### CdSe, ZnSe ve Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se YARIILETKEN INCE FILMLERININ SILAR TEKNIGI ILE BÜYÜTÜLMESI YAPISAL, OPTIK VE ELEKTRIKSEL ÖZELLIKLERININ INCELENMESI

Yunus AKALTUN Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dali Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM 2006

Her Hakki Saklidir

ATATÜRK ÜNIVERSITESI FEN BILIMLERI ENSTITÜSÜ

DOKTORA TEZI

# CdSe, ZnSe ve Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se YARIILETKEN INCE FILMLERININ SILAR TEKNIGI ILE BÜYÜTÜLMESI, YAPISAL, OPTIK VE ELEKTRIKSEL ÖZELLIKLERININ INCELENMESI

Yunus AKALTUN

FIZIK ANABILIM DALI

ERZURUM 2006

Her Hakki Saklidir

Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM danismanliginda, Yunus AKALTUN tarafindan hazirlanan bu çalisma 14/11/2006 tarihinde asagidaki jüri tarafindan, Fizik Anabilim Dali'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmistir.

Baskan: Prof. Dr. Ibrahim Halil MUTLU	Imza	:
Üye: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM	Imza	:
Üye: Prof. Dr. Erdogan BÜYÜKKASAP	Imza	:
Üye: Prof. Dr. Mustafa SAGLAM	Imza	:
Üye: Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK	Imza	:

Yukaridaki sonucu onaylarim

(imza)

### **Prof. Dr. Mehmet ERTUGRUL**

### Enstitü Müdürü

### ÖZET

### Doktora Tezi

### CdSe, ZnSe ve Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se YARIILETKEN INCE FILMLERININ SILAR TEKNIGI ILE BÜYÜTÜLMESI, YAPISAL, OPTIK VE ELEKTRIKSEL ÖZELLIKLERININ INCELENMESI

### Yunus Akaltun

Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Anabilim Dali

#### Danisman: Prof. Dr. Muhammet Yildirim

CdSe yariiletkeni ince film transistörlerde, günes pillerinde, optoelektronik aygit üretiminde, alan etkili transistörlerde, kizil ötesi optikte, isiga bagimli direnç uygulamalarında ve gama isigi dedektörlerinde yaygin olarak kullanılmaktadir. ZnSe ve karisimlarından elektromanyetik spektrumun mavi ve yesil bölgesinde çalisan laser elde edilmesi sonucunda, bu malzeme yariiletken teknolojisinde genis yasak enerji aralikli yariiletkenlerin öneminin artmasini saglamistir.

Büyütme metotlari arasında SILAR daha ucuz, daha basit ve az zaman harcanmasi gibi özelliklerinden dolayi son yillarda oldukça tercih edilmektedir. Bu metot bir kimyasal çözeltiden katkilama teknigidir. Bilesik yariiletken ince filmlerin, her bir türünün iyonlarini içeren sulu çözeltiler içerisine taban malzemenin belli bir sira ile daldirilarak, taban malzeme üzerine çökelmesi ile olusmasini saglayan basit bir tekniktir.

SILAR yöntemiyle büyütülen CdSe, ZnSe ve bunlarin karisimlanmasi sonucu olusan  $Cd_xZn_{1-x}Se$  ince filmlerinin, sicakliga bagli sogurma, fotolüminesans, SEM, XRD, özdirenç ve kalinlik ölçümleri yapilmistir.

 $Cd_xZn_{1-x}Se$  ince filmlerinde Zn konsantrasyonu arttikça yapida düzensizliklerin azaldığı ve tüm yüzeye homojen bir büyümenin gerçeklestigi SEM görüntüleri sonucunda gözlendi. Bununla birlikte, yasak enerji aralığı CdSe filmi için 1,88 eV, ZnSe filmi için ise 2,68 eV olarak bulundu.  $Cd_xZn_{1-x}Se$  filmleri için yasak enerji aralığı bulunan bu degerler arasında degistigi tespit edildi. XRD ölçümleri neticesinde filmlerin polikristal yapiya sahip olduklari bulundu. Sogurma ölçümleri neticesinde, artan sicaklikla ve kalinlikla yasak enerji aralığının azaldığı gözlenmistir. PL ölçümleri ve sogurma ölçümleri neticesinde bulunan yasak enerji aralığı degerleri birbirleriyle uyum göstermektedir. Özdirenç ölçümleri neticesinde sicaklikla özdirencin azaldığı tespit edilmis bu da bize, büyütülen filmlerin yariiletken özellige sahip oldugunu göstermektedir.

