurlar.

2. Soğurulmuş malzemeler başlangıçta alt tabaka ile ısısal dengede değildirler ve alt tabakanın yüzeyine doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girer. Böylece düzenlenim daha büyük kümeleri oluşturur.

3. Kümeler ya da çekirdek olarak isimlendirilen düzenlenim termodinamik olarak kararlı değildir ve katkılama parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet katkılama parametrelerine bağlı olarak böyle bir küme ile yüzeyden ayrılmaya başlamamış soğurulmuş türler çarpışma yapıyorsa, kümenin büyüklüğü artmaya başlar. Belli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra küme termodinamik olarak kararlı olmaya başlar ve çekirdek sınırlarına ulaşıldığı söylenir. Kararlı, kimyasal olarak soğurulmuş, kritik büyüklüklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamak çekirdek evresi olarak adlandırılır.

4. Kritik çekirdek, bir çekirdek doyurma yoğunluğuna ulaşıncaya kadar sayısı kadar büyüklüğü bakımından da büyür. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü; türlere etki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısısal difüzyon, sıcaklık ve alt yapının kimyasal doğası gibi parametrelere bağlıdır. Bir çekirdek hem alt tabaka yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi alt tabakaya dik olarak direk çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyür. Buna rağmen, genellikle bu evredeki yanal (paralel) büyüme oranı dik olarak büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler, adalar olarak adlandırılır.

5. Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi "topluluk" olarak adlandırılır ve topluluk soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitesini iyileştirir. Örnek olarak alt tabaka sıcaklığını artırarak bu iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.

6. Daha büyük adalar, kaplanmamış alt tabakaların delikleriyle ve kanalların ayrılmasıyla birlikte büyür. Bu evredeki filmlerin yapısı tümüyle sürekli film deliklerinin ve kanalların doldurulması şartıyla sürekli olmayan ada tiplerinden gözenekli ağ tiplerine kadar değişir. Büyütme işlemi çekirdeğin bir istatiksel üretimine dayandırılarak yüzey difüzyonunun üç boyutta taneciklerin büyütülmesinin kontrol edilmesi, bir ağ yapısının oluşturulması ve sürekli bir film vermesi için bunun en sonunda doldurulması olarak özetlenebilir.

Katkılanmanın ve alt tabaka yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağlı olarak büyüme;

- a. adacık (island) tipi
- b. tabaka (layer) tipi
- c. karışık (Stranski-Krastanov) tip

olarak üç grupta toplanabilir. Bu evreler Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme ada oluşumunu meydana getirerek oluşturur.


Şekil 2.4. Temel büyütme işlemleri.

*(a) adacık (island) tipi, (b) tabaka (layer) tipi ve (c) karışık (Stranski – Krastanov) tip.

Özel durumların dışında kristolografik düzenlenim ve farklı adaların topokrafiksel ayrıntıları rastgele dağıtılmıştır. Böylece büyütme esnasında adaların birbirine temas geometriksel sekillenimlerin ve kristolografik düzenlenimlerin yanlış etmesi. eşlenmesinden dolayı tane sınırları, çeşitli nokta ve çizgi bozuklukları oluşur. Eğer taneler rastgele düzenlenirse, bir halka tipi kırınım örneği gösterir ve buna polikristal denir. Ancak, eğer tane genişliği 20 Å'dan küçükse, bu filmlerin kırınım desenleri halo tipi (ışık halkası) olan çok fazla düzensiz yani amorf (kristal olmayan) yapıya benzer. Eğer farklı adaların düzenlenimleri uygun tek kristalli alt tabaka üzerinde özel katkılama içererek aynı devam ediyorsa, bu filmin bir tek kristali içermeyeceği sonucunu doğurur. Bunun yanında tek kristal filmini oluşturan taneler birbirlerine paralel olarak yerleşirler ve birbirlerine düşük açılı tane sınırlarıyla bağlanırlar. Bu filmlerin kırınım desenleri tek kristalin kırınım deseniyle benzerdir ve epitaxial/tekkristal film olarak adlandırılır. Alt tabaka-film yapısının uygun olmaması, ince film doğasında olan büyük gerilimlere katkıda bulunur ve bunun sonucunda filmin alt tabaka yüzeyine kadar boşlukların devam etmesi gibi sebeplerden dolayı ince filmler içinde boşluklar oluşabilir.

2.5. Metal/Yarıiletken Kontaklar

Metal/yarıiletken kontakların geçmişi yüz yıldan fazla bir süreyi kapsamaktadır. İlk çalışma, 1874 yılında Braun'un bakır ve demir sülfat gibi metal kontaklarla yarıiletkenler arasındaki elektriksel iletkenliğin antisimetrik olduğunu bulmasına dayanır. O dönemlerde doğrultma mekanizması bilinmemesine rağmen bu şekilde elde edilen kontaklar birçok farklı cihazda kullanılmıştır. 1906 yılında Pickard silisyumu kullanarak nokta kontak dedektörler için bir patent geliştirmiştir. 1907 yılında Pierce metali yarıiletken yüzeyine püskürterek elde ettiği diyotların doğrultma karakteristiğinin olduğunu yayınlamıştır. 1920'li yıllarda genellikle kurşun sülfür üzerine yapılan tungsten nokta kontak doğrultucularla ilgili birçok çalışma yapılmış, ilk bakır oksit plaka doğrultucuda yaklaşık olarak aynı zamanda ortaya çıkmıştır (Rhoderick 1988).

Doğrultma işlemi kısaca; alternatif akımı doğru akıma çevirme bir başka deyişle önce bir yönde sonra diğer yönde akan akımı tek yönde akacak hale getirme işlemidir. Metal/yariiletken kontaklarda meydana gelen doğrultma işlemi yariiletkenin eklem tarafındaki deplasyon tabakası tarafından sağlanır. Bir metal/yarıiletken kontak ani bir ara yüzey oluşana kadar metal ve yarıiletkenin Fermi enerji seviyeleri arasındaki farkın ortadan kalkması ile elde edilebilir. Bir metal ile yarıiletkenin kontak haline getirilmesi ile Schottky diyot, bir yarıiletkenin bir tarafının p-tipi, diğer tarafının n-tipi katkılanması suretiyle de p-n eklemi elde edilir. Schottky diyotların karakteristikleri p-n eklem diyotun karakteristiklerine benzemekte ancak, bazı uygulamalarda farklılıklar göstermektedir. Schottky diyotta akım çoğunluk taşıyıcılarının termoiyonik emisyonu ile p-n eklem diyotta ise akım azınlık taşıyıcılarının düfüzyonu ile oluşur. Schottky diyotta akım iletimi çoğunluk taşıyıcıları ile olduğu için azınlık taşıyıcılarının depolama etkisi (veya düfüzyon kapasitesi) yoktur, bu nedenle Schottky diyotların anahtarlama süresi daha kısadır. Schottky diyotların turn-on voltajı daha düşük, p-n eklem diyotların tur-on voltajı daha yüksektir. Schottky diyotlar çoğunluk taşıyıcıları ile çalıştığından ve dolayısıyla düfüzyon kapasiteleri olmadığından yüksek frekanslarda kullanılabilirler.

Schottky yapılar MESFET (Metal Semiconductor Field Effect Transistor) ve OP-AMP (Operational Amplifier) gibi aktif devre elemanlarında ayrıca, Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS), Photo-Induced Transient Spectroscopy (PICTS) ve Termally Stimulated Current (TSC) gibi yarıiletken karakterizasyon tekniklerinde kullanılmaktadır.

İki metal kontak haline getirildiğinde veya bir metal ve bir yarıiletken kontak haline getirildiğinde aralarındaki yük alışverişinden sonra, yeni denge durumu meydana gelir ve her iki maddenin Fermi enerji seviyeleri eşitlenir. Oluşan yeni yük dağılımı nedeniyle kontak bölgesinde bir dipol tabakası oluşur. Bir metal/metal kontakta bu dipol tabakası her zaman kontağın her iki tarafındaki yüzey yükleri nedeniyle meydana gelir. Oluşan bu kontak, elektronların her iki yönde serbestçe hareket edebilmeleri nedeniyle omik kontak olarak adlandırılır. Şayet, kontağı oluşturan maddelerden biri metal diğeri yarıiletken ise oluşacak kontak omik ya da doğrultucu olabilir. Doğrultucu kontak bölgesinde oluşan potansiyel engeli nedeniyle zorlaşır. Bu durum, her iki maddenin elektronik enerji-bant diyagramı ile yakından ilişkilidir (Ziel 1968).

2.5.1. Doğrultucu (Schottky) kontaklar

Doğrultucu kontak, elektronların bir yönde kolaylıkla hareket edebildiği ancak diğer yönde hareketleri, mevcut potansiyel engeli nedeniyle zorlaşan metal/yarıiletken kontaklardır. Bu tip kontakları açıklayabilmek için bir metalin bir n-tipi yarıiletkenle bir araya getirildiği durum göz önüne alınabilir. Yarıiletkendeki donor konsantrasyonu nispeten yüksek ve bu donorların hemen hemen hepsi oda sıcaklığında iyonize olmuş olsunlar. Metalin iş fonksiyonu Φ_m , yarıiletkenin iş fonksiyonu Φ_s , yarıiletkenin elektron ilgisi χ_s ve $\Phi_m > \Phi_s$ olsun. Kontaktan önceki durumda, Şekil 2.5'de görüldüğü gibi, yarıiletkenin Fermi seviyesi metalin Fermi seviyesinden Φ_m - Φ_s kadar yukarıdadır. Kontaktan sonra yarıiletken yüzeyden metale elektronlar geçerken geride iyonize olmuş donorlar bırakırlar. Yük mübadelesi tamamlandıktan sonra her iki tarafin Fermi seviyeleri eşitlenir. Yani yarıiletkenin enerji seviyeleri Şekil 2.6'da görüldüğü gibi $\Phi_m - \Phi_s$ kadar alçalmıştır. Sonuç olarak, kontakta oluşan dipol tabakası nedeniyle eklem üzerinde bir potansiyel engeli meydana gelir. Bu engelin yarıiletken tarafındaki yüksekliği $\Phi_m - \Phi_s$ ve metal tarafındaki yüksekliği ise $\Phi_m - \chi_s$ kadardır.



Şekil 2.5. Kontaktan önce metal ve n-tipi yarıiletkene ait enerji bant diyagramları.

Bu engel yüksekliği difüzyon potansiyeli cinsinden $eV_{dif} = (\Phi_m - \Phi_s)$ şeklinde ifade edilebilir. Yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektronlar metale geçerken bu engelle karşılaşırlar. Sayısı metal tarafındaki iyonize olmuş yük yoğunluğundan çok daha az olan iyonize olmuş donorların neden olduğu ve bunların yarıiletken içinde hareketsiz olmalarından dolayı kontağın yarıiletken tarafındaki pozitif yüklere yüzey yükü olarak değil bir uzay yükü olarak bakmak gerekir. Kontaktaki potansiyel engelden dolayı, yüzey tabakası engel tabakası olarak bilinir. Bu tabakanın kalınlığı, iyonize olmuş donorların konsantrasyonuna ve difüzyon potansiyelinin değerine bağlıdır. Metal ve yarıiletken içindeki bazı elektronların termal yolla kazandıkları enerji, elektronun potansiyel engelini aşmasına yetebilecek büyüklükte olduğu zaman kontaktan eşit ve zıt yönde bir I_0 sızıntı akımı geçer. Şayet yarıiletkene bir -V gerilimi uygulanırsa metalden yarıiletkene geçecek elektronlar için engel yüksekliği değişmez ve bu nedenle bu elektronların oluşturacakları akım da değişmez. Fakat yarıiletken tarafında, iletkenlik bandı *eV* kadar yükseleceği için yarıiletkenden metale geçecek elektronlar için engel yüksekliği *eV* kadar azalacaktır.

Bu durumda oluşan net akım,

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right]$$
(2.9)

ile verilir. *I* net akımı pozitiftir. Bu beslem durumuna (V >> kT/e) düz beslem durumu denir. Yarıiletken tarafına +V gerilimi uygulandığında ise iletkenlik bandı eV kadar alçalır ve yarıiletken tarafındaki engel yüksekliği eV kadar artar. Oluşan net akım $-I_0$ değerine yaklaşır ve bu beslem durumuna (V << -kT/e) ters beslem durumu denir.



Şekil 2.6. Kontaktan sonra termal denge durumunda oluşan enerji-bant diyagramı.

2.5.2. Omik kontaklar

Omik kontak, uygulanan gerilimin polaritesinden bağımsız olarak her iki yönde de akım akışına minimum direnç gösteren bir metal/yarıiletken eklemdir (Neamen 1992). Akımgerilim ilişkisi Ohm Kanunu ile verilen kontaklar omik bir davranış sergilerler. Kontak direncinin değeri ise omik kontağın kalitesini belirler. Bu tür kontakların ilgilenilen numune veya devre elemanının akım-voltaj karakteristiğini etkilememesi oldukça önemlidir. Bunun için omik kontakta meydana gelen potansiyel düşmesinin numune veya devre elemanı boyunca gerçekleşecek potansiyel düşmesine kıyasla ihmal edilebilir seviyede olması gerekir (Rhoderick 1988).

Omik kontak Schottky engel yüksekliği düşük bir eklem oluşturmak suretiyle (nonrectifying barrier), Schottky engel yüksekliği büyük olsa dahi elektronların tünelleme yapabileceği dar potansiyel engeli oluşturmak suretiyle (tunelling barrier) ve termal difüzyonla dar bant aralıklı ve taban ile aynı özellikte bir tabaka oluşturmak suretiyle elde edilebilir.

Omik kontağı açıklamak için $\Phi_m < \Phi_s$ durumunda, bir metalle bir n-tipi yarıiletkenin kontak haline getirildiğini düşünelim. Kontaktan önceki durumda yarıiletkenin fermi seviyesi metalin fermi eviyesinden $\Phi_s - \Phi_m$ kadar aşağıdadır. Metal ve yarıiletkenin kontaktan önceki enerji-bant diyagramları Şekil 2.7.a'da görülmektedir. Kontaktan sonra elektronlar metalden yarıiletkene doğru geride pozitif boşluklar bırakarak geçerler ve bu durumda yarıiletken yüzeyin n-tipi özelliği artar. Yarıiletken yüzeydeki bu fazla elektronlar bir negatif yüzey yükü tabakası meydana getirirler. Yine metalden ayrılan elektronlar geride bir yüzey yükü tabakası (pozitif yük dağılımı) meydana getirirler ve böylece kontak bölgesinde bir dipol tabakası oluşur. Bu durum Şekil 2.7.b.'de görülmektedir. Şayet metal tarafına pozitif bir +V gerilimi uygulanırsa bu durumda yarıiletkenden metale doğru akan elektronlar için bir engel yoktur ve elektronlar bu yönde kolayca hareket edebilirler (Şekil 2.7.c.).



Şekil 2.7. $\Phi_m < \Phi_s$ durumu için metal/n-tipi yarıiletken omik kontağa ait enerji bant diyagramı.

Şayet yarıiletken tarafına pozitif bir +V gerilimi uygulanırsa, elektronların karşılaşacakları engel yüksekliği yine çok küçük olacaktır ve elektronlar kolayca metalden yarıiletkene doğru akacaklardır (Şekil 2.7.d.).

Sonuç olarak böyle bir kontakta, elektronlar her iki yönde de kolayca hareket edebilirler. Bu özellikte oluşan kontaklara omik kontaklar denir. Omik kontağa bir +V gerilimi uygulandığında, potansiyel bütün yarıiletken gövde boyunca dağılacaktır. Metale negatif bir (-V) gerilim uygulandığında, metalden yarıiletkenin iletkenlik bandına elektron geçişi olmasından dolayı bu kontaklara enjeksiyon kontakları da denir.

Omik kontak elde edebilmek için n-tipi yarıiletken yüzeyine buharlaştırılan metal, daha sonra yarıiletkenin yüzeyinde bir n⁺ tabakası oluşturmak için belli bir sıcaklıkta tavlanır ve yarıiletkenle alaşım haline getirilir. Bu n⁺ tabakası yarıiletken gövdeye göre elektron bakımından daha zengindir (Sze 1981).

2.6. Metal (Omik)/n-tipi Yarıiletken/ Metal (Doğrultucu) Yapısı

Metal (Omik)/n-tipi Yarıiletken/Metal (Doğrultucu) yapısı; n-tipi yarıiletkenin bir yüzeyinin aşırı katkılanması sonucu elektron bakımından çok zengin n⁺n omik kontağı ve diğer yüzeyine uygulanan nM doğrultucu kontağından oluşmaktadır. Bu yapıya ait enerji-bant diyagramı Şekil 2.8'de verilmiştir. n⁺ omik kontak tarafı V < 0 olacak şekilde beslendiğinde yapı doğru beslemde, V > 0 olacak şekilde beslendiğinde yapı ters beslemde olur. n⁺nM yapısı diyot gibi davrandığı için, böyle bir yapı yarıiletken diyot olarak adlandırılır (Sağlam 1991).



Şekil 2.8. n⁺nM yarıiletken yapının termal dengede enerji-band diyagramı.

2.7. Schottky Diyotlarda Akım İletimi

Bir metal/yarıiletken eklemi üzerindeki akım çoğunluk taşıyıcılarına bağlıdır. Başlıca üç farklı mekanizma bulunur: yarıiletkenden metale doğru taşıyıcıların düfüzyonu, Schottky engeli üzenindeki taşıyıcıların termoiyonik emisyonu ve engel boyunca kuantum mekaniksel tünelleme. Düfüzyon teorisi, deplasyon tabakasının genişliği üzerinden itici gücün akıma katkı sağladığını farz eder. Termoiyonik emisyon teorisi sadece metal/yarıiletken arayüzeyindeki iletkenlik bant enerjisine eşit ya da daha fazla enerjiye sahip enerjik taşıyıcıların akıma katkısını kabul eder. Engel boyunca kuantum mekaniksel tünelleme ise elektronun dalga yapısının engelden geçmesine izin verdiğini düşünür. Burada sadece termoiyonik emisyon teorisinden bahsedilecektir.

Termoiyonik emisyon sıcak bir yüzeyden taşıyıcıların salınması anlamına gelir. Metalyarıiletken doğrultucu kontaklarda bu olay metal ya da yarıiletken tarafındaki taşıyıcıların termal enerjileri nedeniyle potansiyel engelini aşmaları olarak tanımlanır. Bu olay metal/n-tipi yapılarda elektronlar, metal/p-tipi yapılarda ise boşluklar tarafından gerçekleştirilir. Schottky kontaklarda bir potansiyel engeli üzerinden elektron taşınması işlemi termoiyonik emisyon teorisi ile açıklanmaktadır. Termoiyonik emisyon teorisi oluşturulurken, Maxwell-Boltzmann yaklaşımının uygulanabilmesi ve termal denge durumunun olaydan etkilenmemesi için, doğrultucu kontağa ait potansiyel engelinin, *kT* enerjisinden daha büyük olduğu ve arınma bölgesindeki taşıyıcı çarpışmalarının çok küçük olduğu kabul edilmektedir.



Şekil 2.9. Düz beslem altındaki metal/yarıiletken kontakta taşıyıcı geçişleri ve akımlar.