**2006, 101 sayfa Anahtar Kelimeler:** SILAR, CdSe, ZnSe, Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se, Sogurma, PL, Özdirenç

### ABSTRACT

### Ph. D. Thesis

### GROWTH OF CdSe, ZnSe ve Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se THIN FILMS WITH SILAR TECHNIQUE AND INVESTIGATION OF ITS STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES.

#### Yunus Akaltun

Atatürk University Faculty of Arts and Sciences Department of Physics

#### Supervisor: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

CdSe semiconductor commonly are used in thin film transistors, solar cells, optoelectronic device productions field effect transistors, infrared optics, light dependent resistor applications and gamma ray detectors. ZnSe and its alloys were increased the importance of the wide bandgap semiconductors after the production of laser which operates in the blue and green wavelength of the electromagnetic spectrum.

At the last decade, SILAR has been rather used because of the superior properties such as being cheaper, easier and spending less time. This method is the deposition technique of from a chemical solution. It is simple technique which is formation of compound semiconductor thin films from an ionic solution of each element in a compound to substrate by dipping the substrate in a certain sequence in solutions.

Temperature dependent absorption and resistivity, photoluminescence, SEM, XRD and thickness measurements were conducted in CdSe, ZnSe and their alloys  $Cd_xZn_{1-x}Se$  thin films which were grown by SILAR method.

As the Zn composition was increased, the decrease in structural irregularities and homogeneous growth to the whole surface were observed from the SEM measurements in Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Se thin films. In addition, the bandgap values of the films were found as 1.88 eV for CdSe films and 2.68 eV for ZnSe films. Polycrystalline nature of the films was determined from the results of the XRD measurements. From the results of the absorption measurements, the decrease in bandgap values was observed with the increase of temperature and thickness. There is correlation between the found bandgap values from PL and absorption measurements. As a result of resistivity measurements, the decrease in resistivity with temperature was observed, which shows the semiconducting nature of the films.

### 2006, 101 Pages

**Keywords:** SILAR, CdSe, ZnSe, Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se, Absorption, PL, Resistivity

### TESEKKÜR

Doktora Tezi olarak sundugum bu çalisma, Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde gerçeklestirilmistir. Çalismalarimin her asamasında destegini esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım çok degerli hocam Sayin Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM'a derin minnet ve sükranlarimi sunarim.

Çalismalarim esnasinda yardimlarini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandigim çok degerli hocam Sayin Doç. Dr. Aytunç ATES ve Sayin Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK'a tesekkür ederim. Laboratuar çalismalari esnasinda yardimlarini esirgemeyen Sayin Ars. Gör. Mutlu KUNDAKÇI'ya, tez çalismam süresinde ilgili yardimlarindan dolayi Sayin Ars. Gör. Emre GÜR'e, Sayin Ögr. Gör. H. Ferit BAYATA'ya, Fizik Bölümü Baskani Sayin Prof. Dr. Yusuf SAHIN'e, Erzincan Üniversitesi Egitim Fakültesi Dekani Sayin Prof. Dr. Erdogan BÜYÜKKASAP'a ayrica Erzincan Üniversitesi Meslek Yüksekokulu Müdürü Sayin Prof. Dr. Sakir BAYINDIR'a tesekkür ederim.

SEM ölçümleri için Kirikkale Üniversitesi Fizik Bölümüne, XRD ölçümleri için K.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden Sayin Ögr. Gör. Tayfur KÜÇÜKÖMEROGLU'na tesekkür ederim.

Çalismalarim boyunca bana göstermis olduklari destekten dolayi çok degerli ailem ve esime tesekkür ederim.

Yunus AKALTUN Aralik 2006

# IÇINDEKILER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TESEKKÜR	iii
SIMGELER DIZINI	vi
SEKILLER DIZINI	vii
ÇIZELGELER DIZINI	xi
1.GIRIS	1
1.1. II-VI Bilesik Yariiletkenler	1
1.2. CdSe, ZnSe ve $Cd_xZn_{1-x}Se$	3
2. KURAMSAL TEMELLER	10
2.1. Katkili ve Katkisiz Yariiletkenler	10
2.2. Yariiletken Ince Filmler	13
2.2.1 Ince film büyütme islemi	14
2.3. Yariiletkenlerin Yasak Enerji Araliginin Degismesi	18
2.3.1. Sicakligin yariiletkenin yasak enerji araligina etkisi	18
2.3.2. Yariiletkenlerin yasak enerji araligina basincin etkisi	19
2.3.3. Yariiletkenlerin yasak enerji araligina manyetik alanin etkisi	19
2.3.4. Yariiletkenlerin yasak enerji araligina elektrik alanin etkisi	21
2.4. Yariiletkenlerde Sogurma (Absorpsiyon) Olaylari	21
2.4.1. Temel sogurma olayi	22
2.4.2. Serbest yük tasiyicilarinin sogurmasi	23
2.4.3. Katki atomlarinin sogurmasi	24
2.5. Yariiletkenlerde Özdirencin Sicaklikla Degisimi	24
2.6. Fotolüminesans Isimasi	
2.6.1. Lüminesans verimi	29
2.7. X-Isini	
2.6.1. X-isini kirinimi	35
3. MATERYAL ve YÖNTEM	37
3.1. SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Teknigi	

3.2. SILAR'in Teorik Altyapisi	
3.3. SILAR Tekniginin Asamalari	
3.4. Çözeltilerin Hazirlanmasi	
3.4.a. CdCb çözeltisinin hazirlanmasi	43
3.4.b. ZnCh çözeltisinin hazirlanmasi	43
3.4.c. Na <sub>2</sub> SeSO <sub>3</sub> çözeltisinin hazirlanmasi	44
3.5. Altliklarin Hazirlanmasi	44
3.6. CdSe Ince Filmlerin Üretimi	
3.7. ZnSe Ince Filmlerin Üretimi	46
3.8. Cd <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> Ince Filmlerin Üretimi	47
3.9. Film Kalinliklarinin Ölçümü	
3.10. Sogurma Yöntemi ile Yariiletkenin Yasak Enerji Araliklarinin	
Belirlenmesi	
3.11. Elektron Mikroskobu	53
3.12. Yariiletkenlerin Özdirencinin Prob Yöntemiyle Ölçülmesi	54
3.13. Yariiletkenin Iletkenlik Tipinin Ölçülmesi	
4. ARASTIRMA BULGULARI	61
4.1. Deney Sistemleri ve Ölçülerin Alinmasi	61
4.2. CdSe, ZnSe ve Cd <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> Se Ince Filmlerin Yüzey Görüntüleri	61
4.3. CdSe, ZnSe ve $Cd_xZn_{1-x}$ Se Ince Filmlerin Sogurma Ölçüleri	68
4.4. CdSe, ZnSe ve $Cd_xZn_{1-x}$ Se Ince Filmlerin Fotolüminesans Ölçüleri	77
4.5. CdSe, ZnSe ve $Cd_xZn_{1-x}$ Se Ince Filmlerin Elektriksel Ölçüleri	
4.4. CdSe, ZnSe ve Cd <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> Se Ince Filmlerin X-Isini Kirinimi	
5. TARTISMA ve SONUÇ	
KAYNAKLAR	
ÖZGEÇMIS	