Şekil.2.9'da V büyüklüğünde düz beslem gerilimi uygulanmış bir Schottky kontak görülmektedir. Burada $J_{s \to m}$ yarıiletkenden metale doğru akan akım yoğunluğu ve $J_{m \to s}$ ise metalden yarıiletkene doğru olan akım yoğunluğudur. $J_{s \to m}$ akım yoğunluğu, x yönünde ve engeli aşabilecek büyüklükte hızlara sahip elektronların konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Bu nedenle,

$$J_{s \to m} = e \int_{E_c}^{\infty} v_x dn \tag{2.10}$$

şeklinde yazılabilir. Burada E'_c metal içindeki termoiyonik emisyon için gerekli minimum enerji, v_x taşınma yönündeki hızdır. Artan elektron konsantrasyonu,

$$dn = g_c(E)f_F(E)d(E)$$
(2.11)

ile verilir. Burada $g_c(E)$, iletkenlik bandındaki hal yoğunluğu ve $f_F(E)$, Fermi-Dirac ihtimaliyet fonksiyonudur. Maxwell-Boltzmann yaklaşımı uygulanarak elektron konsantrasyonu için,

$$dn = \frac{4\pi (2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \exp\left[\frac{-(E - E_F)}{kT}\right] dE$$
(2.12)

yazılabilir. $(E - E_c)$ enerjisi serbest elektronun kinetik enerjisi olarak kabul edilirse, bu durumda,

$$\frac{1}{2}m_n^* v^2 = E - E_c \tag{2.13}$$

$$dE = m_n^* v dv \tag{2.14}$$

$$\sqrt{E - E_c} = v \sqrt{\frac{m_n^*}{2}} \tag{2.15}$$

olur. Bu sonuçlar kullanılarak (2.12) ifadesi yeniden düzenlenirse,

$$dn = 2\left(\frac{m_n^*}{h}\right)^3 \exp\left(\frac{-e\phi_n}{kT}\right) \exp\left(\frac{-m_n^* v^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv$$
(2.16)

elde edilir. Bu denklem, hızları v ve v + dv aralığında değişen elektronların sayısını verir. Hız, bileşenlerine ayrılırsa; $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ şeklinde olur. Buradan (2.10) ifadesi,

$$J_{s \to m} = 2e \left(\frac{m_n^*}{h}\right)^3 \exp\left(\frac{-e\phi_n}{kT}\right) \int_{v_{0x}}^{\infty} v_x \exp\left(\frac{m_n^* v_x^2}{2kT}\right) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-m_n^* v_y^2}{2kT}\right) dv_y$$
$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-m_n^* v_z^2}{2kT}\right) dv_z, \qquad (2.17)$$

şeklinde yazılabilir. v_{ox} hızı, x doğrultusundaki harekette elektronun potansiyel engelini aşabilmesi için gerekli olan minimum hızdır. Bu son ifadede aşağıdaki değişken değiştirmeleri yapılabilir:

$$\frac{m_n^* v_x^2}{2kT} = \alpha^2 + \frac{e(V_{bi} - V)}{kT}$$
(2.18.a)

ve

$$\frac{m_n^* v_y^2}{2kT} \equiv \beta^2 \tag{2.18.b}$$

$$\frac{m_n^* v_z^2}{2kT} \equiv \gamma^2 \tag{2.18.c}$$

Ayrıca minimum vox hızı için,

$$\frac{1}{2}m_n^* v_{0x}^2 = e(V_{bi} - V)$$
(2.19)

yazılabilir. Bu durumda $v_x \rightarrow v_{ox}$ şartı için $\alpha = 0$ olur. Yine $v_x dv_x = \left(\frac{2kT}{m_n^*}\right) \alpha d\alpha$ yazılabilir. Bu ifadeler (2.17) denkleminde kullanılırsa;

$$J_{s \to m} = 2e \left(\frac{m_n^*}{h}\right)^3 \left(\frac{2kT}{m_n^*}\right)^2 \exp\left(\frac{-e\phi_n}{kT}\right) \exp\left[\frac{-e(V_{bi}-V)}{kT}\right]$$
$$\times \int_0^\infty \alpha \exp\left(-\alpha^2\right) d\alpha \int_{-\infty}^\infty (-\beta^2) d\beta \int_{-\infty}^\infty (-\gamma^2) d\gamma$$
(2.20)

Bu son ifadenin integrali alınırsa;

$$J_{s \to m} = \left(\frac{4\pi e m_n^* k^2}{h^3}\right) T^2 \exp\left[\frac{-e(\phi_n + V_{bi})}{kT}\right] \exp\left(\frac{eV}{kT}\right)$$
(2.21)

ya da

$$J_{s \to m} = \left(\frac{4\pi e m_n^* k^2}{h^3}\right) T^2 \exp\left[\frac{-e\phi_b}{kT}\right] \exp\left(\frac{eV}{kT}\right)$$
(2.22)

olur. Uygulama gerilimi sıfır olduğunda $J_{s \to m}$ ile $J_{s \to m}$ tamamen eşittirler. Yani,

$$J_{m \to s} = \left(\frac{4\pi e m_n^* k^2}{h^3}\right) T^2 \exp\left[\frac{-e\phi_b}{kT}\right]$$
(2.23)

olur. Eklemdeki net akım yoğunluğu $J = J_{s \to m} - J_{m \to s}$ olur. Daha açık ifadeyle net akım yoğunluğu,

$$J = \left[A^*T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_b}{kT}\right)\right] \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right]$$
(2.24)

olur. Burada A^* termoiyonik emisyon için Richardson sabiti olup,

$$A^* = \frac{4\pi e m_n^* k^2}{h^3}$$
(2.25)

ile verilir. Genel bir durum için (2.24) ifadesi,

$$J = J_{sT} \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right]$$
(2.26)

olarak yazılabilir. Burada J_{sT} ters-doyma akım yoğunluğu (sızıntı akımı) olarak bilinir ve

$$J_{sT} = A^* T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_b}{kT}\right)$$
(2.27)

şeklinde ifade edilir. ϕ_b Schottky engel yüksekliğinin imaj kuvveti nedeniyle azaldığı ve $\phi_b = \phi_{b0} - \Delta \phi$ şekline verildiği dikkate alınarak (2.27) ifadesi yeniden,

$$J_{sT} = A^* T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_{b0}}{kT}\right) \exp\left(\frac{e\Delta\phi}{kT}\right)$$
(2.28)

şeklinde yazılır. Engel yüksekliğindeki $\Delta \phi$ değişimi, artan elektrik alanla ya da artan ters beslem gerilimi ile artacaktır.

2.8. Cheung Fonksiyonları Yardımıyla Schottky Diyot Karakteristiklerinin Tayin Edilmesi

Metal/yarıiletken kontak yapısının doğru beslem *I-V* karakteristikleri yardımıyla Schottky diyot parametrelerinin hesaplanmasında Cheung (1986), tarafından farklı bir model sunulmuştur. Termoiyonik emisyondan bulunan akım yoğunluğu (*J*), diyodun etkin alanı A ile çarpılırsa diyottan geçen toplam akım;

$$I = A J = \left[A A^* T^2 \exp\left(\frac{-e\Phi_b}{kT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right]$$
(2.29)

olarak elde edilir. Bu ifadede eV >> kT ise, 1 ihmal edilebilir. Pratikte uygulanan gerilimin tamamının deplasyon bölgesine düşmediği dikkate alındığında, ideal durumdan sapmaların söz konusu olacağı söylenebilir. İdeal durumdan sapmaları ifade edebilmek için birimsiz sabit olan (n) idealite faktörünü dikkate alarak akım denklemini aşağıdaki şekilde yazabiliriz:

$$I = A J = \left[A A^* T^2 \exp\left(\frac{-e\Phi_b}{kT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \right]$$
(2.30)

uygulanan gerilim Vnin IR_s kadarlık miktarı seri direnç üzerine düşeceği için V yerine (V)- IR_s yazarak yukarıdaki ifadeyi aşağıdaki şekilde yazabiliriz.

$$I = A J = \left[A A^* T^2 \exp\left(\frac{-e\Phi_b}{kT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{e(V - IR_s)}{nkT}\right) \right]$$
(2.31)

(2.31) ifadesinin tabii logaritması alınır ve V'ye göre çözülürse;

$$V = \left(\frac{nkT}{e}\right) \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right) + n\Phi_b + IR_s$$
(2.32)

ifadesi elde edilir. (2.32) eşitliğinin *lnI*'ya göre türevi alınırsa;

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{e} + IR_s \tag{2.33}$$

ifadesi elde edilir. (2.33) eşitliğine göre, dV/d(lnI)'nın I'ya göre grafiği bir doğru olacaktır. Bu doğrunun eğimi nötral bölge direncini ya da R_s seri direncini verecektir. Bu doğrunun düşey ekseni kestiği noktadan (n) idealite faktörü hesaplanabilir. Potansiyel engeli Φ_b 'yi bulmak için;

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{e}\right) \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right)$$
(2.34)

şeklinde bir H(I) fonksiyonu tanımlanabilir. (2.32) ve (2.34) eşitliklerinden;

$$H(I) = n\Phi_b + IR_s \tag{2.35}$$

yazılabilir. (2.35) eşitliğine göre H(I)-I grafiği çizildiğinde bu grafik de bir doğru şeklinde olacak ve bu doğrunun eğimi de R_s seri direncini verecektir. Bu doğrunun H(I)eksenini kestiği noktadan da engel yüksekliği $e\Phi_b$ bulunabilir (Cheung *et al.* 1986).

2.9. Metal/Yariiletken Schottky Diyotlarda Schottky Kapasitesi

Metal/Yarıiletken kontaklarda oluşan arınma bölgesi (dipol tabakası), yarıiletken tarafındaki uzay yükleri ve metal tarafındaki yüzey yüklerinden dolayı bir kondansatör gibi davranır. Ters beslem durumunda uygulanan gerilim arttığı zaman arınma bölgesi genişleyecektir. Yarıiletkende metale yakın önemli bir hol yoğunluğu mevcutsa, yeni Fermi seviyesi metaldeki Fermi seviyesi ile çakışacağından hol yoğunluğu düşecektir.



Şekil 2.10. Metal/p-tipi yarıiletken yapılarda doğrultucu kontağın; a) Potansiyel dağılımı, b) Yük dağılımı.

Schottky bölgesinin kapasitesi, bu yük dağılımından dolayı değişecektir. Bu özelliklerinden dolayı Schottky diyotları, gerilim kontrollü değişken kapasitörler olarak kullanılabilmektedirler. Schottky bölgesinin kapasitesini bulmak için, diyodun engel bölgesindeki potansiyel dağılımının Poisson eşitliği;

$$\nabla^2 \Psi(x) = \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_s \varepsilon_0}$$
(2.36)

şeklinde ifade edilebilir (Ziel 1968). Burada ε_s yarıiletkenin, ε_0 boşluğun dielektrik sabiti, $\rho(x)$ konuma bağlı uzay yükü yoğunluğudur. Uzay yükü yoğunluğu;

$$\rho(x) = e(N_A - N_d) \tag{2.37}$$

olarak yazılabilir (Rhoderick 1988). Burada N_d , yarıiletkendeki iyonize olmuş donor yoğunluğu, N_A , yarıiletkendeki iyonize olmuş akseptör yoğunluğudur. $\Psi(x)$ potansiyel fonksiyonu ile uzay yük yoğunluğu $\rho(x)$ 'in konuma bağlı değişimleri Şekil 2.10'da gösterilmiştir.

Engel tabakasının potansiyelini V_d ve kontağa uygulanan potansiyeli V ile temsil edelim. $e(V_d - V) >> kT$ olduğunda $0 \le x \le d$ aralığında yük taşıyıcılar d uzunluğunda Debye difüzyon uzunluğu ile verilen bir bölgede kısmen bulunacaklardır. Dolayısı ile p-tipi yarıiletken için $N_A >> N_d$ olduğundan uzay yükü yoğunluğu için

$$\rho(x) = eN_A \tag{2.38}$$

yazılabilir. (2.36) ve (2.38) eşitliklerinden

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{eN_A}{\varepsilon_S\varepsilon_0}$$
(2.39)

elde edilir. (2.39) ifadesinin çözümü aşağıdaki sınır şartları altında aranabilir.

1)
$$x = 0$$
 için $\Psi(x) = 0$
2) $x \ge 0$ için $\Psi(x) = V_d + V$
3) $x = d$ için $\frac{d\Psi(x)}{dx} = 0$

(2.39) denklemi için üçüncü sınır şartını dikkate alarak integral alırsak, arınma bölgesi için elektrik alanı bulabiliriz.

$$E(x) = -\frac{d\Psi(x)}{dx} = -\frac{eN_A}{\varepsilon_S \varepsilon_0} (x - d)$$
(2.40)

yukarıdaki sınır şartlarından birincisini dikkate alarak bu son ifadenin integrali alınacak olursa,

$$\Psi(x) = -\frac{eN_A}{\varepsilon_S \varepsilon_0} \left(\frac{1}{2}x^2 - xd\right)$$
(2.41)

elde edilir. (2.41) ifadesinin çözümü de ikinci sınır şartı dikkate alınarak çözülürse;

$$d = \left[\frac{2\varepsilon_s \varepsilon_0}{eN_A} \left(V_d \pm V\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$
(2.42)

ifadesi elde edilir. Bu ifade, Schottky bölgesinin genişliğidir. Burada V > 0 için kontak doğru, V < 0 için kontak ters beslemdedir. Yarıiletkende birim alan başına düşen yük yoğunluğu;

$$Q = -eN_A d \tag{2.43}$$

ile verilir. (2.42) ve (2.43) eşitlikleri dikkate alındığında;

$$Q = -\left[2\varepsilon_s\varepsilon_0 eN_A (V_d \pm V)\right]^{\frac{1}{2}}$$
(2.44)

ifadesi elde edilir. Ayrıca Schottky kapasitesi (2.44) eşitliğine sahip Q yükünün uygulanan gerilime göre değişimi olarak tanımlanır. Buna göre kapasite için,

$$C = \left| \frac{\partial Q}{\partial V} \right| \tag{2.45}$$

yazılarak (2.44) ve (2.45) eşitliklerinden,

$$C = \left[\frac{\varepsilon_s \varepsilon_0 e N_A}{2(V_d + V)}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(2.46)

veya

$$C = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{d} \tag{2.47}$$

olarak bulunur. Bu sonuca göre arınma bölgesinin kapasitesi, uygulanan gerilimin karekökü ve Schottky bölgesinin genişliği ile ters, akseptör yoğunluğunun karekökü ile doğru orantılıdır (Ziel 1968).

2.10. Potansiyel Değişim Modeli ve Homojen Olmayan Engel Yüksekliği

Metal-yalıtkan-yariiletken ve metal-yariiletken Schottky kontaklarda potansiyel engel yüksekliği (Φ_b), doğru beslem akım-voltaj ve ters beslem kapasite-voltaj ölçümleri için farklı sonuçlar verir. Schottky kontaklarda akım-voltaj ve kapasite-voltaj ölçümlerinden elde edilen sıcaklığa bağlı engel yüksekliğinin değişimi ve idealite faktörünün 1'den büyük olması farklı şekillerde açıklanmaktadır. Metal ve yarıiletken arasındaki ara yüzeyin atomik olarak pürüzlü (düzensiz) olması difüzyon potansiyeli (V_d) ve engel yüksekliğinin farklı uzaysal değişimlerine neden olarak Şekil 2.11'de gösterildiği gibi homojen olmayan bir dağılıma neden olacaktır. Metaldeki atomik yapı, dislokasyonlar ve tane sınırlarının yanı sıra metalin kalınlığının değişimi ara yüzeyin pürüzlü olmasına neden olabilir. Bu potansiyel değişimlerin bir başka nedeni de; alan emisyonundan dolayı bölgesel engel yüksekliğinin azalması olabilir. Ayrıca ara yüzeyde farklı metalik fazların etkisi ile de bu bölgesel değişimler ortaya çıkabilir. Bunun yanı sıra yarıiletkendeki donor atomlarının rastgele dağıldığı düzenli bir örgüde, donor atomları arasındaki düzensiz mesafeler de bahsedilen potansiyel değişimlerin bir başka nedeni olabilir. Potansiyel değişim modeli, homojen olmayan Schottky kontaklar için daha önce yapılan çalışmalardan farklıdır (Werner et al. 1991). Bu konuda daha önce yapılan çalışmalarda farklı engel yüksekliğine sahip olan homojen ve homojen olmayan Schottky diyotlar incelenmiştir. Örneğin PtSi/Si ve NiSi/Si gibi farklı diyotların özelliklerini araştırılarak, düşük engelli NiSi/Si ve yüksek engelli PtSi/Si Schottky kontaklara karşılık gelen toplam d.c. akımın, düşük engelli ve yüksek engelli akımlarının toplanması ile modifiye edilebileceği açıklanmıştır (Ohdomari et al. 1980). Benzer modeller, foto-tepki ve kapasite ölçümlerine de uygulanmıştır. Böylece akım, kapasite ve fotoemisyonu açıklayan etkin Schottky engeller, düşük engel ve yüksek engelli kontak alanlarının oranına bağlı olduğu açıklanmıştır.

Tuy *et al.* (1990) tarafından *I-V* eğrileri için benzer çalışma yapılmıştır. Ohdomari *et al.* (1980) tarafından ortaya atılan model, *I-V* ölçümlerinden daha yüksek olan *C-V* ölçümlerindeki engel yüksekliğinin azaldığını açıklar. DC akımı düşük engelli diyotların alanına kuvvetlice bağlıdır. Buna rağmen, bütün bu modellerin düşük ve

yüksek engel bölgelerindeki durumu farklıdır. Yani Schottky engellerin düzensiz olarak değiştiği kabul edilerek birbirinden ayrılmış yüksek ve düşük engellerin yüzey yükü bölgelerinin genişlikleri de farklıdır. Ayrıca Ohdomari *et al.* (1980) tarafından bir engel dağılımının yerine iki farklı engelin varlığını kabul edilmiştir. Böylece *I-V* ve *C-V* ölçümleri için hem Schottky engel yüksekliğinin sıcaklığa bağlılığı hem de idealite faktörünün (n) 1'den büyük olmasını açıklamak için bu modeller yeterli olmaktadır.



Şekil 2.11. Homojen engel yüksekliğine sahip olmayan bir Schottky kontağın iki boyutlu bant diyagramı.

Freeouf *et al.* (1982) tarafından yapılan simülasyon programı ile *I-V* ve *C-V* ölçümlerinden elde edilen engel yükseklikleri ile iki farklı engelin varlığını doğrulanmıştır. Şekil 2.12, metal-yarıiletken ara yüzeyindeki yanal homojensizlikleri 3 boyutlu uzayda göstermektedir (Osvald 1999).



Şekil 2.12. Bir metal-yarıiletken doğrultucu kontak için örnek bir potansiyel engelinin bilgisayar simülasyonu ile elde edilen üç boyutlu yanal homojensizliğinin görünümü (Osvald 1999).

Schottky diyotlardaki ideal durumdan sapmaları açıklayan modellerden birinin; "engelin inhomojenliği modeli" olduğunu yukarıda belirttik. Bu model yalnız kapasite ve akımlardan oluşan engel farkını değil aynı zamanda sıcaklığa bağlılığının yanında idealite faktörünün (n) 1'den büyük olmasını da açıklar. Bu durumdaki davranışlar Gauss dağılımı kullanılarak açıklanabilmektedir. Ortalama engel yüksekliği $\overline{\Phi}_b$, ve standart sapması σ_s olan bir Schottky diyot için Gauss dağılımı ifadesi,

$$P(\Phi_b) = \frac{1}{\sigma_s \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\left(\Phi_b - \overline{\Phi}_b\right)^2}{2\sigma_s^2}\right)$$
(2.48)

şeklindedir, burada $\frac{1}{\sigma_s \sqrt{2\pi}}$, Gauss engel yüksekliği dağılımının normalizasyon sabitidir. Düz beslemdeki toplam akım;

$$I(V) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\Phi_b, V) P(\Phi_b) d\Phi_b$$
(2.49)

ile verilir. Verilen aralıklarda integral alınacak olursa;

$$I(V) = A * T^{2} \exp\left[-\frac{e}{kT}\left(\bar{\Phi}_{b} - \frac{e\sigma_{s}^{2}}{2kT}\right)\right] \exp\left(\frac{eV}{n_{ap}kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)\right]$$
(2.50)

Ayrıca satürasyon akımı,

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_{ap}}{kT}\right)$$
(2.51)

ile verilir. Burada Φ_{ap} ve n_{ap} sırasıyla, sıfır gerilimdeki zahiri (apparent) engel yüksekliği ve idealite faktörüdür. İdeal durumda (n=1),

$$\Phi_{ap} = \overline{\Phi}_b - \frac{e\sigma_0^2}{2kT}$$
(2.52)

$$\left(\frac{1}{n_{ap}} - 1\right) = -\rho_2 + \frac{e\rho_3}{2kT}$$

$$(2.53)$$

ile verilir (Biber 2003). σ_s 'nin sıcaklığa bağlılığı genellikle küçüktür ve bu yüzden ihmal edilebilir. Hâlbuki standart sapma ve Schottky engel yüksekliğinin ortalama değerinin Gauss parametrelerine lineer olarak bağlı olan uygulama gerilimleri oldukları kabul edilir ve bu ifadeler aşağıdaki denklemlerde verildiği şekilde ifade edilir.

$$\Phi_b = \Phi_{b0} + \rho_2 V \quad \text{ve } \rho_s = \rho_{s0} + \rho_3 V \tag{2.54}$$

Burada ρ_2 ve ρ_3 , sıcaklığa bağlı olabilen ve engel yüksekliği dağılımının voltaj değişimlerini tanımlayan nicelikler olup, voltaj katsayıları olarak adlandırılırlar.

Ayrıca (2.51) ve (2.52) ifadeleri birleştirilerek,

$$\ln\left(\frac{I_0}{T^2}\right) - \left(\frac{e^2\sigma_0^2}{2k^2T^2}\right) = \ln\left(AA^*\right) - \frac{e\overline{\Phi}_b}{kT}$$
(2.55)

elde edilir.

- -

2.11. Schottky Diyotların İdeal Durumdan Sapma Nedenleri

2.11.1. İmaj-kuvvet (Schottky) etkisi

İdeal bir Schottky diyot için engel yüksekliği ifadesi;

$$\Phi_b = \Phi_m - \chi_s \tag{2.56}$$

ile verilmektedir. Fakat bazı etkiler teorik olarak verilen bu gerçek Schottky engel yüksekliği ifadesini değiştirebilir. Bu etkilerden ilki; Schottky etkisi veya imaj kuvvet etkisinden dolayı engel yüksekliğinin azalmasıdır.

Metalden x kadar uzaklıktaki bir mesafede bir dielektrikteki bir elektron bir elektrik alan oluşturacaktır. Elektrik alan çizgileri, metal yüzeyine dik olmalıdır ve bu çizgiler metalin yüzeyinden iç kısma doğru x kadarlık bir mesafede yerleşmiş bir +e imaj

yükününki ile aynı olacaktır. Bu imaj etkisi Şekil 2.13.a'da gösterilmiştir. İmaj yükü ile Coulumb etkileşmesinden dolayı elektron üzerine etki eden kuvvet,

$$F = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_s (2x)^2} = -eE$$
(2.57)

ifadesi ile verilir (Neamen 1992). Potansiyel ifadesi ise,

$$-\Phi(x) = + \int_{\chi}^{\infty} Edx' = + \int_{x}^{\infty} \frac{e}{4\pi\varepsilon_{s} 4(x')^{2}} dx' = \frac{-e}{16\pi\varepsilon_{s} x}$$
(2.58)

şeklindedir. Burada x' integral değişkeni olup, $x=\infty$ için potansiyel sıfır kabul edilmektedir. Elektronun potansiyel enerjisinin $-e\Phi(x)$ değişimi, başka elektrik alanın olmadığı kabul edilerek, Şekil 2.13.b'de gösterilmektedir.

Dielektrikteki bir elektrik alanın varlığında potansiyel ifadesi ilave bir terim alarak (imaj potansiyeli) modifiye edilir ve

$$-\Phi(x) = \frac{-e}{16\pi\varepsilon_s x} - Ex \tag{2.59}$$

şeklinde olur. Sabit bir elektrik alanın varlığında elektronun potansiyel enerji değişimi Şekil 2.13.c'de gösterilmiştir. Bu şekilde potansiyel engeli piki azalmıştır. Potansiyel engeli pikinin bu şekilde azalması Schottky etkisi ve imaj kuvveti etkisi ile engel yüksekliğinin azalması olarak bilinir.