## SIMGELER DIZINI

e	Elektronun yükü
E	Enerji
Ec	Iletkenlik bandinin enerjisi
$E_{v}$	Valans bandinin enerjisi
Eg	Yasak enerji araligi
h	Plank sabiti
Ι	Akim
J	Akim yogunlugu
k	Boltzmann sabiti
Κ	Kelvin
ni	Elektron-bosluk çifti yogunlugu
n <sub>0</sub>	Termal dengede elektronlarin yogunlugu
$p_0$	Termal dengede bosluklarin yogunlugu
R	Direnç
Т	Sicaklik
V	Hacim
? <sub>n,p</sub>	Elektron ve boslugun mobilitesi
m <sup>*</sup>	Etkin kütle
a	Sogurma katsayisi
?	Dalga boyu
?	Özdirenç
S	Iletkenlik
?	Frekans

### SEKILLER DIZINI

Sekil 2.1.a) Asal bir yariiletkende serbest iletkenlik bandi elektronlari ve serbest
valans bandi bosluklarin esit yogunluklari. $n_0=p_0=n_i$ sartinin saglanmasi
için fermi seviyesi genellikle yasak enerji araligi ortasindadir b) Ayni
yariiletkende $n_0 > n_i > p_0$ sartini saglamak için karmasik kusur seviyeleri
ilave edilmis n-tipi bir yariiletken c) p-tipi iletkenlik $p_0 > n_i > n_0$ sartinin
saglanmasi için fermi seviyesi valans bandina yakin islemi11
Sekil 2.2.a) Yasak enerji araliginda donor kusur enerjisine bagli bir elektronun
gösterimi b) Fosfor katkilanmis Silikon kristalinin iki boyutlu gösterimi12
Sekil 2.3.a) Yasak enerji araliginda tek bir nötral akseptör kusurunun gösterimi b)
Boron katkilanmis Silikon kristalinin iki boyutlu gösterimi
Sekil 2.4. Temel büyütme islemleri (a) adacik tipi (b) tabaka tipi (c) karisik tipi
Sekil 2.5. Yariiletkenlerde temel sogurma spektrumu
Sekil 2.6. Serbest yük tasiyicilarinin sogurmasi
Sekil 2.7. Bir metalin (a) ve bir yariiletkenin (b) özdirencinin sicaklikla degisimi25
Sekil 2.8. Optik geçislerde rekombinasyon islemi
Sekil 2.9. Düsük sicaklik fotolüminesansinin olusumu
Sekil 2.10.Lüminesans olusum mekanizmasi(Stradling)
Sekil 2.11.Bragg yansimasinin gösterimi
Sekil 3.1. SILAR büyütme tekniginin sematik gösterimi. i) taban malzemenin yüzeyi
katyonik çözelti olan $\mathrm{KL}_p$ çözeltisine batirilmasi ve elektriksel çift tabaka
olusumu, ii) çalkalama adimi 1, difüzyon tabakasindan zayif bagli K $^+$ ve L $^-$
iyonlari atilmasi, iii) $KL_p$ ile $AL_q$ reaksiyonu, iv) çalkalama adimi 2, zayif
bagli ve reaksiyona girmeyen $A^2$ , $L^2$ , $L^2$ iyonlari difüzyon tabakasindan
atilmasi. Bu döngü sonunda taban malzeme yüzeyinde K <sub>m</sub> A <sub>n</sub> bilesiginin

Sekil 3.2. CdSe ince filmlerinin SILAR teknigi ile büyütülmesinin sematik gösterimi 45
Sekil 3.3. ZnSe ince filmlerinin SILAR teknigi ile büyütülmesinin sematik gösterimi
Sekil 3.4. $Cd_xZn_{1-x}Se$ ince filmlerinin SII AR teknigi ile büyütülmesinin sematik vii
gösterimi
Sekil 3.5. Hava ortaminda bulunan ince bir filmde girisim olayi
Sekil 3.6. Hava kamasi
Sekil 3.7. CdSe filminde kalinligin tur sayisi ile degisimi
Sekil 3.8. $?h?$ $?h$ nin $h?$ ye göre degisimi
Sekil 3.9. Iki problu yöntemle özdirenç ölçme devresi
Sekil 3.10. Dört prob yöntemiyle özdirenç ölçme devresi (GK güç kaynagidir)
Sekil 3.11.Wan der Pauw yöntemiyle özdirenç ölçümünde kontaklarin yerlestirilmesi.
Sekil 3.12.Yariiletkenlerde (a) sicakligin ve (b) elektron konsantrasyonunun dagilimi .
Sekil 3.13. Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yariiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi
Sekil 4.1.812nm kalinligindaki CdSe ince filminin 5 000 büyütmedeki SEM görüntüsü
Sekil 4.2. 812nm kalinligindaki CdSe ince filminin 10 000 büyütmedeki SEM
Sekil 4.3. 750nm kalinligindaki $Cd_{07}Zn_{03}Se$ ince filminin 5 000 büyütmedeki SEM
Sekil 4.4. 750nm kalinligindaki Cd <sub>07</sub> Zn <sub>03</sub> Se ince filminin 10 000 büyütmedeki SEM
görüntüsü
Sekil 4.5. 650nm kalinligindaki Cd <sub>05</sub> Zn <sub>05</sub> Se ince filminin 5 000 büyütmedeki SEM
Solvil 4.6.650mm kolinligindaki Cd. Zn. Solinge filminin 10.000 hänätmedelti SDM
Sekii 4.0. OSOnini kanniigindaki Cd <sub>05</sub> Zn <sub>05</sub> Se ince niminin 10 000 buyutmedeki SEM
goruntüsü65

Sekil 4.7. 700nm kalinligindaki Cd <sub>03</sub> Zn <sub>07</sub> Se ince filminin 5 000 büyütmedeki SEM
görüntüsü66
Sekil 4.8. 700nm kalinligindaki Cd <sub>03</sub> Zn <sub>07</sub> Se ince filminin 10 000 büyütmedeki SEM
görüntüsü
Sekil 4.9. 1,3µm kalinligindaki ZnSe ince filminin 5 000 büyütmedeki SEM
görüntüsü
Sekil 4.10. 1,3µm kalinligindaki ZnSe ince filminin 10 000 büyütmedeki SEM
görüntüsü67
Sekil 4.11. Sogurma ölçümlerinin yapildigi sistemin blok diyagrami
Sekil 4.12. CdSe ince filminin oda sicakligindaki sogurma spektrumu ve
a <sup>2</sup> (cm <sup>-2</sup> )'nin enerjiye bagli degisimi
Sekil 4.13. ZnSe ince filminin oda sicakligindaki sogurma spektrumu ve
a <sup>2</sup> (cm <sup>-2</sup> )'nin enerjiye bagli degisimi
Sekil 4.14. CdSe ince filminde farkli sicakliklarda a <sup>2</sup> (cm <sup>-2</sup> )'nin enerjiye bagli
degisimi70
Sekil 4.15. ZnSe ince filminde farkli sicakliklarda a <sup>2</sup> (cm <sup>-2</sup> )'nin enerjiye bagli
degisimi70
Sekil 4.16. $Cd_{09}Zn_{01}Se$ ince filminde farkli sicakliklarda $a^2(cm^2)$ 'nin enerjiye bagli
degisimi71
Sekil 4.17. $Cd_{08}Zn_{02}Se$ ince filminde farkli sicakliklarda $a^2(cm^2)$ 'nin enerjiye bagli
degisimi71
Sekil 4.18. $Cd_{07}Zn_{03}Se$ ince filminde farkli sicakliklarda $a^2(cm^2)$ 'nin enerjiye bagli
degisimi72
Sekil 4.19. $Cd_{06}Zn_{04}Se$ ince filminde farkli sicakliklarda $a^2(cm^2)$ 'nin enerjiye bagli
degisimi72
Sekil 4.20. $Cd_{05}Zn_{05}Se$ ince filminde farkli sicakliklarda $a^2(cm^2)$ 'nin enerjiye bagli
degisimi73
Sekil 4.21. $Cd_{04}Zn_{06}Se$ ince filminde farkli sicakliklarda $a^{2}(cm^{-2})$ 'nin enerjiye bagli
degisimi73
Sekil 4.22. $Cd_{03}Zn_{07}Se$ ince filminde farkli sicakliklarda $a^2(cm^2)$ 'nin enerjiye bagli
degisimi74