Şekil 2.13. (a) Metal/dielektrik ara yüzeyinde imaj yükü ve elektrik alan çizgileri, (b) Elektrik alan sıfır iken potansiyel engelindeki bükülme, (c) Sabit bir elektrik alanda imaj kuvvetinden dolayı potansiyel engelindeki bükülme.

Toplam potansiyelin türevi, değerinin maksimum olduğu noktada sıfır olur.

$$\frac{d(e\Phi(x))}{dx} = 0 \tag{2.60}$$

şartı dikkate alınarak maksimum engelin konumu,

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\varepsilon_s E}} \tag{2.61}$$

ve Schottky engel yüksekliğinin azalması,

$$\Delta \Phi = \sqrt{\frac{eE}{4\pi\varepsilon_s}} \tag{2.62}$$

ile verilir (Ziel 1968).

2.11.2. Tünelleme etkisi

Aşırı katkılanmış yarıiletkenlerden yapılan Schottky kontaklarda, düşük sıcaklıklarda baskın durumda olan bir mekanizmadır. Bu mekanizmada yük taşıyıcıları, normal olarak engel üzerinden geçmeyip engeli kuantum mekaniksel tünelleyerek geçerler. Bu mekanizma diyotun elektriksel karakteristiklerinin ideal durumdan sapmasına yol açar (Rhoderick 1988).

2.11.3. Seri direnç etkisi

Metal-yarıiletken doğrultucu kontaklarda, yarıiletken tarafında oluşan deplasyon bölgesi dışında kalan nötral bölgenin diyot akımına karşı gösterdiği dirençtir ve R_s ile gösterilir. Bu etki, büyük gerilim değerlerinde baskın olmaya başlar ve diyot akımının düşmesine neden olur. Şekil 2.14, bir Schottky diyotta büyük gerilim değerlerinde seri direncin etkisi ile meydana gelen diyot akımındaki azalmayı göstermektedir (Rhoderick 1988).



Şekil 2.14. Metal/yarıiletken kontakta seri direncin etkisi.

2.11.4. Kenar etkileri

Metal/yarıiletken arasında elektrik alan çizgilerinin ekleme dik olduğu önceki bölümlerde varsayılmıştır. Ancak Schottky kontaklar, genelde geniş bir yarıiletken yüzeyine küçük bir metal nokta yapılarak oluşturulmaktadır. Metal noktanın kenarındaki elektrik alanın değerinin, merkezindeki alandan daha küçük olduğu görülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalarda, Schottky kontakların ters beslem akım değerlerinin teorik değerlerden daha büyük olduğu görüldü. Bu durumun kenar sızıntı akımı ile açıklanabileceği ortaya konuldu. Kenar etkisini yok etmek için metal-yarıiletken diyotlar Şekil 2.15'de gösterildiği gibi guard (koruma yüzüğü) oluşturulur. Koruma yüzüğü n-tipi bir yarıiletken için p-tipi bölgeler oluşturularak yapılır (Sze 1981).



Şekil 2.15. Metal/yarıiletken kontaklarda kenar etkisi (Sze 1981).

·

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Giriş

Bu bölümde cam, seramik ve n-Si üzerine büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin büyütülmesi ve bu filmlerin yapısal, optik ve elektriksel açıdan incelenmesi için kullanılan alet ve yöntemler; bunun yanı sıra $Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb$ ve $Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb$ sandviç yapıların elde edilme aşamaları hakkında bilgi verilmiştir.

3.2. SILAR (Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu) Yöntemi

Günümüz teknolojisinin temelini oluşturan yarıiletken ince filmlerin üretimi için kullanılan yöntemleri iki ana başlık altında incelemek mümkündür. Bunlardan birincisi fiziksel yöntemler, ikincisi ise kimyasal yöntemlerdir. Fiziksel yöntemlerde filmi oluşturacak malzeme, bir hedef kaynaktan taban malzeme yüzeyine doğru hareket eder. Bu metot metal filmler gibi tek bileşenli filmlerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılır. Fiziksel yöntemlerin altında, hem buharlaştırma hem de bir etki işlemiyle gaz halinde çökeltmenin yapıldığı vakum buharlaştırma ve püskürtme yöntemleri sayılabilir. Kimyasal reaksiyonları içeren kimyasal yöntemlerde ise, çoğunlukla bileşenler taban malzemenin yüzeyinde veya çevresinde bir reaksiyona maruz kalmaktadır. İnce filmlerin oluşumunda kullanılan kimyasal yöntemler ise kendi içinde, gaz fazı ve çözelti fazı olmak üzere ikiye ayrılır.

Geçtiğimiz son yirmi, otuz yıl süresinde sıralı iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi çeşitli bileşik malzemelerin ince film formunda büyütülmesi için bir çözüm yolu olarak ortaya çıkmıştır. SILAR metodu ucuz, basit ve geniş bir aralıkta büyütme yapmak için elverişlidir. Reaksiyon oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için yalıtkan, yarıiletken, metal ve sıcaklığa duyarlı (polyester gibi) çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. Bir düşük sıcaklık işlemi

olduğu için taban malzemenin oksidasyonu ve korozyonu da önlenir. SILAR yöntemiyle iyi kalitede ince filmler elde etmek için asıl gerekli olan şey, öncül çözeltilerin konsantrasyonu ve pH'ı, taban sıcaklığı ve adsorpsion, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartlarını düzenlemektir.

İnce filmlerin büyütülmesi için en yeni çözüm metotlarından bir tanesi olan SILAR metodu, kimyasal banyo çökeltme yönteminin modifiye edilmiş hali (M-CBD) olarak da bilinir. Basitliğine rağmen SILAR yöntemi birçok avantaja sahiptir: (i) Filmi, herhangi bir elementin herhangi bir oranında katkılamak için, sadece onu katyonik çözeltinin bazı formlarına katmak suretiyle aşırı derecede kolay bir yol sağlar. (ii) Kapalı buhar büyütme metodundan farklı olarak SILAR, ne yüksek kalitede hedef veya altlık, ne de herhangi bir aşamada vakum gerektirmemektedir ki bu durum yöntemin endüstriyel uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantaj sağlar. (iii) Büyüme oranı ve filmin kalınlığı, SILAR tur sayısını değiştirmek suretiyle geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilir. (iv) Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, daha az sağlıklı malzemeler üzerine film büyütülebilir. (v) Radyo frekansı manyetron püskürtme (RFMS) yöntemi gibi yüksek enerjili metotlardan farklı olarak büyütülen materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz ve (vi) altlık malzeme, boyutlar ve onun yüzey profili ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlama yoktur. Bundan başka diğer yöntemlere göre ucuz, basit ve geniş alanda büyütme yapmak için kullanışlıdır. Cam beherler içerisinde gerçekleştirilebilir. Başlangıç malzemeleri çoğunlukla kolay elde edilebilir ve ucuz malzemelerdir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı çok çeşitli altlıklar kullanılabilir. Böylece çözeltinin ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey büyütme için uygun altlık olacaktır. Bununla birlikte SILAR yönteminin birtakım dezavantajları da vardır: (i) Özellikle gaz fazı büyütme yöntemlerine göre bu yöntemle film büyütmek daha uzun zaman almaktadır. (ii) Bir çözelti fazı büyütme işlemi olduğu için büyütülen filmler oksijen kirliliği içerir ve (iii) kullanılan çözeltilerin aşırı derecede asidik ve bazik olması durumunda bu tür çözeltilere dayanıksız olan taban malzemeler bu yöntemde kullanılamaz.

SILAR yöntemi, nispeten yeni ve üzerinde az çalışılmış bir yöntemdir. İlk defa 1985'de Ristov *et al.* tarafından bildirilmiştir. Bu metoda SILAR ismi Nicolau tarafından 1985 yılında atfedilmiş, Nicolau ve meslektaşları tarafından ZnS, CdZnS ve CdS ile alakalı olarak yapılan çalışmada tartışılmıştır (Nicolau *et al.* 1988). SILAR yöntemi I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI, ikili ve I-III-VI, II-III-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI üçlü kalojenit ve muhtelif filmleri büyütmek için kullanışlı bir yöntemdir.

SILAR yöntemi temel olarak çözeltideki iyonların adsorpsiyon ve reaksiyonu ve her bir daldırma işlemi sonrasında çözeltideki homojen çökelmeden kaçınmak için de-iyonize su ile durulama işleminden ibarettir. Taban malzeme üzerinde bir maddeyi diğer madde üzerinde biriktirme işlemi SILAR yönteminin temel yapıtaşıdır ve adsorpsiyon olarak bilinir. Adsorpsion terimi bir sistemin iki fazı arasındaki ara yüzey tabakaları olarak tanımlanabilir. İki heterojen fazın birbirleriyle kontak haline getirilmesi sonucunda, adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi beklenebilir. Bu nedenden dolayı gaz-katı, sıvı-katı ve gaz-sıvı üç mümkün adsorpsiyon sistemidir. SILAR yönteminde yalnızca sıvı-katı sistem adsorpsiyonu söz konusudur. Adsorpsiyon, taban malzemenin yüzeyi ile iyonlar arasında gerçekleşen bir ekzotermik yüzey işlemidir ve çözeltideki iyonlarla taban malzemenin yüzeyi arasındaki çekici kuvvetlerden kaynaklanır. Bu kuvvetler bağlayıcı kuvvetler, Van-der Walls kuvvetleri veya kimyasal çekim kuvvetleri olabilir. Taban malzeme yüzeyindeki atom veya moleküller, başka atom veya moleküller tarafından her yönden sarılmış durumda değildirler. Bu nedenden dolayı taban malzemenin parçacıklarına tutunan dengelenmemiş veya artık kuvvetler mevcuttur. Dolayısıyla atomlar taban malzeme yüzeyine tutunabilirler. Çözeltinin sıcaklığı, basınç, altlık malzemenin doğası, çözeltinin konsantrasyonu ve taban malzemenin yüzey alanı gibi parametreler adsorpsiyon işlemini etkiler. Önceden taban malzeme yüzeyine yapışan madde (katyonlar) ile sonradan yapışan madde (anyonlar) arasında meydana gelecek reaksiyon, istenilen ince filmi oluşturur (Pathan et al. 2003).

SILAR yöntemi taban malzeme yüzeyinde ardışık reaksiyonlara dayanır. Her bir reaksiyonu, katı faz ile çözünmüş iyonlar arasında heterojen reaksiyona imkân sağlayan durulama işlemi izler. SILAR, suda çözünmeyen veya *KpAa* tipinde iyon kovalent

bileşiklerin ince filmlerini, taban malzeme yüzeyine yapışan katyonlar (pK_a^+) ve anyonlar (aA_p^-) arasında, katı-çözelti ara yüzeyinde meydana gelen ve aşağıda gösterilen heterojen kimyasal reaksiyonlarla büyütmeyi amaçlayan bir yöntemdir.

$$(pK_{aq}^{a+} + qX_{aq}^{b-}) + (b'Y_{aq}^{q'} + aA^{p-}) \rightarrow KpAa_s \downarrow + qX_{aq}^{b-} + b'Y_{aq}^{q'+}$$

ile birlikte $ap = bq = b'q'$, (3.1)

burada *K* katyonu (Cd⁺², Zn⁺², Fe⁺³, Cu^{+,} In⁺³ vs.), *p* katyonların sayısını, *a* katyonun üzerindeki yükünün sayısal değerini, *X* katyonik çözeltideki negatif yüklü iyonu (SO₄⁻², NO⁻³, Cl⁻), *q* katyonik çözeltideki *X* in sayısını, *b X* in üzerindeki yükünün sayısal değerini, *b*' anyonik çözeltideki *Y* nin sayısını, *q*' *Y* nin üzerindeki yükünün sayısal değerini, *Y* kalojen iyona tutunan iyonu, *A* anyonu (O, S, Se ve Te), *a*' ise anyon sayısını gösterir. Kompleks terim kullanılarak yukarıdaki reaksiyon,

$$P[(KC)^{a_{+}}]_{aq} + qX^{b_{-}}_{aq} + b'Y^{q'}_{aq} + aA^{p_{-}} \rightarrow Kp'Aa'_{s} \downarrow + C + qX^{b_{-}}_{aq} + b'Y^{q'_{+}}_{aq}$$
(3.2)

şeklinde yazılabilir. Burada *C* kompleks terimdir. Şekil 3.1 SILAR'ın temel basamaklarını gösterir. Bu da adsorpsiyon, durulama (1), reaksiyon ve durulama (2) şeklinde en az dört adımda gerçekleşir.



Şekil 3.1. SILAR yönteminin sistematik diyagramı.

*(a) K^+X^- adsorpsiyonu ve elektriksel ikili katmanın oluşumu, (b) durulama (I) fazla ve yapışmayan K^+ ve X^- iyonlarının uzaklaştırılması, (c) daha önce yapışan K^+ iyonları ile A^- iyonlarının KA oluşturacak şekilde reaksiyona girmesi, (d) taban malzeme yüzeyinde oluşan KA bileşiğinden fazla ve reaksiyona girmeyen parçacıkların uzaklaştırılması.

Adsorpsiyon: SILAR işleminin ilk adımında öncül çözelti içinde yer alan katyonlar taban malzemenin yüzeyine yapışırlar ve Helmholtz elektronik ikili tabakasını oluştururlar. Bu tabakalar pozitif yüklü ve negatif yüklü iki tabakadan meydana gelir. Pozitif tabaka katyon iyonlarından, negatif tabaka ise katyon iyonlarının karşıtlarından oluşur.

Durulama (1): Bu adımda fazladan yapışan pK^{a+} ve X iyonları çalkalanarak difüzyon tabakalarından uzaklaştırılır. Bunun sonucu doymuş, elektriksel çift tabakalardır.

Reaksiyon: Bu adımda anyonik öncül çözelti içindeki anyonlar sisteme dâhil olur. *KpAa* nın sahip olduğu düşük kararlılıktan dolayı yüzeyde katı bir madde oluşur. Bu basamakta taban malzeme yüzeyinde pK^{a+} ve aA^{p-} iyonları arasında reaksiyon gerçekleşir.

Durulama (II): SILAR döngüsünün bu son adımında fazla ve reaksiyona girmemiş parçacıklar aA^{p-} , X, Y ve difüzyon tabakalarından oluşan reaksiyon yan ürünleri taban malzeme yüzeyinden uzaklaştırılır.

Bu döngüyü tekrar etmek suretiyle *KpAa* şeklindeki ince film malzemesi büyütülebilir. Yukarıda bahsedilen adımları takip ederek, tek bir döngüde filmin kalınlığındaki maksimum artışın teorik olarak tek bir katman olacağı söylenebilir. Bunun sonucu *KpAa* bileşiğinin tek bir tabakasıdır. Ölçülen toplam film kalınlığı reaksiyon sayısına bölünerek, büyüme oranı tespit edilebilir. Bu sayısal değer belirtilen koşullardaki büyüme oranını verir. Eğer ölçülen büyüme oranı malzemenin örgü parametresini aşarsa, çözeltide homojen bir çökelme meydana gelebilir. Buna karşın pratikte kalınlık tek bir tabakadan az veya çok olabilir. Bu nedenden dolayı işlem, taban malzemeyi ardışık olarak büyütülmek istenen malzemenin çözünebilir tuzlarını içeren çözeltilere ve daha sonra da yüksek oranda saflaştırılmış de-iyonize su içerisine daldırmak suretiyle devam ettirilir (Pathan *et al.* 2003).

3.2.1. SILAR metodunda filmin büyümesine etki eden parametreler

SILAR metodunun en önemli avantajlarından birisi büyütme parametrelerinin kolay kontrol edilebilmesidir. Bu metotta ince filmin büyümesine etki eden parametreleri çözeltilerin konsantrasyonu ve pH'sı, taban sıcaklığı ve tur sayısı şeklinde sıralayabiliriz.

3.2.1.a Çözelti konsantrasyonu

Çözelti konsantrasyonu SILAR metodunun etkili parametrelerinden birisidir. Kullanılan anyonik ve katyonik çözeltilerin konsantrasyonlarının çok düşük olması elde edilen ince filmlerin amorf bir yapıya sahip olmasına neden olabilir. Artan çözelti konsantrasyonu çözelti içerisindeki iyonların konsantrasyonunu da arttırmakta buna bağlı olarak film büyümesi hızlanmakta bir başka deyişle tur başına büyüme oranı artmaktadır. Örneğin Lindroos *et al.* (1997) tarafından yapılan çalışmada Cu(CH₃COO)₂ katyonik çözeltisinin konsantrasyonu 0,005M'dan 0,05M'a arttırıldığında elde edilen bakır sülfür ince filmlerin tur başına büyüme oranının 0,05 nm'den 0,3 nm'ye yükseldiği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra çözelti konsantrasyonu arttırılarak daha düşük özdirence ve daha büyük tanecik büyüklüğüne sahip filmler elde etmek mümkündür (Kundakçı 2007). Çözelti konsantrasyonunun çok fazla arttırılması durumunda ise yine amorf yapıya sahip filmler elde edilebilir ayrıca taban malzeme yüzeyinde tortu ve gözenekli yapıların oluşumu ve filmin taban malzeme yüzeyinden dökülmesine bağlı olarak film kalınlığında azalma gözlenebilir (Pathan *et al.* 2002; Ubale *et al.* 2006).

3.2.1.b Çözelti pH'sı

pH bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden bir ölçü birimi olup 0 dan 14'e kadar olan bir skalada ölçülür. pH'ın tanımı hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması olarak verilir.

$$pH = -\log[H^+] \tag{3.3}$$

Bir maddenin pH değeri hidrojen iyonu [H⁺] ile hidroksil iyonu [OH⁻] konsantrasyonlarına direk bağlıdır. Eğer hidrojen iyonu konsantrasyonu hidroksil iyonu konsantrasyonundan büyük ise çözeltinin asidik olduğu söylenir ve bu durumda pH değeri 7'den küçüktür. Eğer hidroksil iyonu konsantrasyonu hidrojen iyonu konsantrasyonundan büyük ise çözeltinin bazik olduğu söylenir ve bu durumda
çözeltinin pH değeri 7'den büyüktür. SILAR metodunda kullanılan katyonik çözeltiler asidik, anyonik çözeltiler ise bazik özellik göstermesi istenilen bir durumdur. Kullanılan çözeltilerin uygun pH değerlerine sahip olmaları önemlidir. Örneğin çözeltinin pH değerinin düşük olması çözelti içerisindeki iyonların hidrojen iyonları ile, yüksek olması ise çözelti içerisindeki iyonları hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek taban malzeme yüzeyinden uzaklaşmalarına neden olabilir (Kundakçı 2007). Literatürde pH etkisi ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda CBD yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmalarda çözelti pH'sının filmlerin kompozisyonunu (Lakshmi *et al.* 2000) ve kalınlığını (Antony *et al.* 2005; Nasr *et al.* 2006) etkilediği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra artan çözelti pH'sının elde edilen filmlerin özdirencinde bir azalmaya neden olabildiği gözlenmiştir (Antony *et al.* 2005).

3.2.1.c Taban sıcaklığı

SILAR metodunun uygulanması sırasında çözeltiler bir sıcaklık kontrol ünitesi üzerine yerleştirilebilir ve böylece taban sıcaklığı istenilen değere ayarlanabilir. Çözeltilere uygulanacak uygun bir taban sıcaklığı çözelti içerisinde yer alan iyonların kinetik enerjilerini ve dolayısıyla difüzyon hızlarını arttırır. Bu sayede daha düşük tur sayıları neticesinde istenilen kalınlıkta ince filmler büyütülebilir. Bunun yanı sıra artan taban sıcaklığı tanecik büyüklüğü ve film yüzeyinin pürüzlülüğünü arttırabilir. Taban sıcaklığının çok fazla olması durumunda ise iyonların taban malzeme yüzeyine aşırı difüzyonu tortu oluşumun neden olur (Kundakçı 2007; Yang *et al.* 2009).

3.2.1.d SILAR tur sayısı

SILAR metodunda büyütme parametrelerinden birisi de tur sayısıdır. Tur sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir. Eğer tur sayısı az olursa film oldukça ince olacağından amorf yapıda filmler elde edilir. Tur sayısı arttıkça daha kalın ve kararlı filmler elde edilirken yapının amorftan polikristale dönüşmesi sağlanabilir (Laukaitis *et al.* 2000; Lindroos *et al.* 1997). Tur sayısının artması yüzey pürüzlülüğünün ve tanecik

büyüklüğünün artmasına da neden olabilir (Lindroos *et al.* 2000; Ateş *et al.* 2009). Bu durumda tanecikler arasındaki boşluklar da azalacağından daha düşük özdirence sahip filmler elde edilebilir (Kundakçı 2007). Tur sayısının çok fazla arttırılmasının da filmler üzerinde olumsuz etkileri vardır. Yapılan çalışmalarda tur sayısının belli değerler üzerine çıkmasının film üzerinde tortu oluşmasına bunun yanı sıra bazı durumlarda filmin yüzeyden dökülmesine bağlı olarak film kalınlığının azalmasına neden olduğu gözlenmiştir. Örneğin Sartale *et al.* (2000) tarafından yapılan çalışmada SILAR yöntemiyle büyütülen Cu_xS ince filmlerin kalınlığının 25 tura kadar, artan tur sayısıyla birlikte arttığı, ancak daha sonra filmin yüzeyden dökülmesine bağlı olarak kalınlığının azaldığı belirlenmiştir.

3.3. Altlıkların Hazırlanması

Bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin SILAR yöntemi kullanılarak büyütülmesi için cam, seramik ve n-Si taban malzemeler kullanıldı.