Sekil 4.23. $Cd_{02}Zn_{08}Se$ ince filminde farkli sicakliklarda $a^2(cm^2)$ 'nin enerjiye bagli	
degisimi	.74
Sekil 4.24. $Cd_{01}Zn_{09}Se$ ince filminde farkli sicakliklarda $a^2(cm^{-2})$ 'nin enerjiye bagli	
degisimi	.75
Sekil 4.25. CdSe, ZnSe ve farkli katki oranlarinda Cd-Zn <sub>1-x</sub> Se ince filmlerinde	
farkli sicakliklarda $a^2(cm^2)$ 'n <sup>ix</sup> li degisimi	.75
Sekil 4.26. CdSe ince filminde farkli tavlama sicakliklarda a <sup>2</sup> (cm <sup>-2</sup> )'nin enerjiye	
bagli degisim	.76
Sekil 4.27. Farkli kalinliktaki CdSe ince filminde a <sup>2</sup> (cm <sup>-2</sup> )'nin enerjiye bagli	
degisimi	.76
Sekil 4.28. Oda sicakliginda CdSe ince filmlerin yasak enerji araliginin kalinlikla	
degisimi	.77
Sekil 4.29. Fotolüminesans deneyinde kullanilan deney düzenegi	.78
Sekil 4.30. CdSe filminin fotolüminesans spektrumu	.79
Sekil 4.31. ZnSe filminin fotolüminesans spektrumu	. 79
Sekil 4.32. Cd <sub>08</sub> Zn <sub>02</sub> Se filminin fotolüminesans spektrumu	. 80
Sekil 4.33. Cd <sub>05</sub> Zn <sub>05</sub> Se filminin fotolüminesans spektrumu	. 80
Sekil 4.34. Cd <sub>04</sub> Zn <sub>06</sub> Se filminin fotolüminesans spektrumu	. 81
Sekil 4.35. Cd <sub>01</sub> Zn <sub>09</sub> Se filminin fotolüminesans spektrumu	. 81
Sekil 4.36. Iki problu yöntemle özdirenç ölçümü için kurulan düzenek	. 82
Sekil 4.37. CdSe ince filminin sicakliga bagli olarak özdirenç degisimleri	. 83
Sekil 4.38. ZnSe ince filminin sicakliga bagli olarak özdirenç degisimleri	. 83
Sekil 4.39. Cd <sub>03</sub> Zn <sub>07</sub> Se ince filminin sicakliga bagli olarak özdirenç degisimleri	. 84
Sekil 4.40. Cd <sub>05</sub> Zn <sub>05</sub> Se ince filminin sicakliga bagli olarak özdirenç degisimleri	. 84
Sekil 4.41. Cd <sub>07</sub> Zn <sub>03</sub> Se ince filminin sicakliga bagli olarak özdirenç degisimleri	. 85
Sekil 4.42. CdSe ince filminin sicakliga bagli akim degisimleri	. 85
Sekil 4.43. ZnSe ince filminin sicakliga bagli akim degisimleri	. 86
Sekil 4.44. Farkli turlarda büyütülen CdSe ince filmlerinin x-isini kirinim verileri	. 87
Sekil 4.45. Cd <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> Se ince filmlerinin x-isini kirinim verileri	. 87
Sekil 4.46. ZnSe ince filminin x-isini kirinim verileri	. 88