Cam altlıklar öncelikle deterjanlı su içerisinde pamuk kullanılarak, daha sonra sırasıyla aseton ve 1:1 etanol:su karışımlarında 10'ar dakika ultrasonik olarak temizlendi. Son olarak bu altlıklar saf su ile durulandı (Pahtan *et al.* 2002). Seramik altlıkların temizlenmesi için ise yalnızca deterjanlı su ve pamuk kullanıldı.

Taban malzeme olarak kullanılan (100) yönelimli, 400 μ m kalınlıklı ve 1–10 Ω -cm özdirence sahip n-Si altlıklar, yüzeyinin parlak olması ve çeşitli mekanik kirlilikler ihtiva etmemesinden dolayı parlatmaya gerek duymadan direk olarak kimyasal temizleme işlemi ile temizlendi. Kimyasal temizleme işlemi aşağıda belirtilen adımlar sırasıyla takip edilerek gerçekleştirildi.

- 1. Asetonda 10 dakika ultrasonik olarak yıkandı.
- 2. Metanolde 10 dakika ultrasonik olarak yıkandı.
- 3. De-iyonize su içerisinde yıkandı.

4. RCA 1 ile yıkandı.

 $(H_2O:H_2O_2:NH_3:6:1:1 \text{ de } 60^\circ\text{C'de } 10 \text{ dakika kaynatıldı})$

- 5. De-iyonize su içerisinde yıkandı.
- 6. %10 seyreltik HF ile yıkandı.
- 7. De-iyonize su içerisinde yıkandı.
- 8. RCA 2 ile yıkandı.

 $(H_2O:H_2O_2:HF:6:1:1 \text{ de } 60^\circ\text{C'de } 10 \text{ dakika kaynatıldı})$

- 9. De-iyonize su içerisinde yıkandı.
- 10. %10 seyreltik HF ile yıkandı.
- 11. 15–20 dakika de-iyonize suda bekletildi.
- 12. Azot gazı ile kurutuldu.

3.4. Omik Kontakların Yapılması

Temizlenen n-Si'a omik kontak yapmak için Au-Sb alaşımı (%0,1 Sb) kullanıldı. %10'luk seyreltilmiş HF kullanılarak temizlenen Au-Sb alaşımı molibden ısıtıcıya yerleştirildi ve silisyum yüzeyine 10⁻⁵ torr basınç altında buharlaştırıldı. Daha sonra numune 420°C'de 3 dakika azot atmosferinde tavlanarak düşük dirençli omik kontaklar elde edildi.

3.5. Çözeltilerin Hazırlanması

Bakır sülfür ince filmlerin cam, seramik ve n-Si taban malzemeler üzerine büyütülmesi için içerisine amonyak katılmak suretiyle pH değeri 10'a ayarlanan CuSO₄ ve pH değeri yaklaşık 12 olan Na₂S çözeltileri kullanıldı.

Yapılan çalışmada amaca uygun olarak çeşitli molaritelerde CuSO₄ ve Na₂S çözeltilerini hazırlamak için, uygun miktarlarda susuz CuSO₄ ve Na₂S+9H₂O tuzları de-iyonize su içerisinde, oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak çözüldü.

Bakır selen ince filmlerin cam, seramik ve n-Si taban malzemeler üzerine büyütülmesi için tartarik asit ile kompleks hale getirilmiş ve pH değeri 2 olan CuSO₄ ve pH değeri yaklaşık 11 olan Na₂SeSO₃ çözeltileri kullanıldı.

Na₂SeSO₃ çözeltisi metalik selenyumun derişik Na₂SO₃ çözeltisi içerisinde çözülmesiyle elde edildi (Kale *et al.* 2004). Na₂SeSO₃ çözeltisi her bir büyütme işlemi öncesinde taze olarak hazırlandı ve kullanıldı.

3.6. Bakır Sülfür İnce Filmlerin Büyütülmesi

Bakır sülfür ince filmlerin üretimi, CuSO₄ ve Na₂S çözeltileri kullanılarak SILAR yöntemi ile gerçekleştirildi. Büyütme işlemi öncesinde n-Si'un parlak yüzeyinde oluşan doğal oksit tabaka HF+10H₂O çözeltisi kullanılarak giderildi ve de-iyonize su içerinde 30 saniye süreyle durulandı. İşlemler oda sıcaklığında ve kullanılan çözeltileri çevreleyen atmosfer basıncı altında yapıldı. Bakır sülfür ince filmlerin büyütülmesi için kullanılan hazırlık parametreleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

	Kullanılan Çözeltiler		
Parametreler	Bakır Sülfat	Sodyum Sülfür	
	(CuSO ₄)	(Na ₂ S)	
Konsantrasyon (M)	0,1	0,05	
pН	~10	~12	
Daldırma Süresi (saniye)	20	20	
SILAR Tur Sayısı	25		

Çizelge 3.1. Bakır sülfür ince filmlerinin büyümesi için kullanılan parametreler

Bakır sülfür ince filmlerinin üretimi için, SILAR yönteminin deneysel uygulanışı şu şekildedir:



Şekil 3.2. Bakır sülfür ince filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesinin şematik gösterimi.

Şekil 3.2'den görüleceği üzere taban malzeme, öncelikle CuSO₄ çözeltisine batırılıp 20 saniye tutuldu, böylece bakır (Cu^{+2}) ve az miktarda sülfat (SO_4^{-2}) iyonları yüzeve tutunmaları sağlandı. İkinci adım olarak taban malzeme de-iyonize su içerisinde 40 saniye calkalandı. Bu şekilde SO_4^{-2} ve zayıf bağlı Cu^{+2} iyonları yüzeyden uzaklaştırıldı. Sonra taban malzeme, Na₂S içerisine batırılıp 20 saniye tutuldu. Böylece çözeltideki sülfür (S⁻²) iyonlarının, önceden yapışmış bakır iyonları ile reaksiyona girmeleri sağlandı. Son olarak taban malzeme reaksiyona girmeyen zayıf bağlı sodyum (Na⁺) ve sülfür (S⁻²) iyonlarının uzaklaştırılması için 40 saniye süreyle de-iyonize su içerisinde calkalandı. Böylece bir SILAR döngüsü tamamlandı. Bu şekildeki SILAR döngülerinin tekrarlanması neticesinde taban malzeme üzerinde bakır sülfür ince film tabakası elde edildi. Buradaki daldırma ve durulama zamanları deneysel olarak belirlendi ve yapılan denemelerde, SILAR döngü sayısı cesitli değerlerde tekrarlandı. Artan tur sayısının elde edilen filmlerin renginin koyu yeşilden siyaha dönüşmesine neden olduğu görüldü. Cam, n-Si ve seramik üzerine homojen bir bakır sülfür ince film tabakası yaklaşık 25 turda elde edildi. Bununla birlikte SILAR tur sayısının 25'i aşması durumunda ise özellikle cam ve n-Si taban malzeme yüzeyinde oluşan filmlerin dökülmeye başladığı gözlendi.

3.7. Bakır Selen İnce Filmlerin Büyütülmesi

Bakır selen ince filmler CuSO₄ ve Na₂SeSO₃ çözeltileri kullanılarak SILAR tekniği ile büyütüldü. Büyütme işlemi öncesinde n-Si'un parlak yüzeyinde oluşan doğal oksit tabaka HF+10H₂O çözeltisi kullanılarak giderildi ve de-iyonize su içerinde 30 saniye süreyle durulandı. İşlemler oda sıcaklığında ve kullanılan çözeltileri çevreleyen atmosfer basıncı altında yapıldı. Bakır selen ince filmlerin büyütülmesi için kullanılan hazırlık parametreleri Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

	Kullanılan Çözeltiler		
Parametreler	Bakır Sülfat + Tartarik Asit	Sodyum selenosülfit	
	(CuSO ₄ +TA)	(Na_2SeSO_3)	
Konsantrasyon (M)	0,1	0,05	
pН	~2	~11	
Daldırma Süresi (saniye)	20	20	
	45 (cam için)		
SILAR Tur Sayısı	30 (n-Si için)		
	60 (seramik için)		

Çizelge 3.2. Bakır selen ince filmlerinin büyümesi için kullanılan parametreler

Bakır selen ince filmlerinin üretimi için, SILAR yönteminin deneysel uygulanışı şu şekildedir:



Şekil 3.3. Bakır selen ince filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesinin şematik gösterimi.

Şekil 3.3'den görüleceği gibi taban malzeme, öncelikle CuSO₄ çözeltisine batırılıp 20 saniye tutuldu, böylece bakır (Cu⁺²) ve az miktarda sülfat (SO₄⁻²) iyonları yüzeye tutunmaları sağlandı. İkinci adım olarak taban malzeme saf su içerisinde 40 saniye çalkalandı. Bu şekilde SO₄⁻² ve zayıf bağlı Cu⁺² iyonları yüzeyden uzaklaştırıldı. Sonra taban malzeme, Na₂SeSO₃ içerisine batırılıp 20 saniye tutuldu. Böylece çözeltideki selenyum (Se⁻²) iyonlarının, önceden yapışmış bakır iyonları ile reaksiyona girmeleri sağlandı. Son olarak taban malzeme reaksiyona girmeyen zayıf bağlı sodyum (Na⁺) ve selenyum (Se⁻²) iyonlarının uzaklaştırılması için 40 saniye süreyle saf su içerisinde çalkalandı. Böylece bir SILAR döngüsü tamamlandı. Bu şekildeki SILAR döngülerinin tekrarlanması neticesinde taban malzeme üzerinde koyu yeşil renkte bakır selen ince filmi büyütüldü. Buradaki daldırma ve durulama zamanları deneysel olarak belirlendi. Cam ve n-Si yüzeyine hemen hemen homojen bir bakır selen ince film tabakası sırasıyla 45 ve 30 turda elde edilirken seramik taban malzeme üzerine homojen bir bakır selen ince film tabakası yaklaşık 60 turda elde edildi. Tur sayısının bu değerleri aşması durumunda filmlerin yüzeyden döküldüğü gözlendi.

3.8. Film Kalınlıklarının Belirlenmesi

SILAR yöntemi kullanılarak büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin kalınlıkları kütle farkı yöntemiyle,

$$t = \frac{m}{A\rho} \tag{3.4}$$

formülü kullanılarak hesaplandı. Burada *m* filmin kütlesi, *A* filmin alanı ve ρ ise filmin yoğunludur. Büyütülen filmin kütlesinin belirlenmesi için temizlenen taban malzeme büyütme işleminden önce ve büyütme işleminin ardından 0,00001 g hassasiyete sahip dijital terazi kullanılarak tartıldı.

3.9. Doğrultucu Kontakların Yapılması

Doğrultucu kontaklar, n-Si yüzeyine SILAR metodu kullanılarak büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmler üzerine bakır metalinin buharlaştırılması neticesinde oluşturuldu. Buharlaştırma işlemi öncesi bakır metali HF+10H₂O çözeltisi kullanılarak temizlendi. Buharlaştırma işlemi 10⁻⁵ torr basınç altında ve kontak alanlarını belirlemek için 1mm çaplı maskeler kullanılarak gerçekleştirildi. Böylece bakır sülfür arayüzey tabakalı Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve bakır selen arayüzey tabakalı Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb ve bakır selen arayüzey tabakalı Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapılar elde edildi. Elde edilen bu yapılar şematik olarak Şekil 3.4'de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapıların şematik gösterimi.

3.10. Soğurma Yöntemiyle Filmlerin Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesi soğurma yöntemidir. Bu yöntemle yasak enerji aralığını belirlemede soğurma katsayısı ile yasak enerji aralığı arasındaki,

$$(\alpha h v)^n \approx (h v - E_g) \tag{3.5}$$

ifadesinden yararlanılır. Bu denklemde h Planck sabiti, α soğurma katsayısı ve v ise frekanstır. Soğurma yönteminde $(\alpha h v)^n$ 'nin hv'ye karşı grafiği çizilir (Şekil 3.5). Bu değişimin lineer kısmı için çizilen doğrunun hv eksenini kestiği noktadaki $[(\alpha h v)^n] = 0$ enerji değeri incelenen malzemenin yasak enerji aralığı değerini verir. Burada n=2 ise malzeme direkt bant aralığına, n=1/2 ise indirekt bant aralığına sahip olacaktır



Şekil 3.5. $(\alpha h v)^n$ 'nin h v'ye göre değişimi.

3.11. X-ışınları Difraksiyonu

X-ışını difraksiyonu (XRD) bir numunede mevcut kristal fazlarını ve bu fazların zorlanma, tanecik büyüklüğü, tercihli yönelim gibi yapısal özelliklerini incelemek için kullanılan güçlü bir tekniktir. XRD ayrıca ince filmlerin ve çoklu tabakaların kalınlığını belirlemek ve amorf malzemeler ve ara yüzeylerin atomik düzenlenmelerini incelemek için de kullanılır.

XRD atomlar arası mesafenin doğru bir şekilde ölçümünü sağlar. XRD incelmelerinde numuneye temas olmadığından ve herhangi bir numune hazırlama işlemine gerek duyulmadığından numunenin bozulması söz konusu değildir. Ölçülen XRD şiddetlerinden ara yüzeylerin veya çoklu tabakaların atomik düzenlenmeleri hakkında nicel ve doğru bilgiler elde edilebilir. Bu yöntem difraksiyon şiddetlerinin daha büyük olmasından dolayı yüksek atom numarasına sahip elementler için daha duyarlıdır. Küçük atom numarasına sahip malzemeler için difraksiyon şiddetlerinin düşük olması daha geniş yüzeye (~0,5 cm) sahip numuneler gerektirir. Bu durumda elde edilen bilgi, geniş bir alanın ortalaması içindir. Laboratuar temelli XRD cihazları yaklaşık 50 Å kalınlığa kadar sinkrotron radyasyon daha ince filmlerin duyarlı iken karakterizasyonuna imkân sağlar ve birçok malzeme için mono atomik tabakalar analiz edilebilir. XRD genellikle uzaysal bir çözünürlük sağlamaz ancak özel uygulamalar için mikrofokus kaynak ve uygun kalınlıkta (~1 µm) film kullanılarak yaklaşık 10 µm'den büyük çözünürlük elde edilebilir. Güçlü bir sikrotron X-ışını radyasyonunun kullanılması bu iki dezavantajı bir miktar ortadan kaldırsa da sinkrotron kaynakların kullanımı çok yaygın değildir. Yapının kalınlığın bir fonksiyonu olduğu malzemeler için XRD kullanılmaz.

İnce filmleri için XRD, zorlanmayı, fazların varlığın ve kompozisyonunu doğru bir şekilde belirlemesinden dolayı birçok teknolojik uygulama için önemlidir. Yarıiletken ve optik malzeme uygulamalarında XRD, filmlerin elektronik ve optik özelliklerini etkileyen zorlanma halleri, yönelim ve epitaksiyel filmler için kusurları belirlemek için kullanılır. Manyetik filmler için XRD mevcut fazları ve tercihli yönelimi, metalurjik uygulamalarda ise zorlanma, yüzey tabakaları ve ince filmleri belirlemek için kullanılır. Ayrıca XRD paketleme malzemeleri için difüzyon ve arayüzeydeki faz oluşumunu incelemek için de kullanılır.

Şekil 3.6; 20, gelen ve kırınıma uğrayan X-ışıları arasındaki açı olmak üzere bir XRD deneyinin temel özelliklerin göstermektedir. Tipik bir XRD deneyinde difraksiyon şiddeti 20'nın ve numunenin yöneliminin bir fonksiyonu olarak ölçülür. Kullanılan X-ışınlarının dalga boyu λ genellikle 0,7–2 Å aralığındadır ki bu 6–17 keV enerjiye sahip X-ışınlarına karşılık gelir (E=12,4 keV/ λ).



Şekil 3.6. Tipik bir XRD deneyinin temel özellikleri.

Kristalin atomik düzlemlerinden saçılan X-ışınları yapıcı bir girişim oluşturduğu zaman bir difraksiyon piki gözlenir. Aralarındaki mesafe d_{hkl} olan düzlemlerden meydana gelecek yapıcı girişim şartı Bragg kanunuyla verilir:

$$\lambda = 2d_{hkl} Sin\theta_{hkl} \tag{3.6}$$

Burada θ_{hkl} atomik düzlemler ile gelen veya saçılan X-ışını demeti arasındaki açıdır. Difraksiyonun gözlenebilmesi için dedektör $2\theta_{hkl}$ difraksiyon açısına konumlandırılmalı ve kristal; difraksiyon düzlemlerinin normalinin gelen ve difraksiyona uğrayan Xışınlarının aynı düzlemde olması ve difraksiyon demetleri ile gelen X-ışını arasındaki açının Bragg açısına θ_{hkl} eşit olması için uygun bir şekilde yönlendirilmelidir. Tek kristaller veya epitaksiyel ince filmler için her bir *hkl* düzlemine karşılık tek bir numune yönelimi olduğundan bu difraksiyon şartları yeterlidir. Diğer yandan ince filmler küçük kristal bölgelerinden oluştuklar için yönelimde bir dağılıma sahiptirler. Eğer bu dağılım tamamen rastgele ise difraksiyon şartlarını sağlayacak herhangi bir kristal bölgesinden difraksiyon meydana gelir. Difraksiyona uğrayan X-ışınları, bir toz kırınım deseni oluşturacak şekilde gelen ışının etrafında $2\theta_{hkl}$ açılış açısıyla bir koni oluşturacak şekilde ortaya çıkarlar. İnce filmler, tek kristaller ve tozlar arası bir sınıf malzemelerdir ve çoğunlukla lifli bir karakteristiğe sahiptirler. Yani, filmdeki tüm kristaller taban malzeme yüzeyine paralel aynı atomik düzlemlere sahiptirler ancak rastgele dağılmışlardır. Bazen de ince filmler tercihli yönelim gösterirler yani çoğu kristal bölgesi, taban malzemeye paralel aynı atomik düzlemlere sahip olur.

Bir ince film içerisindeki kristallerin yönelimi; epitaksiyelden eksiksiz lifli karakteristiklere, tercihli yönelim ve rastgele dağılıma kadar değişebilir. Yönelimin derecesi, yalnızca ince film özelliklerini etkilemez aynı zamanda ölçüm metotları ve birçok faza sahip ince filmlerde mevcut fazların belirlenmesindeki zorluk üzerinde önemli bir etkisi vardır.

Ince filmlerin difraksiyon gücünün çok düşük olması nedeniyle ince film XRD'si için enstrümantasyon ve teknikler difraksiyon şiddetini arttırmak ve backroundu azaltmak için tasarlanmıştır. Temel olarak iki sınıf ölçüm tekniği vardır. Bunlardan ilki ve eski olanında fotoğraf filmi kullanılır. Bu metot iki boyutlu hızlı bir önbilgi sağlar. Bununla birlikte bilgisayar ve yüksek güçlü X-ışını jeneratörlerindeki gelişme difraksiyona uğrayan X-ışınlarının foton sayaçları ile dedekte edildiği difraktometrelerin yaygın bir şekilde kullanılmasına yol açmıştır. Fotoğrafik metotlarla kıyaslandığında sayaçlar daha doğru ve nicel veriler sağlarlar ve gürültü oranı için yüksek sinyallere sahiptirler. Bundan başka, difraktometreler kolaylıkla otomatikleştirilir ve daha iyi açısal çözünürlük sağlarlar. Son zamanlarda 2θ aralığında tarama için paralel dedeksiyon kullanan konuma duyarlı dedektörlerin kullanımı artmaktadır.

XRD ölçümlerinde kullanılan çeşitli geometriler vardır. Bunlardan bazıları; tercihli veya rastgele yönelimli polikristal ince filmler için yaygın bir şekilde kullanılan Bragg-

Brentano geometrisi, ince filmler için iyi bir duyarlılık sağlayan Seemann-Bohlin geometrisi ve sırasıyla epitaksiyel ve çok ince epitaksiyel ince filmlerin analizi için kullanılan çift kristal difraktometre (DCD) ve Grazing Incidence X-ışını difraksiyonu (GIXD) geometrileridir.

İnce film XRD'sinin en önemli kullanımı fazların belirlenmesidir. RBS, XPS ve XRF gibi teknikler film stokiometrisi ile ilgi sonuçlar verse de XRD pozitif faz belirleme sağlar. Bu belirleme difraksiyon desenlerinde ölçülen d mesafelerinin ve küçük çapta onların tümleşik difraksiyon şiddetlerinin JCPDS toz difraksiyon dosyalarındaki bilinen standartlarla karşılaştırılması neticesinde yapılır. Bununla birlikte ince filmler çoğunlukla tercihli yönelime sahiptir ve bu durum ölçülen şiddetlerin rastgele yönelimli kristaller için olan JCPDS dosyaları ile uyumlu olmamasına neden olur. Birden fazla faz içeren filmler için her bir fazın oranı difraksiyon desenlerindeki tümleşik şiddetlerden belirlenebilir. Eğer filmdeki fazlar rastgele yönelime veya nerdeyse tamamen lifli bir karakteristiğe sahipse, bu belirleme işlemi basittir. Bununla birlikte bazı tercihli yönelimler varsa faz oranlarının belirlenmesi, birçok numune yöneliminde tümleşik şiddetlerin incelenmesini gerektirir. Bu durum zaman kaybına neden olur. Bundan başka çok fazlı örnekler için, tümleşik şiddetlerin fazların belirlenmesinde yararlı olmamasından dolayı, tercihli yönelim pozitif faz belirlemesini zor bir hale getirebilir. Örneğin toz deseninde güçlü olan pikler, tercihli yönelime sahip numunelerde zayıf olabilir, hatta hiç görünmeyebilirler. Bu zorluk, verilerin yalnızca bir numune yöneliminden elde edilebilir olması durumunda veya fazların birden fazla difraksiyon piki oluşturması durumunda daha da vahim olabilir.

Faz belirlemede kullanılan diğer metotlar, TEM ve elektron difraksiyonudur. Bunlar, küçük atom numarasına sahip malzemeleri, çok ince filmleri ve ayrı tanecikler içeren küçük alanların karakterizasyonu için daha kullanışlı olabilirler. Tamamlanmamış karakteristiğe sahip çok fazlı filmler için bu metotlar ve XRD birbirini tamamlayıcı niteliktedir. Çünkü yaygın olarak kullanılan geometrilerde bu metotlar ince film yüzeyine dik olan atomik düzlemleri incelerken, XRD paralel olan atomik düzlemleri inceler. Filmlerin yaklaşık olarak tamamlanmış lifli karakteristiğe sahip olması

durumunda belirleme basittir ve elde edilen difraksiyon deseninin bulk malzemeden elde edilen desenle karşılaştırılmasıyla gerçekleştirilir.

Difraksiyon piklerinin konumları ve dolaysıyla atomlar arası mesafeler XRD ile doğru bir şekilde belirlenebilir ve bu durum XRD yöntemini homojen ve homojen olmayan zorlanmaların karakterizasyonu için iyi bir yöntem haline getirir. Homojen veya uniform elastik zorlanmalar difraksiyon piklerinin konumlarını kaydırır ve eğer $d_{0,hkl}$ zorlanmanın olmadığı durumda d mesafesi ise ($d_{hkl} - d_{0,hkl} / d_{0,hkl}$), (hkl) doğrultusundaki elastik zorlanma bileşenidir.

Elastik olmayan zorlanmalar kristalden kristale veya tek kristale değişiklik gösterir ve bu durum difraksiyon piklerinde artan sin θ ile birlikte artan bir genişlemeye neden olur. Difraksiyon piklerindeki genişleme sonlu kristal büyüklüğünden de kaynaklanabilir ancak burada genişleme sin θ 'dan bağımsızdır. Hem kristal büyüklüğünün hem de homojen olamayan zorlanmaların pik genişlemesine katkıda bulunması durumunda, birçok difraksiyon sırası için pik şekillerinin dikkatli bir şekilde incelenmesi ile bu katkılar ayrı ayrı belirlenebilir. Bundan başka difraksiyon piklerinin şekilleri başka bazı kusurlar hakkında da bilgi verebilir. Homojen olmayan zorlanmaların olmaması durumunda kristal büyüklüğü (tanecik büyüklüğü) L, pik genişliğinden $\Delta 2\theta$ Scherrer formülüyle

$$L \approx \frac{\lambda}{(\Delta 2\theta) \cos \theta} \tag{3.7}$$

bulunabilir. Tanecik veya kristal büyüklüğü TEM kullanılarak direk görüntüleme yoluyla da belirlenebilir. Bu metot bölgesel bir inceleme olduğundan, XRD'ye göre kusurlar hakkında daha detaylı bilgiler sağlayabilir. Her ne kadar birtakım zorlanma ölçüm aletleri, homojen zorlanmaları ölçse de, zorlanma ölçümleri için XRD'den daha iyi bir alternatif yoktur.

Ayrıca XRD; polikristal filmler için tercihli yönelim miktarı, epitaksiyel ve çok dokulu ince filmlerin kalınlıklar, iki tabakalı ince filmler için arayüzey difüzyonu ve çok tabakalı yapılarda fazların ve yapısal özelliklerin belirlenmesi için de kullanılabilen bir yöntemdir (Brundle 1992).

3.12. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bir elektron mikroskobu, numunenin büyütülmüş bir görüntüsünü elde etmek için elektron demeti kullanan düzenektir. Bir taramalı elektron mikroskobu; bir elektron tabancası, bir lens sistemi, tarayıcı bobinler, bir elektron toplayıcı ve bir katot ışını tüpünden oluşur. Birçok numune için elektronların enerjisi genellikle 10–30 keV iken yalıtkan numuneler için bu enerji değeri birkaç yüz elektron volt kadar düşük olabilir. Elektronların kullanılmasının optik mikroskoplara göre iki önemli avantajı vardır. Bunlardan ilki elektronların dalga boyunun fotonların dalga boyuna kıyasla daha küçük olması nedeniyle daha geniş büyütmelere imkân sağlaması diğeri ise alan derinliğinin daha yüksek olmasıdır.

De-Broglie Hipotezine göre elektronun dalga boyu λ_e elektronunun hızına υ veya hızlandırma voltajına *V*,

$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2qmV}} = \frac{1,22}{\sqrt{V}} [nm]$$
(3.8)

şeklinde bağlıdır. Buna göre V=10,000 V'luk bir gerilim değeri için $\lambda_e=0,012$ nm olur. Bu dalga boyu değeri görünür ışığın dalga boyuna kıyasla (400–700 nm) çok küçüktür. Bu da SEM'in çözünürlüğünün optik mikroskoplara kıyasla daha yüksek olacağı anlamına gelir.

SEM görüntüsü, numunenin odaklanmış bir elektron demeti ile taranması ve ikincil ve/veya geri saçılan elektronların dedekte edilmesi neticesinde elde edilir. Elektronlar

ve fotonlar her bir demet bölgesine gönderilir ve ardından dedekte edilirler. İkincil elektronlar geleneksel SEM görüntüsünü oluşturur, geri saçılan elektronlar da bir görüntü oluşturabilir, X-ışınları elektron mikroskoplarında kullanılırlar, yayınlanan ışınlar katodolümünesans olarak bilinirler ve soğrulan elektronlar elektron demeti indüklenmiş akım olarak ölçülürler. Tüm bu sinyaller numunenin taranmasıyla eş zamanlı olarak katot ışını tüpünün parlaklığını kontrol etmek için dedekte edilir ve yükseltilirler. Böylece numunedeki her bir nokta ile görüntüdeki her bir nokta arasında uygunluk sağlanmış olur. Büyütme oranı (M), katot ışını tüpünde taranan alanının taranan numune alanına oranı şeklinde verilir.

$$M = \frac{KITG \ddot{o} r \ddot{u} n t \ddot{u} s \ddot{u} n \ddot{u} n U z u n l u \breve{g} u}{Taranan Numune U z u n l u \breve{g} u}$$
(3.9)

Taranan 100 µm uzunluğundaki bir örneğin görüntüsü 10 cm genişliğinde bir katot ışını tüpü ekranında gösterilirse bu durumda büyütme 1000X olacaktır. 100,000X veya daha üzeri büyütmeler SEM de mümkündür ancak düşük seviyede büyütmeler daha zordur.

Bir SEM görüntüsünün kontrastı birçok faktöre bağlıdır. Düz, homojen bir numunenin görüntüsü hiçbir kontrast göstermez. Eğer numune farklı atom numaralarına sahip malzemelerden oluşmuş ise, sinyalin geri saçılan elektronlardan elde edilmesi durumunda bir kontrast gözlenir. Çünkü geri saçılma katsayısı artan atom numarası (Z) ile birlikte artacaktır. Bununla birlikte ikincil elektron emisyon katsayısı atom numarasının güçlü bir fonksiyonu değildir ve atom numarasının değişimi kayda değer bir kontrast vermez. Kontrast ayrıca yüzey koşulları ve bölgesel elektrik alanlarından da etkilenir. Fakat SEM in kontrastını arttıran en önemli özellik numunenin topografyasıdır. İkincil elektronlar yüzeyin 10 nm aşağısından veya numune yüzeyinden yayınlanırlar. Numune yüzeyinin, üzerine düşen demetin normaline göre eğimli olması durumunda 10 nm içeriye doğru uzanan elektron demetinin yolu $1/\cos \theta$ faktörü ile artacaktır. Burada θ gelen demetin normali ile olan açıdır. Yüzey üzerine düşen demet ile numune arasındaki etkileşim, yolun uzunluğunu ve ikincil elektronların emisyon katsayısı artacaktır. Kontrast C açıya,

$$C = \tan(\theta)d\theta \tag{3.10}$$

şeklinde bağlıdır. $\theta = 45^{\circ}$ için $d\theta = 1^{\circ}$ lik bir açı değişimi %1.75 lik bir kontrast oluştururken, $\theta = 60^{\circ}$ için bu değer %3'e yükselir.

Numunenin yeri SEM'in önemli bir unsurudur. Bu yer numunenin uygun açıda görüntülenebilmesi için numunenin hareket ettirilmesi, eğilmesi ve döndürülmesine imkân sağlamalıdır. SEM görüntülerinin üç boyutlu doğasın açı etkisi ile alakalıdır ve dikkat çeken görüntüler sinyallerin toplanması neticesinde meydana gelir. İkincil elektronlar numuneyi dedektörden uzak doğrultularda bile terk etseler dedektör tarafından çekilir ve toplanırlar. Bu olay optik mikroskoplarda gerçekleşmez, çünkü dedektörden yani gözden uzak noktalardan yansıyan ışınlar gözlemlenemez. Bir SEM görüntüsü, numuneden yansıyan ışığın lenslerden geçip görüntü oluşturduğu optik mikroskoplarda tamamen farklı bir şekilde oluşur. SEM de gerçek bir görüntü yoktur. SEM görüntüsünü oluşturan ikincil elektronlar toplanır, yükseltilir ve bir katot ışını tüpünde görüntülenir. SEM görüntüsü numune alanındaki bilginin katot ışını tüpü alanına taşınması anlamına gelen haritalama sayesinde elde edilir.

Bir SEM cihazı şematik olarak Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Elektron tabancasından yayınlanan elektronlar odaklanmaları ve numuneyi boydan boya taramaları için bir dizi lensten geçerler. Elektron demeti parlak ve enerji aralığı küçük olmalıdır. Tungsten flementli tabancalar termoiyonik emisyon yoluyla enerji aralığı yaklaşık 2 eV olan elektronlar yayınlarlar. Son zamanlarda tungsten kaynakların yerini daha parlak ve enerji farkı daha küçük (~1eV) ve daha uzun ömürlü olan lantan hegzaborit (LaB₆) ve enerji farkı 0,2–0,3 eV olan alan yayınlamalı tabancalar almıştır. Alan yayınlamalı tabancalar LaB₆ kaynaklardan 100 kat, tungsten kaynaklardan ise 1000 kat daha parlaktır ve daha uzun ömürlüdür.

Gelen veya birincil elektron demeti numune yüzeyinden ikincil elektronların salınmasına neden olurlar ve bu elektronlar 10–12 kV'a kadar hızlandırılırlar. Bu elektronları dedekte etmek için yaygın olarak Everhart-Thornley (ET) dedektörler kullanılır. Bu dedektörün en önemli bileşeni, numuneden dedektöre doğru hızlandırılan elektronların çarpması durumunda sintilasyon meydana getiren malzemedir. Sintilatörden çıkan ışık, ışık tüpü yoluyla foto çoğaltıcıya ulaştırılır. Foto çoğaltıcı, ışığın bir fotokatot üzerine düşürülerek elektronların üretildiği ve çoğaltıldığı yerdir. Yüksek kazanç katot ışını tüpünün çalıştırılması için gereklidir. 10–12 kV luk yüksek potansiyel sintilatörden verimli bir ışık yayınlanması için gereklidir (Schroder 2006).



Şekil 3.7. Bir SEM cihazının şematik gösterimi.

Lens tabanlı SEM cihazlarında demet çapı yaklaşık 0,4 nm iken, alan yayınlamalı SEM'lerde yaklaşık 0,1 nm dir. Henüz, elektron demeti ölçümlerinin çözünürlüğü bu kadar iyi değildir. Bu durum yarıiletkende oluşturulabilecek elektron-hol ün şeklinden kaynaklanmalıdır. Elektronlar bir katıyla etkileştiklerinde elastik (doğrultunun değiştiği ve enerji kaybının ihmal edildiği) veya elastik olmayan (enerji kaybının olduğu ve doğrultu değişiminin ihmal edildiği) saçılmayla enerji kaybederler. Elastik saçılma çoğunlukla elektronların çekirdekle etkileşmesi neticesinde olur ve bu durum yüksek atom numarasına sahip malzemelerde ve demet enerjisinin düşük olması durumunda daha olasıdır. Elastik olmayan saçılma, ise çoğunlukla valans veya iç yörüngelerde elektronlarından saçılma neticesindedir. Bu saçılma olayları, başlangıçta kolime edilmiş ve iyi odaklanmış elektron demetinin genişlemesine neden olur.

Verim, elektron demetinin enerjisinin ve numunenin atom numarasının (Z) fonksiyonudur. İkincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, karakteristik ve sürekli Xışınları, Auger elektronları, fotonlar ve elektron-hol çiftleri oluşturulur. Düşük atom numarasına sahip örneklerde, birçok elektron numunenin derinliklerine nüfuz eder ve soğrulur. Yüksek atom numarasına sahip örneklerde ise yüzey yakınlarında oldukça fazla saçılma vardır ve yüzeye gelen elektronların büyük bir bölümü geri saçılır. Numune içerisindeki elektronların dağılımı atom numarasına bağlıdır. Düşük atom numaralı malzemeler için (Z \leq 15) dağılım gözyaşı damlası şeklindedir. 15<Z<40 için şekil daha küreseldir ve Z \geq 40 için ise şekil yarıküreseldir.

Elektronların nüfuz derinliği R_e , numune yüzeyinden elektronun numune içerisinde yörüngesi boyunca ilerlediği ortalama mesafe olarak tanımlanır. R_e için birçok ampirik ifade türetilmiştir. Bunlardan bir tanesi,

$$R_e = \frac{4,28 \times 10^{-6} E^{1.75}}{\rho} (cm) \tag{3.11}$$

şeklindedir. Burada ρ numunenin yoğunluğu (g/cm³), E elektron enerjisidir (keV). Denklem 3.11 20<E<200 keV aralığı için yeterli doğruluğu sağlar.

SEM in yarıiletken uygulamalar için en yaygın kullanımı, bir mikroskop olarak kullanıldığında, devre elemanlarının yüzeyinin görüntülenmesi için, çoğunlukla hata analizi sırasında ve örneğin MOSFET kanal uzunluğu, eklem derinliği vb. için kesitsel analiz ile devre boyutlarının belirlenmesinde kullanılır. SEM ayrıca wafer seri üretiminde çevrimiçi denetlemelerde ve hat kalınlığı ölçümlerinde kullanılır (Schroder 2006).

3.13. Yarıiletken Malzemelerin Özdirencinin Ölçülmesi

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için en çok iki problu, dört problu ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken belli bir bölgedeki elektriksel potansiyel farkın ölçümü, bu yöntemlerin temelidir.

İki problu yöntem ölçümleri için örneklerin şekli tam belirli olmalıdır. Dört problu ve Wan der Pauw yöntemlerinde kullanılan örneklerin şekli serbest olabilir.

İki problu yöntemde kullanılan örnekler düzgün dikdörtgen geometrik şeklinde ve sabit kesit alana sahip olmalıdırlar. Örneğin iki karşı kenar yüzeylerinde akım için kullanılan omik kontaklar bulunmalıdır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. İki problu yöntemle özdirenç ölçme devresi.

Gerilim ölçümleri ($V_{3,4}$) için, akım çizgileri üzerine 3 ve 4 küçük alanlı, birbirinden *l* uzaklıkta omik kontaklar yapılmaktadır.

Homojen bir örnekte özdirencin değeri şu şekilde verilir.

$$\rho = \frac{S}{l} \frac{V_{34}}{I_{12}} \tag{3.12}$$

Burada I_{12} 1 ve 2 numaralı kontaklardan geçen sabit akım, V_{34} 3 ve 4 kontakları arasında oluşan gerilim, S=ab akımın yönüne dik olan örneğin kesit alanı l ise, 3 ve 4 gerilim probları arasındaki uzaklıktır.

Akımın birimi amper, gerilimin birimi volt, örnek boyutlarının birimi santimetre olduğu zaman (3.12) formülüyle hesaplanan özdirencin birimi ohm x cm olur. Özdirenç ölçümlerinde kontakların direncinin etkisini ortadan kaldırmak için yüksek iç dirençli voltmetreler kullanılmaktadır.

Dört problu yöntem yarıiletkenlerin özdirenç ölçümlerinde en çok kullanılan yöntemdir. Örnek şeklinin düzgünlüğüne ve kontakların tam omikliğine bu yöntemde gerek duyulmamaktadır. Dört problu yöntemi kullanmak için örneğin en az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutları, kontak sisteminin boyutlarından daha büyük olmalıdır. Bu ölçümlerde küçük alanlı dört kontak, örneğin düzlemsel yüzeyine yerleşmektedir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Dört prob yöntemiyle özdirenç ölçme devresi.

İki dış (1 ve 4) kontaktan akım (I_{14}) geçirilir ve iki iç (2 ve 3) kontak arasındaki gerilim (V_{23}) ölçülür. Birbirinden eşit uzaklıkta yerleşen dört kontaklı bir sistem kullanıldığında örneğin özdirenci,

$$\rho = 2\Pi l \frac{V_{23}}{I_{14}} \tag{3.13}$$

formülü ile hesaplanabilir. Akımın birimi amper, gerilimin birimi volt, örnek boyutlarının birimi santimetre olduğu zaman özdirencin birimi ohm x cm olur. Dört problu yöntemle özdirenç ölçümü için kullanılan elektrik devre çok basittir (Şekil 3.9). Elektrik güç kaynağından akım 1 ve 4 kontaklarından geçirilmektedir. 2 ve 3 kontakları arasındaki gerilim yüksek iç dirençli voltmetre ile ölçülmektedir. Ölçümler örneğin ısınmaması için düşük akım değerlerinde gerçekleştirilmelidir. Dört problu yöntem ile silisyum kristalinin özdirenci \pm %5 hata ile ölçülebilmektedir.

Wan der Pauw yöntemi, serbest formlu düzlemsel plaka şeklindeki örneklerin özdirenç ölçümlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu ölçümler için örneğin kenarının dört noktasına omik kontaklar yapılır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Wan der Pauw yöntemiyle özdirenç ölçümünde kontakların yerleştirilmesi.

Önce 1 ve 4 kontaklarından akım (I_{14}) geçirilir, 2 ve 3 kontakları arasındaki gerilim farkı (V_{23}) ölçülür ve aşağıdaki formüle göre direnç R_1 hesaplanır.

$$R_1 = \frac{V_{23}}{I_{14}} \tag{3.14}$$

Daha sonra 1 ve 2 kontaklarından akım (I_{12}) geçirilir ve 3 ve 4 kontakları arasındaki gerilim farkı (V_{34}) ölçülür ve R_2 direnci,

$$R_2 = \frac{V_{34}}{I_{12}} \tag{3.15}$$

eşitliğinden bulunur.

Wan der Pauw yönteminin teorisine göre, direncin bu iki değeri ve örneğin özdirenci arasındaki ilişki,

$$\rho = \frac{\pi b}{\ell n 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \tag{3.16}$$

ile verilir. Burada b örneğin kalınlığı, $f(R_1/R_2)$ düzeltme fonksiyonudur. R_1/R_2 oranının birden çok az farklı olduğu durumda, bu yöntemle örneklerin özdirenci çok yüksek bir doğrulukla ölçülebilmektedir. Kontakların alanı büyüktür ve örneğin kenar yüzeyinden düzlem yüzeyine yayıldığı durumda özdirenç ölçüm hataları artmaktadır. Bu hataların sebeplerini ortadan kaldırmak veya azaltmak için özel geometrik formlu örnekler kullanılmaktadır (Caferov 1998).

3.14. Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Ölçülmesi

Yarıiletkenlerin iletkenlik tipini (n-tipi veya p-tipi) bulmak için, birkaç yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri Hall sabitinin (R_H) işaretine bağlıdır. Donor veya n-tipi yarıiletken için Hall sabitinin işareti negatiftir, akseptör veya p-tipi yarıiletken için Hall sabitinin işareti pozitiftir. Termoelektrik ölçümlerden daha basit yöntemle yarıiletkenin iletkenlik tipi belirlenebilir.

Önce, yarıiletkenlerde termoelektrik olayı göz önüne alalım. Yarıiletken (örneğin n-tipi yarıiletken) homojen olamayacak şekilde ısıtıldığında $T_1(x_1)>T_2(x_2)$ (Şekil 3.11.a) elektronların konsantrasyonu daha sıcak bölgede artmakta, x-eksenin pozitif yönünde elektronların konsantrasyon gradyenti oluşmakta ve bu nedenle elektronlar daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgeye doğru hareketlenmektedirler (Şekil 3.11.b). n-tipi yarıiletkende elektronların daha sıcak bölgeden soğuk bölgelere difüzyonu neticesinde, daha sıcak bölgede pozitif hacimsel yük (pozitif yüklü donor iyonlarından oluşmuş) ve daha soğuk bölgede elektron konsantrasyonunun fazlalığından oluşmuş negatif yük meydana gelmektedir. Böylece, sıcaklık gradyanı şartında ısınan yarıiletkende, x₁ ve x₂ noktaları arasında termal elektromotor kuvveti (TEMK) oluşmaktadır. Eğer yarıiletkenin bu noktaları kapalı devre haline getirilirse, bu durumda devreden termoelektrik akımı geçecektir.

p-tipi yarıiletkende, tersine, pozitif yüklü boşlukların daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgeye difüzyonu nedeniyle, daha sıcak bölgede hacimsel negatif elektrik yükü oluşmaktadır.



Şekil 3.11. Yarıiletkenlerde (a) sıcaklığın ve (b) elektron konsantrasyonunun dağılımı.

Böylece, sıcaklık gradyenti şartında ısınan yarıiletkende, kapalı devre termoelektrik akımı oluşmaktadır. n-tipi yarıiletkende, elektronlardan oluşmuş akım ve p-tipi yarıiletkende, boşluklardan oluşmuş akım daha sıcak bölgelerden daha soğuk bölgeler yönünde hareket etmektedir. n-tipi yarıiletkende daha sıcak bölgenin elektrik kutbu pozitif, p-tipi yarıiletkende ise daha sıcak bölgenin elektrik kutbu negatiftir.

Şekil 3.12 termal elektromotor kuvveti yöntemiyle yarıiletkenin yük taşıyıcılarının tipini bulmak için kullanılan devreleri göstermektedir. Bu yöntemde iki prob kullanılır. Probun biri (T₁) ısıtılmakta (yaklaşık 200–300°C'ye kadar) ikinci probun sıcaklığı (T₂) oda sıcaklığında tutulmaktadır. n-tipi yarıiletkende elektronlar daha sıcak (T₁) probu civarından, oda sıcaklığında (T₂) tutulan probun yönünde hareketlenmektedirler. Neticede, daha sıcak probun civarındaki yarıiletken bölgesinin elektrik kutbu pozitiftir

ve bu işaret devredeki voltmetre ile kaydedilmektedir (Şekil 3.12a). p-tipi yarıiletkende ise tersine, daha sıcak probun elektrik kutbu negatif olmaktadır (Şekil 3.12b).



Şekil 3.12. Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi.

Deneysel ölçümlerde, yarıiletken örneklerin iletkenlik tipini bulmak için, öncelikle iletkenlik tipi bilinen bir yarıiletkenin TEMK ölçümü ile devredeki voltmetrenin kalibrasyonu yapılır ve daha sonra incelenen örneğin tipi belirlenir.

TEMK yöntemiyle düşük özdirençli katkılı yarıiletkenlerin tipini belirlemek daha uygundur. Asal yarıiletkenlerin iletkenlik tipi daha yüksek mobilitesi olan yük taşıyıcılarının (elektronların) mobilitesi ile belirlenmektedir (Caferov 1998).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Giriş

Bu bölümde hem cam üzerine büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin yapısal, optik ve seramik üzerine büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi hem de Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapıların akım-voltaj (*I-V*) ve kapasite-voltaj (*C-V*) ölçümleri, bu ölçümlerin değerlendirilmesinde kullanılan metotlar ve elde edilen temel diyot parametrelerinin bazıları yer almaktadır.

4.2. Bakır Sülfür ve Bakır Selen İnce Filmlerin Soğurma Grafikleri

SILAR yöntemi kullanılarak cam üzerine büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin yasak enerji aralığı soğurma ölçümleri yardımıyla belirlendi ve tavlamanın filmlerin yasak enerji aralığı üzerine etkisi araştırıldı. Bunun için 190–1100 nm dalga boyu aralığında çalışan Perkin Emler UV/VIS Lambda 2S spektrometre kullanıldı.

Büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmler için en uygun tavlama sıcaklığı 45 dakika olarak belirlendi. Bunun için filmler 200°C'de sırayla 15, 30, 45 ve 60 dakika azot atmosferinde tavlanarak ve soğurma eğrileri incelendi. Elde edilen sonuçlardan 45 dakikadan sonra tavlama süresinin artmasının soğurma eğrileri üzerinde herhangi bir etkiye sahip olmadığı gözlendi.

Bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin soğurma eğrileri ve αhv^2 -hv grafikleri elde edilen yasak enerji aralığı değerleri ile birlikte tavlamaya bağlı olarak sırasıyla Şekil 4.1–5 ve Şekil 4.7–11'de gösterilmektedir. Ayrıca bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin (αhv)²-hv grafikleri yasak enerji aralığındaki değişimlerin daha açık bir şekilde görülmesi amacıyla toplu olarak sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.12'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Tavlanmamış bakır sülfür ince filmlerin soğurma grafiği.



Şekil 4.2. 100°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin soğurma grafiği.



Şekil 4.3. 200°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin soğurma grafiği.



Şekil 4.4. 300°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin soğurma grafiği.



Şekil 4.5. 400°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin soğurma grafiği.



Şekil 4.6. Bakır sülfür ince filmlerin yasak enerji aralığının tavlamayla değişimi.

Şekil 4.1–5'de cam üzerine büyütülen bakır sülfür ince filmlerin tavlamaya bağlı olarak elde edilen soğurma eğrileri ve elde edilen yasak enerji aralığı değerleri ayrı ayrı ve Şekil 4.6 da ise toplu olarak göstermektedir. Buna göre artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak filmlerin yasak enerji aralığı 2,14 eV değerinden 2,06 eV değerine azalmaktadır. Bunun yanı sıra 400°C'de tavlanan filmin soğurma eğrisinde gözle görünür bir bozulma meydana gelmesi nedeniyle bu sıcaklıkta tavlanan film için yasak enerji aralığı değeri belirlenmemiştir.



Şekil 4.7. Tavlanmamış bakır selen ince filmlerin soğurma grafiği.



Şekil 4.8. 100°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin soğurma grafiği.



Şekil 4.9. 200°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin soğurma grafiği.



Şekil 4.10. 300°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin soğurma grafiği.



Şekil 4.11. 400°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin soğurma grafiği.



Şekil 4.12. Bakır selen ince filmlerin yasak enerji aralığının tavlamayla değişimi.

Şekil 4.7–11 cam üzerine büyütülen bakır selen ince filmlerin tavlamaya bağlı olarak elde edilen soğurma eğrilerini ve elde edilen yasak enerji aralığı değerlerini ayrı ayrı ve Şekil 4.12 ise toplu olarak göstermektedir. Buna göre artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak filmlerin yasak enerji aralığı 2,75 eV değerinden 1,96 eV değerine azalmaktadır. Bakır sülfür ince filmlerle benzer olarak burada da 400°C'de tavlanan filmin soğurma eğrisinde gözlenen bozulma nedeniyle bu sıcaklıkta tavlanan film için yasak enerji aralığı değeri belirlenmemiştir. Her iki ince film için de tavlamaya bağlı olarak elde edilen yasak enerji aralığı değerleri Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Tavlama	Yasak Enerji Aralığı (eV)		
Sıcaklığı (⁰C)	Bakır Sülfür	Bakır Selen	
Tavlanmamış	2,14	2,75	
100	2,12	2,72	
200	2,12	2,13	
300	2,06	1,96	
400	-	-	

Çizelge 4.1. Bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin yasak enerji aralıklarının tavlamayla değişimi

4.3. Bakır Sülfür ve Bakır Selen İnce Filmlerin X-ışını Difraksiyon Desenleri

Cam üzerine büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filminin yapısal analizi ve tavlamanın kristal yapı üzerine etkisi X-ışını difraksiyon ölçümleri yardımıyla incelendi. Difraksiyon desenleri CuK_a radyasyonu (1,5405 Å) kullanılarak, 2 θ =20-70° aralığında elde edildi ve tavlamaya bağlı olarak bakır sülfür ve bakır selen için sırasıyla Şekil 4.13–4.17 ve Şekil 4.18–4.22'de gösterildi.


Şekil 4.13. Tavlanmamış bakır sülfür ince filmlerin XRD deseni.



Şekil 4.14. 100°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin XRD deseni.



Şekil 4.15. 200°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin XRD deseni.



Şekil 4.16. 300°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin XRD deseni.



Şekil 4.17. 400°C'de tavlanan bakır sülfür ince filmlerin XRD deseni.



Şekil 4.18. Tavlanmamış bakır selen ince filmlerin XRD deseni.



Şekil 4.19. 100°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin XRD deseni.



Şekil 4.20. 200°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin XRD deseni.



Şekil 4.21. 300°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin XRD deseni.



Şekil 4.22. 400°C'de tavlanan bakır selen ince filmlerin XRD deseni

XRD grafikleri yardımıyla düzlemler arası mesafe ve I/I_0 oranları hesaplandı ve elde edilen sonuçlar standart değerler ile birlikte bakır sülfür ve bakır selen ince filmler için sırasıyla Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de gösterildi.

	20 (älaälan)	d (Å)	d(Å)	hkl	I/I ₀	I/I ₀
	(olçulen) 29,00°	(standart) 3,078	(gozlenen) 3,076	101	(standart) 12	100
	30,40°	2,930	2,938	014	100	100
	32,30°	2,767	2,769	103	100	98
Tavlanmamış	42,30°	2,130	2,135	152	28	86
	46,90°	1,938	1,936	086	100	89
	60,40°	1,531	1,531	116	100	90
	27,20°	3,281	3,276	100	92	97
	28,80°	3,110	3,097	111	100	100
100 °C	32,10°	2,785	2,786	200	68	98
	47,30°	1,916	1,920	161	52	92
	66,30°	1,408	1,408	206	5	92
	27,60°	3,233	3,229	111	100	100
	29,60°	3,029	3,015	100	100	92
200 °C	31,60°	2,825	2,829	033	41	93
	32,20°	2,778	2,777	121	100	92
	46,00°	1,980	1,971	220	100	96
	32,40°	2,764	2,761	141	100	96
300 °C	38,80°	2,306	2,319	132	58	91
	45,90°	1,980	1,975	220	100	100
	27,50°	3,233	3,240	111	100	93
400 °C	29,90°	3,000	2,986	123	7	94
	32,40°	2,764	2,761	141	100	100
	38,80°	2,306	2,319	132	58	88
	45,80°	1,980	1,979	220	100	97

Çizelge 4.2. Bakır sülfür ince filmlerin X-ışını kırınım verileri

	2θ (ölçülen)	d (Å) (standart)	d (Å) (gözlenen)	hkl	I/I ₀ (standart)	I/I ₀ (gözlenen)
	38,80°	2,317	2,318	403	20	36
Tavlanmamış	48,90°	1,870	1,860	002	28	100
	50,40°	1,809	1,808	100	100	51
100 °C	-	-	-	-	-	-
200 °C	43,80°	2,060	2,064	404	100	100
300 °C	43,70°	2,060	2,069	404	100	100
400 °C	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.3. Bakır selen ince filmlerin X-ışını kırınım verileri

Ayrıca cam üzerine büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin tanecik büyüklüğü değerleri tavlamaya bağlı olarak denklem 3.7 (Scheerer Eşitliği) yardımıyla hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.4'de verildi.

Çizelge 4.4. Bakır sülfür ve bakır selen ince filmler için hesaplanan tanecik büyüklüğü değerleri

Nui	Tanecik Büyüklüğü (nm)	
	Tavlanmamış	-
	100 °C	-
Bakır Sülfür	200 °C	14,33
	300 °C	20,28
	400 °C	13,34
	Tavlanmamış	25,08
	100 °C	-
Bakır Selen	200 °C	11,21
	300 °C	32,36
	400 °C	-

4.4. Bakır Sülfür ve Bakır Selen İnce Filmlerin SEM Görüntüleri

SILAR metodu kullanılarak büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin yüzey özellikleri SEM kullanılarak incelendi. Cam ve n-Si yüzeyine büyütülen bakır sülfür ince filmlerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de, bakır selen ince filmlerin SEM görüntüleri ise sırasıyla Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da gösterildi.



Şekil 4.23. Cam üzerine büyütülen bakır sülfür ince filmlerin SEM görüntüsü



Şekil 4.24. n-Si üzerine büyütülen bakır sülfür ince filmlerin SEM görüntüsü



Şekil 4.25. Cam üzerine büyütülen bakır selen ince filmlerin SEM görüntüsü



Şekil 4.26. n-Si üzerine büyütülen bakır selen ince filmlerin SEM görüntüsü

4.5. Bakır Sülfür ve Bakır Selen İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

SILAR yöntemi kullanılarak büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmler için özdirenç ölçümü yapıldı ve ayrıca termal elektromotor kuvveti ölçümleri yardımıyla filmlerin iletkenlik tipi belirlendi. Gerek elektriksel açıdan iyi bir yalıtkan olması gerekse özellikle bakır selen ince filmlerin seramik taban mazemeler üzerine daha homojen bir şekilde elde edilebilmesi nedeniyle elektriksel ölçümler için seramik taban malzeme yüzeyine büyütülen filmler tercih edildi. Filmler üzerine omik kontak yapmak için gümüş pasta kullanıldı. Filmlerin özdirenç değerlerinin belirlenebilmesi için sabit akım kaynağı yardımıyla film üzerinden belli bir akım geçirilerek kontaklar arasında oluşan potansiyel fark ölçüldü. Elde edilen sonuçlar neticesinde bakır sülfür ince filmlerin özdirencinin $2x10^{-2} \Omega$ -cm, bakır selen ince filmlerin özdirencinin ise $1x10^{-2} \Omega$ -cm olduğu belirlendi. Filmlerin iletkenlik tipinin belirlenmesi için, filmin iki ucu arasında bir sıcaklık gradyenit oluşturmak suretiyle termal elektromotor kuvveti ölçümleri yapıldı ve ölçülen gerilimin polaritesinden, her iki numune için de p-tipi iletkenlik tespit edildi.

4.6. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb Yapıların Akım-Voltaj Ölçümleri ve Cheung Fonksiyonlarının Kullanılması

Bakır sülfür arayüzey tabakalı Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve bakır selen arayüzey tabakalı Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb sandviç yapıların akım-gerilim karakteristiği oda sıcaklığında ve karanlıkta incelendi. Ölçümler KEITLEY 487 picoampermeter/voltage source cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Akım-voltaj ölçümleri yardımıyla idealite faktörü ve engel yüksekliği gibi bazı diyot parametreleri hesaplandı.

Termoiyonik emisyon teorisine göre;

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right]$$
(4.1)

eşitliği yazılabilir. Bu ifadede eV >> 3kT olması durumunda üstel terim yanında 1 ihmal edilebilir. Bu durumda ifadenin yeni hali;

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \right]$$
(4.2)

olur. (4.2) ifadesinin her iki tarafının tabii logaritması alınıp, sonra da V'ye göre türevi alınırsa; idealite faktörü için aşağıdaki (4.3) ifadesi elde edilir,

$$n = \frac{e}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)}$$
(4.3)

Buna göre *lnI-V* grafiği çizildiğinde, düz beslem kısmındaki lineer bölgeye bir doğru fit edilerek bu doğrunun eğiminden $dV/d(\ln I)$ elde edilir. Bu değerle birlikte e, (elektronun yükü=1,6x10⁻¹⁹ C), k (Boltzmann sabiti=8,625x10⁻⁵ eV/K) ve T (sıcaklık (K)) değerleri (4.3) ifadesinde yerine yazılarak idealite faktörü değeri hesaplanabilir. Fit edilen doğrunun *V=0*'da düşey ekseni kestiği nokta *I*₀ doyma akım yoğunluğunu verir. (4.2)'deki *I*₀ doyma akım yoğunluğu,

$$I_0 = AA * T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_b}{kT}\right)$$
(4.4)

ile verilmektedir. (4.4) eşitliğinin her iki tarafının tabii logaritması alınıp Φ_b 'ye göre çözülürse, aşağıda verilen engel yüksekliği ifadesi elde edilir.

$$e\Phi_b = kT \ln \left(AA^*T^2 / I_0\right) \tag{4.5}$$

Burada, *A*, diyodun etkin alanı ($A=8,85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$), A^* Richardson sabiti olup n-Si için 110 $A/K^2 \text{ cm}^2$ 'dir. Bu sabit değerlerle birlikte I_0 doyma akım yoğunluğu değeri (4.5) eşitliğinde yerine yazılarak engel yüksekliği değeri hesaplanabilir.

Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb sandviç yapının oda sıcaklığında elde edilen akım-voltaj grafiği Şekil 4.27'de gösterilmektedir. Bu grafikten idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri sırasıyla 2,69 ve 0,694 eV olarak hesapladı.



Şekil 4.27. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb yapının akım-gerilim karakteristiği.

Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb sandviç yapının oda sıcaklığında elde edilen akım-voltaj grafiği ise Şekil 4.28'de gösterilmektedir. Bu grafikten idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri sırasıyla 1,50 ve 0,791 eV olarak hesaplandı.



Şekil 4.28. Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapının akım-gerilim karakteristiği.

Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapıların idealite faktörü, engel yüksekliği ve seri direnç değerleri Cheung fonksiyonları (Denklem 2.33 ve 2.35) kullanılarak hesaplandı. (2.33) ifadesine göre, dV/d(lnI)'nın I'ya göre grafiği bir doğru olacaktır. Bu doğrunun eğiminden nötral bölge direncini ya da R_s seri direnci, doğrunun düşey ekseni kestiği noktadan ise idealite faktörünü bulmak mümkündür. Potansiyel engeli Φ_b 'yi bulmak için ise denklem (2.35) kullanılabilir. Bu eşitliğe göre H(I)-I grafiği çizildiğinde bu grafik de bir doğru şeklinde olacak ve bu doğrunun eğimi de R_s seri direncini verecektir. Bu doğrunun H(I) eksenini kestiği noktadan da engel yüksekliği $e\Phi_b$ bulunur.

Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapılara ait dV/d(lnI)-I ve H(I)-I grafikleri sırasıyla Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da gösterilmektedir.



Şekil 4.29. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb yapının *dV/d(lnI)-I* ve *H(I)-I* eğrileri.



Şekil 4.30. Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapının dV/d(lnI)-I ve H(I)-I eğrileri.

Cheung fonksiyonları kullanılarak dV/d(lnI)-*I* eğrilerinden elde edilen idealite faktörü ve seri direnç değeri ve H(I)-*I* eğrilerinden elde edilen engel yüksekliği ve seri direnç değerleri Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapılar için *I-V* eğrilerinden elde edilen değerlerle birlikte sırasıyla Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb yapıların hesaplanan bazı karakteristik parametreleri

I-V			dV/d(lnI)-I		H(I)-I	
n	$(eV) \Phi_b$	I ₀ (A)	n	$\begin{array}{c} R_{s} \\ (\Omega) \end{array}$	$(eV) \Phi_b$	Rs (Ω)
2,69	0,694	1,28x10 ⁻⁸	3,91	400	0,710	401

Çizelge 4.6. Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapıların hesaplanan bazı karakteristik parametreleri

I-V			dV/d(lnI)-I		H(I)-I	
n	$(eV) \Phi_b$	I ₀ (A)	n	$\begin{array}{c} R_{s} \\ (\Omega) \end{array}$	$(eV) \Phi_b$	Rs (Ω)
1,50	0,791	1,31x10 ⁻⁸	3,30	3500	0,678	3598

4.7. Cu/CuxS/n-Si/Au-Sb ve Cu/CuxSey/n-Si/Au-Sb Yapıların Kapasite-Gerilim Ölçümleri

Schottky diyotlarda uzay yükü bölgesinin kapasitesi, metal/yarıiletken arayüzeyin oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir. Kapasitenin ters beslem durumunda gerilime bağlı değişiminden, doğrultucu kontağın engel yüksekliği, yarıiletkendeki taşıyıcı konsantrasyonu, difüzyon potansiyeli ve Fermi enerji seviyesi gibi parametreler tayin edilebilir.

Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb sandviç yapıların C-V ölçümleri oda sıcaklığında, farklı frekanslarda ve -2V ve +2V aralığında, HP 4192A LF Impedance Analyzer cihazı ile yapıldı.

Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb sandviç yapı için elde edilen C-V ve C^2-V grafikleri sırasıyla Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de, Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb sandviç yapı elde edilen C-V ve C^2-V grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de gösterilmektedir. Bu ölçüler (4.6) eşitliği düzenlenerek değerlendirilir.

$$C^{-2} = \frac{2(V_d + V)}{\varepsilon_s \varepsilon_0 e A^2 N_d}$$
(4.6)

ifadesine göre (C^2-V) grafiği çizildiğinde yapılacak uygun lineer fit ile $C^2=0$ için $V_d=V$ olur. Dolayısı ile difüzyon potansiyeli elde edilmiş olur. Bu grafiklerden yararlanılarak farklı frekanslarda bulunan difüzyon potansiyelleri (V_d) , Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de verilmiştir.

(4.6) ifadesinin V'ye göre türevi alınırsa,

$$\frac{d(C^{-2})}{dV} = \frac{2}{\varepsilon_s \varepsilon_0 e A^2 N_d}$$
(4.7)

elde edilir. Bu ifadeden N_d çekilirse,

$$N_d = \frac{2}{\varepsilon_s \varepsilon_0 e A^2 \frac{d(C^{-2})}{dV}}$$
(4.8)

bağıntısı elde edilir. Buna göre C^2 -V grafiğindeki lineer kısma bir doğru fit edilerek $d(C^2)/dV$ bulunabilir. Bu eğim değeri (4.8) denkleminde yerine yazılarak N_d taşıyıcı konsantrasyonu hesaplanabilir. Bu şekilde elde edilen taşıyıcı konsantrasyonu değerleri Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Termal dengede n-tipi bir yarıiletkendeki elektron konsantrasyonu,

$$n_0 = N_c \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right) \tag{4.9}$$

ile verilmektedir. Burada, N_c , termal dengede iletkenlik bandındaki hal yoğunluğu olup, silisyum için $N_c=2,8\times10^{19}$ cm⁻³'tür. n-tipi bir yarıiletken için $N_d>>n_i$ olacağı için $n_o\cong N_d$ olur (Neamen 1992). Burada n_i , intrinsic elektron konsantrasyonudur. Bu durum dikkate alındığında, (4.9) ifadesi,

$$N_d = N_c \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right) \tag{4.10}$$

olarak elde edilir. Son ifadenin tabii logaritması alınır ve iletkenlik bandı referans seviye olarak ($E_c=0$) kabul edilirse,

$$E_f = kT \ln\left(\frac{N_d}{N_c}\right) \tag{4.11}$$

Fermi enerji seviyesi elde edilmiş olur. N_d nin (4.8) ifadesinden elde edilen değerleri (4.11) denkleminde yerine yazılarak E_f değerleri hesaplanabilir. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb sandviç yapılara ait Fermi enerji seviyesi değerleri sırasıyla Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de verilmiştir. Ayrıca engel yüksekliği için,

$$\Phi_b = E_f + V_d \tag{4.12}$$

İfadesi yazılabilir (Neamen 1992). Bu ideal diyot içindir. İdeal olmayan durum için bu ifade,

$$\Phi_b = \frac{V_d}{n} + E_f \tag{4.13}$$

ile verilir. Son ifade ile elde edilen engel yüksekliği değerleri düzeltilmiş engel yükseklikleri olarak adlandırılmaktadır. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb sandviç yapılara ait engel yükseklikleri değerleri *C-V* ölçümlerinden elde edilen V_d ve E_f değerleri (4.13) denkleminde yerine yazılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de verilmiştir. Buradaki n değerleri, *I-V* grafiklerinden elde edilen idealite faktörleridir.



Şekil 4.31. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb yapının kapasite-voltaj karakteristiği.



Şekil 4.32. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb yapının C⁻²-V grafiği.



Şekil 4.33. Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapının kapasite-voltaj karakteristiği.



Şekil 4.34. Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapının C⁻²-V grafiği.

Çizelge 4.7. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb yapının C-V ölçümleri yardımıyla hesaplanan bazı karakteristik parametreleri

Frekans	$N_d(cm^{-3})$	$E_f(eV)$	$V_d(eV)$	$\Phi_b(eV)$
20 kHz	8,938x10 ¹⁵	0,049	0,607	0,655
30 kHz	9,149 x10 ¹⁵	0,049	0,640	0,689
50 kHz	6,752 x10 ¹⁵	0,051	0,559	0,609
100 kHz	6,680 x10 ¹⁵	0,051	0,586	0,637
200 kHz	6,507 x10 ¹⁵	0,051	0,617	0,668
300 kHz	6,404 x10 ¹⁵	0,051	0,650	0,701
500 kHz	6,270 x10 ¹⁵	0,051	0,738	0,789

Frekans	$N_d(cm^{-3})$	$E_f(eV)$	$V_d(eV)$	$\Phi_b(eV)$
50 kHz	$1,202 \text{ x}10^{15}$	0,063	0,388	0,451
100 kHz	1,180 x10 ¹⁵	0,063	0,434	0,497
200 kHz	1,239 x10 ¹⁵	0,062	0,486	0,549
300 kHz	1,215 x10 ¹⁵	0,062	0,471	0,533
500 kHz	1,207 x10 ¹⁵	0,063	0,473	0,536
1000 kHz	1,328 x10 ¹⁵	0,062	0,572	0,634

Çizelge 4.8. Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapının C-V ölçümleri yardımıyla hesaplanan bazı karakteristik parametreleri

4.8. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb Yapıların Arayüzey Hal Yoğunluğunun Belirlenmesi

Yarıiletkenle dengede olan N_{ss} arayüzey durumlarının yoğunluk dağılımı eğrileri düzbeslem *I-V* karakteristiklerinden elde edilebilir. Etkin engel yüksekliği Φ_e yarıiletken ile arayüzey tabakası arasına yerleşmiş arayüzey durumlarının varlığına ve beslem gerilimine bağlı olduğu tahmin edilir. Etkin engel yüksekliği Φ_e ,

$$\Phi_e = \Phi_b + \left(1 - \frac{1}{n}\right)V \tag{4.14}$$

eşitliği ile verilir. n-tipi yarıiletkenlerde yarıiletkenin yüzeyinde iletkenlik bandının altında bulunan arayüzey durumlarının (N_{ss}) enerjileri (E_{ss}),

$$E_{c} - E_{ss} = q(\Phi_{e} - V)$$
(4.15)

eşitliği ile verilir (Türüt 1995; Sağlam 2008). Yarıiletkenle dengede olan N_{ss} arayüzey durumlarına sahip diyotlar için idealden (n=1) daha büyük olan idealite faktörü (n),

$$n = 1 + \frac{q^2 \delta N_{ss}}{\varepsilon_i} \tag{4.16}$$

şeklindedir (Türüt 1995). Burada ε_i ve δ sırasıyla arayüzey tabakasının dielektrik sabiti ve kalınlığıdır. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb sandviç yapıların düz beslem *I-V* karakteristiklerinden elde edilen arayüzey hal yoğunluğunun arayüzey hal enerjisine karşı değişimi sırasıyla Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.35. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb yapının arayüzey hal yoğunluğunun arayüzey hal enerjisine karşı değişimi.



Şekil 4.36. Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapının arayüzey hal yoğunluğunun arayüzey hal enerjisine karşı değişimi.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada; cam, seramik ve [100] doğrultusunda büyütülmüş, 400 µm kalınlığa ve 1–10 Ω -cm özdirence sahip n-Si yarıiletken kristali üzerine bakır sülfür ve bakır selen ince filmler SILAR yöntemi kullanılarak büyütüldü. Cam üzerine büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmler yapısal ve optik özellikleri bakımından, seramik üzerine büyütülen filmler ise elektriksel açıdan incelendi. Bunun yanı sıra tavlamanın filmlerin yapısal ve optik özellikler üzerine etkisi araştırıldı. Ayrıca önceden mat yüzeyine omik kontak yapılan n-Si yarıiletken kristalinin parlak yüzeyine büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmleri yardımıyla Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb arayüzey tabakalı sandviç yapılar elde edildi ve bu yapıların idealite faktörü, engel yüksekliği ve seri direnç gibi bazı karakteristik parametreleri oda sıcaklığında ve karanlıkta gerçekleştirilen *I-V* (akım-voltaj) ve *C-V* (kapasite-voltaj) ölçümleri yardımıyla hesaplandı.

Günümüz teknolojisinde üretim maliyetlerinin yüksek olması önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmakta ve yapılan birtakım çalışmalarla bu maliyeti düşürme amaçlanmaktadır. Bu durum kimyasal veya çözelti fazı büyütme tekniklerin ucuz ve kolay uygulanabilir yöntemler olmaları açısından öne çıkarmaktadır. Gerek sahip olduğumuz imkânlar dâhilinde ve ucuz bir yöntem olması, gerekse büyütme parametrelerinin kolay kontrol edilebilmesi nedeniyle bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin elde edilebilmesi için kimyasal bir büyütme yöntemi olan SILAR tercih edildi.

Bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin büyütülmesi ile ilgili olarak yapılan denemelerin birçoğunda oluşan film yeterli kalınlığa ulaşmadan, bakırlı bileşiklerle oksit yüzeylerle arasındaki düşük adezyon kuvvetinden dolayı, cam ve n-Si yüzeyinden döküldü. Bu sorun gerek bakır sülfür, gerekse bakır selen ile ilgili olarak literatürde yer alan bazı çalışmalarda da karşımıza çıkmaktadır (Levy-Clement *et al.* 1997; Nair *et al.* 1998; Lindroos *et al.* 2000; Lakshmi *et al.* 2000). Bu problemi çözmek için çözelti konsantrasyonu ve pH'sı, adsorpsiyon, reaksiyon ve durulama süreleri, taban sıcaklığı

gibi büyütme parametreleri ayrı ayrı değiştirildi. Ayrıca cama alternatif olarak seramik taban malzemeler kullanıldı. Sonuç olarak cam, seramik ve n-Si taban malzemeler üzerine bakır sülfür ve bakır selen ince filmler Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de özetlenen büyütme parametreleri ile oda sıcaklığında elde edildi.

Cam, seramik ve n-Si yüzeyine büyütülen filmlerin kalınlıkları kütle farkı yöntemiyle 3.4 denklemi kullanılarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlardan 25 tur sonunda cam üzerine büyütülen bakır sülfür ince filmlerin kalınlığının 210 nm, 45 tur sonunda cam üzerine büyütülen bakır selen ince filmlerin kalınlığının ise 68 nm olduğu belirlendi. Tur başına büyüme oranları ise bakır sülfür ve bakır selen için sırasıyla yaklaşık 8,4 nm ve 1,5 nm olarak hesaplandı. Film kalınlığını arttırmak için daha yüksek tur sayılarıyla da denemeler yapıldı ancak hem bakır sülfür hem de bakır selen için filmlerin taban malzeme yüzeyinden dökülmeye başladığı gözlendi. Bunun yanı sıra silisyum ve seramik taban malzemeler için de kalınlık ölçümleri gerçekleştirildi ve tur başına büyüme oranın cama kıyasla çok fazla değişmediği belirlendi.

Cam taban malzeme üzerine büyütülen filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine tavlamanın etkisi incelendi. Bunun için filmler 100°C, 200°C, 300°C ve 400°C'de 45 dakika süreyle tavlandı. En uygun tavlama süresinin belirlenmesi için filmler 200°C'de 15, 30, 45 ve 60 dakika süreyle tavlandı ve soğurma eğrileri incelendi. Elde edilen sonuçlardan 45 dakikadan daha uzun süre tavlanan filmlerin soğurma eğrilerinde bir değişim gözlenmedi ve dolayısıyla en uygun tavlama süresinin 45 dakika olduğu sonucuna ulaşıldı. Filmlerin oksijen ile reaksiyona girmesini önlemek için tavlama işlemi azot atmosferinde gerçekleştirildi.

Cam üzerine büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmler için öncelikle tavlamaya bağlı olarak optik soğurma ölçümleri gerçekleştirildi ve bu ölçümlerden faydalanılarak filmlerin yasak enerji aralığı değerleri belirlendi. Artan tavlama sıcaklığı ile birlikte bakır sülfür ince filmlerin yasak enerji aralığının 2,14 eV değerinden 2,06 eV değerine azaldığı Şekil 4.1-4'den görülebilir. Burada elde edilen yasak enerji aralığı değerleri Nascu *et al.* (1997); Sartale *et al.* (2000) ve Pathan *et al.* (2002) tarafından yapılan

calısmalarda elde edilen değerlerle uyumludur. Yasak enerji aralığı değerinde gözlenen bu azalma birkaç nedenden kaynaklanıyor olabilir. Filmleri kristal yapısındaki iyileşme ve tanecik büyüklüğündeki değişime bağlı olarak yasak enerji aralığı değerinde bir azalma gözlenebilir. Ayrıca SILAR yönteminde, büyütme işlemi sulu çözeltiler kullanılarak gerçekleştiği için, elde edilen filmler oksijen kirliliği içerir. Büyütme esnasında yapıya giren oksijenin tavlamayla birlikte yapıdan uzaklaşması ve ayrıca tavlamayla birlikte yapıda ortaya çıkan sülfür kaybı filmlerin yasak enerji aralığında daralmaya neden olabilir (Kundakçı 2007; Barreau et al. 2000). Şekil 4.5'den de görüleceği gibi 400°C'de tavlanan numuneden uygun bir soğurma eğrisi elde edilemedi, dolayısıyla bu sıcaklıkta tavlanan numune için yasak enerji aralığı değeri belirlenemedi. Bu durum 400°C tavlama sıcaklığının bu filmler için uygun olmadığını ve filmlerde bozulmaya neden olduğunu göstermektedir. Tavlamayla birlikte bakır selen ince filmlerin yasak enerji aralığının 2,75 eV değerinden 1,96 eV değerine azaldığı Şekil 4.7-10'dan görülebilir. Yukarıdaki açıklamalara benzer olarak; yasak enerji aralığında gözlenen bu daralma kristal yapıdaki iyileşme, tanecik büyüklüğündeki değişim ve tavlamayla ortaya çıkan oksijen kaybı göz önünde bulundurularak açıklanabilir. Ayrıca, özellikle 100°C ve 300°C'de tavlanan numunelerin yasak enerji aralığı değerlerinde büyük fark olması bakır selen filmler için tavlamayla birlikte ortaya çıkması muhtemel bir faz değişimini akla getirmektedir. Burada elde edilen yasak enerji aralığı değerleri Garcia et al. (1999); Pathan et al. (2003); Peranantham et al. (2007) ve Gosavi et al. (2008) tarafından elde edilen değerlerle uyumludur. Şekil 4.11'den görüleceği gibi, bakır sülfür ince filmlere benzer olarak bakır selen ince filmlerde de 400°C tavlama sıcaklığının filmlerde bozulmaya neden olmasından dolayı bu sıcaklıkta tavlanan filmler için yasak enerji aralığı değeri hesaplanamadı. Bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin yasak enerji aralığında tavlamayla birlikte ortaya çıkan değişim sırasıyla Şekil 4.6 ve 4.12'de toplu olarak görülebilir. Gerek kristal yapıdaki iyileşme ve tanecik büyüklüğündeki değişim, gerekse bakır selen ince filmler için düşünülen faz değişimi XRD desenleri ile desteklenmektedir.

Cam üzerine büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin yapısal özellikleri XRD yöntemi kullanılarak incelendi ve kristal yapının tavlamaya bağlı olarak değişimi gözlendi. Bunun yanı sıra yapılan XRD ölçümleri yardımıyla düzlemler arası mesafe ve I/I₀ siddet oranları hesaplandı ve elde edilen sonuçlar standart değerler ile birlikte bakır sülfür ve bakır selen ince filmler için sırasıyla Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de verildi. Bu cizelgeler incelendiğinde düzlemler arası mesafenin standart değerlerle genel olarak uyumlu olduğu ve yer yer çok küçük farklılıkların olduğu görülebilir. Burada gözlenen farklılıkların kusurlardan ve taban malzeme ile filmin termal genleşme katsayılarının farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir (Kundakçı 2007; Yıldırım 2010). Ayrıca elde edilen filmlerin tanecik büyüklüğü değerleri denklem 3.7 (Scheerer Eşitliği) kullanılarak hesaplandı ve bu sonuçlar da Çizelge 4.4'de verildi. Bakır sülfür ince filmler için tavlamayla birlikte difraksiyon piklerinin daralması ve pik şiddetlerinin nispeten artması tavlamanın filmlerin kristal yapısı üzerinde bir noktaya kadar olumlu bir etkiye sahip olduğunu gösterir. Bunun yanı sıra Şekil 4.13-17'den, başlangıçta CuS, Cu_{1.75}S ve Cu₂S fazlarından oluşan film tavlamayla birlikte ağırlıklı olarak Cu₂S fazına dönüstüğü görülebilir (JCPDS 23-0958; 24-0061; 41-0959; 65-2980; 65-3816; 65-3931). Bu durum yapıda ortaya çıkması muhtemel sülfür kaybına bağlandı ve bu sonuç Nair et al. (1998) ile uyumludur. 300°C'ye kadar, artan tavlama sıcaklığı ile birlikte tanecik büyüklüğü değerlerinin artması bununla birlikte 400°C'de tavlanan filmin tanecik büyüklüğü değerinde bir azalmanın olması kristal yapının 300°C tavlama sıcaklığına kadar düzeldiği ancak bu noktadan sonra bozulmaya başladığını gösterir. Bu durum soğurma eğrileri tarafından da desteklenmektedir. Bakır selen ince filmler için elde edilen XRD desenlerinden ise tavlamayla birlikte bir faz değişimin meydana geldiği açıkça görülebilir. Şekil 4.18'e göre başlangıçta film polikristal yapıda olup (100) ve (002) yönelimli CuSe₂ ve (403) yönelimli Cu₂Se fazlarından oluşmaktadır. (JCPDS 53–0523, 65–5095, 71–0046). Sekil 4.19'a göre 100°C'de tavlanan filmde kristal yapı bozulmakta ve yapı amorf bir hal almaktadır. Tavlama sıcaklığının artmasıyla Cu₂Se fazına ait (404) düzlemi difraksiyon vermekte ve bu pikin şiddeti ve keskinliği 300°C'de tavlanan filmde daha da artmaktadır (JCPDS 29-0575). Bu sıcaklıkta tavlanan numunenin tanecik büyüklüğünün de bir önceki tavlama sıcaklığına oranla yaklaşık üç kat büyük çıkması 300°C'de tavlanan filmin kristal yapısının iyileştiğini gösterir. Tavlama sıcaklığının daha da arttırılması yapının tekrar bozulmasına neden olmuştur ve bu durum Şekil 4.22'den açıkça görülebilir. 400°C'de tavlanan filmin soğurma eğrisinin de bozuk olması yapının bozulduğunu

desteklemektedir. Başlangıçta ağırlıklı olarak selenyum bakımından zengin CuSe₂ fazından oluşan filmin tavlamayla birlikte Cu₂Se fazına dönüşmesi yapıda ortaya çıkan selenyum kaybına bağlıdır. Bu sonuç Garcıa *et al.* 1999; Andrade *et al.* 2000 ve Peranantham *et al.* 2007 ile kısmen uyumludur.

Hem cam hem de silisyum üzerine büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin yüzey özellikleri SEM yöntemi kullanılarak incelendi. Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'e göre bakır sülfür ince filmlerin gerek cam gerekse n-Si taban malzemelerin yüzeylerini yoğun ve homojen bir şekilde kapladığı, gözle görülebilir bir boşluğun bulunmadığı söylenebilir. Bunun yanı sıra bazı bölgelerde kümeleşmelerin olduğu gözlenmektedir. Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'ya göre bakır selen ince filmlerin cam taban malzemenin yüzeyini hemen hemen homojen bir şekilde kapladığı bunun yanı sıra birçok bölgede kümeleşmelerin olduğu ve film yüzeyinin pürüzlü olduğu söylenebilir. n-Si taban malzeme üzerine büyütülen bakır selen ince filmi için ise yüzeyde seyrek de olsa boşluklar olduğu ayrıca filmin küçük taneciklerden meydana geldiği görülebilir. Bunun yanı sıra hem cam hem de silisyum yüzeyine büyütülen bakır selen filmlerin farklı kalınlıklara sahip bölgelerden meydana geldiğin göstermektedir (Yıldırım 2010).

Bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin elektriksel özelliklerini incelemek için seramik üzerine büyütülen filmler tercih edildi. Bunun nedeni seramiğin hem elektriksel açıdan iyi bir yalıtkan olması, hem de özellikle bakır selen ince filmlerin seramik yüzeyine daha homojen bir şekilde büyütülebilmesidir. Filmler üzerine kontak yapmak için gümüş pasta kullanıldı. Filmlerin özdirenç değerlerinin belirlenebilmesi için sabit akım kaynağı yardımıyla film üzerinden belli bir akım geçirildi ve kontaklar arasında oluşan potansiyel fark ölçüldü. Elde edilen sonuçlardan hem bakır sülfür hem de bakır selen ince filmlerin özdirençlerinin $10^{-2}\Omega$ -cm mertebesinde olduğu belirlendi. Bu sonuçlar Johansson *et al.* (2002); Sartale *et al.* (2000); Pahtan *et al.* (2002); tarafından elde edilen sonuçlarla uyumludur. Seramik üzerine büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin iletkenlik tipinin belirlenmesi için, filmin iki ucu arasında bir sıcaklık gradyenit oluşturmak suretiyle termal elektromotor kuvveti ölçümleri yapıldı ve ölçülen gerilimin polaritesinden her iki numune için de literatürle uyumlu olarak p-tipi iletkenlik tespit edildi.

Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb arayüzey tabakalı sandviç yapılar önceden mat yüzeyine omik kontak yapılan n-Si yarıiletken kristalinin parlak yüzeyine Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de özetlenen büyütme parametreleri ile SILAR metodu kullanılarak büyütülen bakır sülfür ve bakır selen ince filmleri yardımıyla elde edildi ve bu sandviç yapıların idealite faktörü, engel yüksekliği ve seri direnç gibi birtakım karakteristik parametreleri oda sıcaklığında gerçekleştirilen *I-V* ve *C-V* ölçümleri yardımıyla hesaplandı. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapıların doğrultucu karakteristik gösterdiği *I-V* ölçümlerinden anlaşıldı.

Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapılara ait *I-V* eğrileri sırasıyla Şekil 4.27 ve 4.28'de gösterilmektedir. Termoiyonik emisyon teorisi uygulanarak bu sandviç yapıların idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri (4.2) ve (4.4) denklemleri yardımıyla Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb için n=2,69, Φ_b =0,694eV ve Cu/Cu_xSe_v/n-Si/Au-Sb için ise n=1,50, $\Phi_b=0,791$ eV olarak hesaplandı. İdealite faktörü değerinin 1'e yaklaşması diyotun ideale yaklaştığı, bu değerin 1'den farklı olması ise diyotun ideallikten uzaklaşması anlamına gelir. İdealite faktörünün değeri n=1,10'dan küçük ise diyot yaklaşık olarak idealdir denir. İdeal bir diyotta akım termoiyonik emisyon teorisine uygun olarak gerçekleşir ve uygulanan gerilimin tamamı deplasyon tabakasında düşer (Norde 1979). Metal ile yarıiletken arasında bir arayüzey tabaksının olması idealite faktörünün değerinin artmasına neden olur. Cünkü uygulama geriliminin bir kısmı da bu arayüzey tabakasında düşecektir (Rhoderick 1988). Diyotların ideal olmayan akım-voltaj karakteristiği sergilemeleri ve idealite faktörünün 1'den büyük çıkması; Schottky etkisine, sızıntı akımına, termoiyonik emisyon dışında başka akım iletim mekanizmalarının varlığına, yalıtkan bir oksit tabaka veya başka bir arayüzey tabakası ve arayüzey hallerinin varlığına, Schottky engelinin inhomjenliğine ve seri dirence bağlanabilir. Bu çalışmada elde edilen Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve

Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb sandviç yapıların sergilemiş olduğu ideal olmayan *I-V* karakteristiği ve idealite faktörünün büyük çıkması uygulanan voltajın bir kısmının arayüzey tabakası boyunca düşmesi ve seri dirence, dolayısıyla engel yüksekliğinin voltaja bağımlılığına atfedilmiştir (Aydoğan 2005; Sağlam *et al.* 2008).

Şekil 4.27 ve 4.28'den görüleceği üzere, ters beslem durumunda akım doyuma ulaşmamakta, artan ters beslem voltajıyla birlikte akımda az da olsa bir artış gözlenmektedir. Hem Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb hem de Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapıda gözlenen bu davranış Schottky engel yüksekliğinde imaj kuvvet etkisinden dolayı ortaya çıkan azalmaya ve arayüzey tabakasının varlığına atfedilebilir (Rhoderick 1988; Chattopadhyay *et al.* 1986).

Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb sandviç yapıları engel yüksekliği, idealite faktörü ve seri direnç değerleri (2.33), (2.34) ve (2.35) denklemleri kullanılarak Cheung fonksiyonları yardımıyla hesaplandı ve elde edilen sonuçlar her iki yapı için sırasıyla Çizelge 4.5 ve 4.6'da gösterildi (Cheung *et al.* 1986). Bu sonuçlardan görüleceği üzere hem Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb hem de Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapı için bulunan seri direnç değerleri kendi içlerinde uyumludur. Cheung fonksiyonları kullanılarak elde edilen idealite faktörü değerleri her iki yapı için de lineer bölgeden elde edilen değerlerden büyük çıkması, yüksek akım ve yüksek gerilim değerlerine karşılık gelen bölgelerde seri direncin etkisine bağlanmaktadır (Aydoğan 2003; Yıldırım 2010).

Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapıların *C-V* ölçümleri oda sıcaklığında, farklı frekanslarda ve -2V ve +2V aralığında yapıldı ve elde edilen *C-V* ve C^2 -*V* grafikleri sırasıyla Şekil 4.31-34'de gösterildi. Bu grafiklerden faydalanılarak her iki sandviç yapı için de engel yüksekliği, taşıyıcı konsantrasyonu, difüzyon potansiyeli ve Fermi enerji seviyesi gibi parametreler hesaplandı ve Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb için sırasıyla Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de verildi. Şekil 4.31 ve 4.33'den görüleceği gibi düşük frekanslarda kapasite daha yüksektir ve bu frekanslarda kapasite yüksek frekanslara nazaran daha hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu durum arayüzey hallerinin düşük frekanslara daha iyi tepki vermesinden kaynaklanır. Cok frekanslarda ise arayüzey halleri kapasiteye neredeyse hic yüksek katkı sağlamamaktadır (Türüt *et al.* 1992). Sekil 4.32 ve 4.34'den C^2 -V eğrilerinin oldukça geniş bir voltaj aralığında lineer bir karakteristik sergilediği görülebilir. Elde edilen engel yüksekliği değerleri dikkate alındığında Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb sandviç yapı için C-V ölçümlerinden elde edilen değerlerin I-V ölçümlerinden elde edilen engel yüksekliği değerine yakın olduğu görülebilir. Cu/Cu_xSe_v/n-Si/Au-Sb yapı için ise C-V ölçümlerinden elde edilen engel yüksekliği değerlerin I-V ölçümlerinden elde edilen değerden daha küçük olduğu belirlenmiştir. *I-V* ve *C-V* ölçümlerinden elde edilen engel yüksekliği değerleri arasındaki fark, engel yüksekliğinin uzaysal inhomojenliği, termoiyonik emisyon dışında farklı akım iletim mekanizmalarının ve arayüzey tabakasının varlığı ve yarıiletkendeki tuzak seviyeleri ile açıklanabilir (Rhoderick 1988; Werner et al. 1991; Aydoğan 2003). İnhomojen bir arayüzey için, bant bükülmesindeki ve engel yüksekliğindeki bölgesel değişimler akım ve kapasite için farklı Schottky engel yüksekliği sonucunu doğurur (Brillson 1982; Sullivan et al. 1991). I-V ve C-V ölçümlerinden elde edilen sonuçların birbirinden farklı çıkması her iki ölçüm tekniğinin farklı temellere dayanması nedeniyledir. C-V ölçümleri diyottaki empedans ölçümlerine dayanır. Devre elemanının kapasitesi uygulama geriliminin fonksiyonu olarak hesaplanır. Homojen bir engele sahip devre elemanında kapasite deplasyon bölgesinin genişliği ile orantılıdır. *I-V* grafiği ile engel yüksekliği, akım akışı için bir aktivasyon potansiyeli olarak tanımlanabilen niceliği ifade eder. C-V değişiminden elde edilen engel yüksekliği aslında, deplasyon bölgesinin büyüklüğünün bir ölçümüdür. Şayet engeller homojen ve ideal iseler, her iki ölçüm tekniğinden elde edilecek olan ölçümlerin aynı sonuçları vermeleri gerekir. Homojenlik ve ideallik söz konusu olmadığı durumda, her iki ölçüm tekniğinden elde edilecek ölçümler farklı olacaktır (Aydoğan 2003).

 Cu_xS/n -Si ve Cu_xSe_y/n -Si arayüzeyinde bulunan ve enerjileri silisyumun yasak enerji aralığına denk gelen arayüzey halleri düz beslem *I-V* eğrisinin aşağıya doğru bükülen bölgesi dikkate alınarak incelendi. Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb yapıların elde edilen arayüzey hal yoğunluğunun arayüzey hal enerjisine karşı değişimi sırasıyla Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da verildi. Her iki yapı için de arayüzey hal yoğunluğunun artan voltajla birlikte bant ortasından iletkenlik bandının tabanına üstel olarak arttığı görülebilir. Bunun yanı sıra Cu_xS/n -Si arayüzeyi için, arayüzey hal yoğunluğunun yaklaşık 0,744 eV enerjisinde 1,91x10¹⁸ m⁻²eV⁻¹ minimum değerine ve yaklaşık 0,562 eV enerjisinde 8,44x10¹⁸ m⁻²eV⁻¹ maksimum değerine; Cu_xSe_y/n -Si arayüzeyi için ise arayüzey hal yoğunluğunun yaklaşık 0,615 eV enerjisinde 2,81x10¹⁶ m⁻²eV⁻¹ minimum değerine ve yaklaşık 0,492 eV enerjisinde 3,00x10¹⁸ m⁻²eV⁻¹ maksimum değerine sahip olduğu sırasıyla Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'dan görülebilir.

Yapılan bu çalışma neticesinde, kimyasal bir ince film büyütme tekniği olan SILAR yöntemi kullanılarak bakır sülfür ve bakır selen ince filmlerin düşük maliyetlerle, farklı taban malzemeler üzerine ince film formunda büyütülebileceği ayrıca bu filmlerin sandviç yapılarda arayüzey tabakası olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra elde edilen Cu/Cu_xS/n-Si/Au-Sb ve Cu/Cu_xSe_y/n-Si/Au-Sb sandviç yapıların doğrultucu özelliklerini birkaç gün içerisinde kaybettikleri gözlenmiştir. Bu durum elde edilen filmlerin arayüzey tabakası olarak kullanılması durumunda çok fazla dayanıklı olmadığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca her iki ince filmin de belli tur sayılarından sonra taban malzeme yüzeyinden dökülmesi elde edilebilecek filmlerin büyütme parametreleri ile ilgili olarak yapılacak daha detaylı çalışmalar sonucunda çözülebileceği ve filmlerin daha dayanıklı yapılarak fabrikasyon için uygun hale getirilebileceği düşünülmektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçların bakır sülfür ve bakır selen yarıiletken ince filmleri ile ilgili olarak yapılacak daha ileri yapısal, elektriksel ve optik çalışmalara ışık tutacağı kanaatindeyim.

KAYNAKLAR

- Akkılıç, K., Kılıçoğlu, T., Türüt, A., 2003. Linear correlation between barrier heights and ideality factors of Sn/n-Si schottky diodes with and without the interfacial native oxide layer. Physica B, 337, 388–393.
- Altuntaş, H., Altındal, Ş., Özçelik, S., Shtrikman, H., 2009. Electrical characteristics of Au/n-GaAs Schottky barrier diodes with and without SiO₂ isulator layer at room temperature. Vacuum, 83, 1060–1065.
- Andrade, E., Garcia, V.M., Nair, P.K., Nair, M.T.S., Zavala, E.P., Huerta, L., Rocha M.F., 2000. Ion beam analysis of copper selenide thin films prepared by chemical bath deposition. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 161–163, 635–640.
- Antony, A., Murali, K.V., Manoj, R., Jayaraj, M.K., 2005. The effect of the pH value on the growth and properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films. Materials Chemistry and Physics, 90 106–110.
- Ateş, A., Astam, A., Kundakçı, M., Yıldırım, M., 2009. Characteristic properties of indium selenide thin films grown by the successive ionic layer adsorption and reaction method. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 11, 644– 648.
- Ateş, A., Sağlam, M., Güzeldir, B., Yıldırım, M.A., Astam, A., 2010. The electrical characteristics of Cu/CuS/p-Si/Al structure. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 12, 1466–1471.
- Aydoğan, Ş., 2003. Sn/PPy/n-Si/Au-Sb yapının bazı karakteristik parametrelerinin sıcaklığa bağlı akım-voltaj, kapasite-voltaj ve kapasite-frekans ölçümlerinden tayin edilmesi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Aydoğan, Ş., Sağlam, M., Türüt, A., 2005. Current-voltage and capacitance-voltage characteristics of polypyrrole/p-InP structure. Vacuum, 77, 269–274.
- Barreau, N., Marsillac, S., Bernede, J.C., Barreu, A., 2000. Investigation of β -In₂S₃ growth on different transparent conductive oxides, Applied Surface Science, 161, 120–126.
- Biber, M., 2003. Low-temperature current-voltage characteristics of MIS Cu/n-GaAs and inhomogeneous Cu/n-GaAs Schottky diodes, Physica B, 325, 138-148.
- Boylestad, R., Nashelsky, L., 2000. Elektronik elemanlar ve devre teorisi. Milli Eğitim Basımevi, 915s, İstanbul.
- Brillson, L. J., 1982. The structure and properties of metal-semiconductor interfaces. Surface Science Reports, 2, 123–326.
- Brundle, C. R, Evams, C. A., Wilson, S., 1992. Encyclopedia of Materials Characterization, Manning Publications Co., USA.
- Caferov, T., 1998. Yarıiletken Fiziği-1. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, 200s, İstanbul.
- Chen, W. S., Stewart, J. M., and Mickelsen, R. A., 1985. Polycrystalline thin film Cu_{2-x}Se/CdS solar cell. Applied Physics Letters, 46, 1095–1097.
- Cheung, S. K., and Cheung, N.W., 1986. Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. Applied Physics Letters, 49, 85–87.

- Chattopadhyay, P., Naw, A.N., 1986. On the current transport mechanism in a metalinsulator-semiconductor (MIS) diode. Solid-State Electronics, 29, 555–560.
- Chopra, K., Kaur, I., 1983. Thin Film Device Applications, Plenum Pres, New York, 244.
- Cimilli, F, E., 2003. Aynı şartlar altında hazırlanmış Au/n-Si/Au-Sb MIS Schottky diyotların idealite faktörleri ile engel yükseklikleri arasında ilişki. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dhanam, M., Manoj, P.K., Prabhu, R.R., 2005. High temperature conductivity in chemicel bath deposited copper selenide thin films. Journal of Crystal Growth, 280, 425–435.
- Freeouf, J. L., Jackson , T. N., Laux, S. E. and Wooodall, J. M., 1982. Effective barrier heights of mixed phase contacts: Size effects, Applied Physics Letters. 40, 634– 636.
- Galdikas, A., Mironas, A., Strazdiene, V., Setkus, A., Ancutiene, I., Janickis, V., 2000. Room-temperature-functioning ammonia sensor based on solid-state Cu_xS films. Sensors and Actuators B, 67, 76–83.
- Garcia, V.M., Nair, P.K., Nair, M.T.S., 1999. Copper selenide thin films by chemical bath deposition. Journal of Crystal Growth, 203, 113–124.
- Gosavi, S.R., Deshpande, N.G., Gudage, Y.G., Sharma, R., 2008. Physical, optical and electrical properties of copper selenide (CuSe) thin films deposited by solution growth technique at room temperature. Journal of Alloys and Compounds, 448, 344–348.
- He, Y.B., Polity, A., Österreichera, I., Pfisterer, D., Gregor R., Meyer, B.K., Hardt, M., 2001. Hall effect and surface characterization of Cu₂S and CuS films deposited by RF reactive sputtering. Physica B, 308–310, 1069–1073.
- Hermann, A. M., Fabick, L., 1983. Research on polycrystalline thin-film photovoltaic devices. Journal of Crystal Growth, 61, 658–664.
- Johansson, J., Kostamo, J., Karppinen, M., Niinistö, L., 2002. Growth of conductive copper sulfide thin films by atomic layer deposition. Journal of Materials Chemistry, 12, 1022–1026.
- Kale, R.B., Lokhande, C.D., 2004. Influence of air annealing on the structural, optical and electrical properties of chemically deposited CdSe nano-crystallites. Applied Surface Science, 223, 343–351.
- Kittel, C., 1986. Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- Kundakçı, M., 2007. In2S3, CdS ve In1-xCdxS yarıiletken ince filmlerinin SILAR metodu ile büyütülmesi ve karakterizasyonu. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Lakshmi, M., Bindu, K., Bini, S., Vijayakumar, K.P., Kartha, C.S., Abe, T., Kashiwaba, Y., 2000. Chemical bath deposition of different phases of copper selenide thin films by controlling bath parameters. Thin Solid Films 370 89–95.
- Laukaitis G., Lindroos, S., Tamulevicius, S., Leskela, M., Rackaitis, M., 2000. Stress and surface studies of SILAR grown ZnS thin films on (100) GaAs substrates. Materials Science and Engineering A, 288, 223–230.
- Levy-Clement, C., Neumann-Spallart, M., Haram, S. K., Santhanam, K. S. V., 1997. Chemical bath deposition of cubic copper (I) selenide and its room temperature transformation to the orthorhombic phase, Thin Solid Films, 302, 12–16.

- Lindroos, S., Kanniainen, T., Leskela, M., 1997. Growth of zinc sulfide thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method on polyester substrates. Materials Researches Bulletin, 32, 1631–1636.
- Lindroos, S., Arnold, A., Leskela, M., 2000. Growth of CuS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction method. Applied Surface Science, 158, 75–80.
- Massaccesi, S., Sanches, S., Vedel, L., 1993. Cathodic deposition of copper selenide films on tin oxide in sulfate solutions. Journal of The Electrochemical Society, 140, 2540–2545.
- Naçcu, C., Pop, I., Ionescu, V., Indrea, E., Bratu, I., 1997. Spray pyrolysis deposition of CuS thin films. Materials Letters, 32, 73–77.
- Nasr, T.B., Kamoun, N., Kanzari, M., Bennaceur, R., 2006. Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition. Thin Solid Films, 500, 4–8.
- Nair, M. T. S., L., Nair, P. K., 1989. Chemical bath deposition of Cu_xS thin films and their prospective large area applications. Semiconductor Science and Technology, 4, 191–199.
- Nair, M. T. S., Guerrero, L., Nair, P. K., 1998. Conversion of chemically deposited CuS thin films to Cu_{1,8}S and Cu_{1,96}S by annealing. Semiconductor Science and Technology, 13, 1164–1169.
- Neamen, D.A., 1992. Semiconductor Physics and Devices, Mc Graw Hill, USA.
- Nicolau, Y.F., 1985. Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process. Applied Surface Science 23, 1061–1074.
- Nicolau, Y.F., Menard, J.C., 1988. Solution growth of ZnS, CdS and Zn_{1-x}Cd_xS thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism. Journal of Crystal Growth 92, 128–142.
- Norde, H., 1979. A modified forward *I-V* plot for Schottky diodes with high series resistance. Journal of Applied Physics, 50, 5052–5053.
- Ohdomari, I. and Tu, K. N., 1980. Parallel Silicide Contacts., Journal of Applied Physics, 51, 3735–3739.
- Okimura, H., Matsumae, T., Makabe, R., 1980. Electrical properties of Cu_{2-x}Se thin films and their application for solar cells. Thin Solid Films, 71, 53–59.
- Osvald, J., 1999. Numerical study of electrical transport in inhomogeneous Schottky diodes. Journal of Applied Physics, 85(3), 1935–1943.
- Pahtan, H.M., Desai, J.D., Lokhande, C.D., 2002. Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu₂S) thin films. Applied Surface Science, 202, 47–56.
- Pahtan, H.M., Lokhande, C.D., Amalnerka, D.P., Seth, T., 2003. Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper (I) selenide thin films. Applied Surface Science, 211, 48–56.
- Pahtan, H.M., Lokhande, C.D., 2004. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. Bulletin of Materials Science, 27 (2), 85–111.
- Peranantham, P., Jeyachandran, Y.L., Viswanathan, C., Praveena, N.N., Chitra, P.C., Mangalaraj, D., Narayandass, S.K., 2007. The effect of annealing on vacuumevaporated copper selenide and indium telluride thin films. Materials Characterization, 58, 756–764.
- Rastogi, A. C., Salkalachen, S., 1985. Improvements in stoichiometry and stability of *p*-Cu_xS in thin-film CdS solar cells. Journal of Applied Physics, 58, 4442–4445.
- Rhoderick, E. H. and Williams, R.H., 1988. Metal-Semiconductor Contacts, 2nd ed.(Clerendon, Oxford). 1–225.
- Ristov, M., Sinadinovski, G., Grozdanov, I., 1985. Chemical deposition of Cu₂O thin films. Thin Solid Films 123, 63–67.
- Sağlam, M., 1991. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, (yayınlanmamış).
- Sağlam, M., Ateş, A., Güzeldir, B., Yıldırım, M.A., Astam, A., 2008. Calculation from the current–voltage and capacitance–voltage measurements of characteristics parameters of Cd/CdS/n-Si/Au–Sb structure with CdS interface layer grown on n-Si substrate by SILAR method. Microelectronic Engineering, 85, 1831–1835.
- Sartale, S.D., Lokhande, C.D., 2000. Growth copper sulphide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. Materials Chemistry and Physics, 65, 63–67.
- Sartale, S.D., Lokhande, C.D., 2001. Studies on large area (~50 cm2) MoS2 thin films deposited using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. Materials Chemistry and Physics, 71, 94–97.
- Schroder, D.K., 2006. Semiconductor Material and Device Characterization 3nd Edn. John Wiley and Sons. Inc., USA.
- Seeger, K., 1982, Semiconductor Physics, London.
- Shafizade, R.B., Ivanova, I.V., Kazinets, M.M., 1978. Electron diffraction study of phase transformations of the compound CuSe. Thin Solid Films, 55, 211–220.
- Sullivan, J. P., Tung, R. T., Pinto, M.R. and Graham, W. R., 1991. Electron transport of inhomogeneous Schottky barrier: A numerical study, J. Appl. Phys. 70, (12), 7403–7423.
- Sze, S. M., 1981. Physics of Semiconductor Devices 2nd Edn. John Wiley and Sons. Inc., New York.
- Tataroğlu, A., Altındal, Ş., 2008. Analysis of interface states and series resistance of MIS Schottky diodes using the current-voltage (I-V) characteristics. Microelectronic Engineering, 85, 233–237.
- Tayşioğlu, A.A., 2006. Al/SnO₂/p-Si MIS diyotun elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Tell, B., Wiegand, J.J., 1977. Photodetection properties of Cu₂Se AgInSe₂ heterojunctions. Journal of Applied Physics, 48, 5321–5323.
- Temirci, C., Çakar, M., 2004. The current-voltage and capacitance-voltage characteristics of Cu/rhodamine 101/p-Si contacts. Physica B, 348, 454–458.
- Temurtaş, F., 1995. Metal-yarıiletken (MS) ve anodik oksit ve sülfür ince izolasyon tabakalı metal-ince izolasyon tabakası-yarıiletken (MIS) diyotların elektriksel özellikleri. Yüksek lisans tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

- Thouin, L., Rouquette-Sanchez, L., Vedel, J., 1993. Electrodeposition of copperselenium binaries in a citric acid medium. Electrochimica Acta, 38, 2387–2394.
- Tuy, T. O. and Mojzes, I., 1990. Theorical explanation of the control of the Schottky barrier height using an ultrathin interface metal layer, Applied Physics Letters, 56, 1652–1655.
- Türüt, A., Yalçın, N., Sağlam, M., 1992. Parameter extraction from non-ideal C-V characteristics of a Schottky diode with and without interfacial layer. Solid State Electronics, 35, 835–841.
- Türüt, A., Sağlam, M., Efeoğlu, H., Yalçın, N., Yıldırım, M., Abay B., 1995. Interpreting the nonideal reverse bias C-V characteristics and importance of the dependence of the Schottky barrier height on applied voltage. Physica B, 205, 41–50.
- Ubale, A.U., Dhokane, R.J., Chikhlikar, P. S., Sangawar, V.S., Kulkarni, D.K., 2006. Characterization of nanocrystalline cadmium telluride thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. Bull. Mater. Sci., 29 (2), 165–168.
- Werner, J.H., Güttler. H.H., 1991. Barrier inhomogeneities at Schottky contacts. Journal of Applied Physics, 69, 1522–1533.
- Yakuphanoğlu, F., 2007. Electronic and interface state density properties of Cu/n-Si MIS-type diode. Physica B, 394, 23–26.
- Yang, J., Jin, Z., Chai, Y., Du, H., Liu, T., Wang, T., 2009. Growth and characterization of CuInSe₂ thin films prepared by successive ionic layer adsorption and reaction method with different deposition temperatures. Thin Solid Films, 517, 6617– 6622.
- Yıldırım, M.A., 2010, SILAR Tekniği İle Büyütülen ZnO ve CdO İnce Filmlerin Karakterizasyonu ve Sandviç Yapılarda Kullanılması. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Ziel, A., 1968. Solid State Physical Electronics, Prentice-Hall International Inc., Minnesota, 108–144.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Erzurum'da doğan Aykut ASTAM ilk ve orta öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1999 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı ve 2003 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalı Katıhal Fiziği Bilim Dalı'nda yüksek lisans yapmaya başladı. Yüksek lisansını 2006 yılında tamamladı. Şu an doktora öğrenimine devam etmekte ve 2005 yılından itibaren Atatürk Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.