# **ÇIZELGELER DIZINI**

Çizelge 1.1. II-VI bilesik yariiletkeı   x     ikleri	3
Çizelge 3.1. CdSe ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan parametreler	44
Çizelge 3.2. ZnSe ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan parametreler	46
Çizelge 3.3. $Cd_xZn_{1-x}Se$ ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan parametreler	47
Çizelge 3.4. CdSe ince filmlerinin kalinlik degerleri	52
Çizelge 5.1. CdSe ince filmlerinin kalinlik degerleri	89
Çizelge 5.2. CdSe ve ZnSe ince filmlerinin sicaklik ile yasak enerji araliginin	
degisimi	91
Çizelge 5.3. CdSe ince filmlerinin yasak enerji araliginin oda sicakliginda kalinlikla	
degisimi	92
Çizelge 5.4. $Cd_xZn_{1-x}Se$ ince filmlerinin oda sicakligindaki yasak enerji araliklari	92
Çizelge 5.5. ZnSe ve bunlarin karisimlari olan $Cd_xZn_{1-x}Se$ ince filmlerinin yüksek	
ve düsük sicaklik bölgelerindeki aktivasyon enerjileri	94
Çizelge 5.6. CdSe polikristal filmleri için ekle edilen piklerin 2? açi degerleri ve	
baskin pik için yari yükseklik pik genisligi	96

### 1. GIRIS

#### **1.1. II-VI Bilesik Yariiletkenler**

Optik ve elektriksel özellikleri açisindan iletken ve yalitkanlara göre farkli özellikler tasiyan yariiletken malzemeler, endüstrideki kullanim açisindan her geçen gün daha fazla önem kazanmaktadir. Tek ve polikristal halde gruplandirilan yariiletkenler, Si, Ge gibi element halinde bulunurken, degisik yöntemlerle ikili, üçlü veya dörtlü bilesikler halinde de elde edilmektedir.

IV. grup elementlerinden olan Si ve Ge diger gruptaki yariiletken malzemelere göre üzerinde en fazla arastirma yapilmis ve dolayisiyla özellikleri en iyi bilinen yariiletken malzemelerdir. Periyodik tablonun II. VI. grup elementlerinden olusan II-VI bilesikleri ise IV. grup elementlerine göre daha yeni yariiletken malzemelerdir. Mevcut ve ucuz hammaddelerden yüksek saflikla elde edilebilmesi, uygun metotlarla kaliteli polikristal tabakalar halinde üretilebilir olmasi, diger gruptaki yariiletkenlere göre üstünlük saglamaktadir (Erel 1996).

Son yillarda periyodik cetvelin II-VI grubu bilesiklerinden olan tek kristallerin optik lüminesans ve iletkenlik özellikleri birçok arastirmaci tarafından incelenmistir. Bu bilesikler genis bir bant araligina sahip olup, mor üstünden kirmizi alti spektrumuna kadar olan görünür bölgede isima yaparak çok iyi bir lüminesans özelligi göstermektedir. Bu nedenle foto ve katodolüminesans ölçümleri için çok elverisli malzemelerdir. Ayrica, II-VI grubuna dahil bilesiklerin çogu elektrik enerjisini oldukça iyi iletmekte olup, enerji bant araliginda çok miktarda tasiyici iyon sürüklenmesine sahip bulunmaktadir. Bu nedenle Çinko ve Kadmiyum bilesiklerin teknolojide elektrolüminesans diyot, lüminesans ekran ve günes pili yapiminda kullanilabilmesi için genis arastirma ve incelemeler yapilmaktadir (Erdogan 1991).

xi

Yariiletken teknolojisinde, klasik Si, GaAs, InP gibi külçe yariiletkenler disinda, gerek optoelektronik, gerekse yariiletken aygit üretiminde ihtiyaca uygun yeni yariiletken ince filmlerin üretilmesi ve bu filmlerin üretim teknikleri konusundaki çalismalar önem kazanmistir. Yariiletken ince film büyütme metotlari basitçe gaz fazinda ve sivi fazda büyütme metotlari olarak gösterilebilir. Gaz fazindaki büyütme metotlari olarak Moleküler Beam Epitaksi (MBE), Metalorganik Kimyasal Buhar Depozisyonu (MOCVD), Reaktif Püskürtme (RF) gibi büyütme metotlari gösterilebilir. Bunun yanında sivi fazindaki büyütme metotlari olarak Kimyasal Banyo Depozisyonu (CBD), Sivi Faz Epitaksisi (LPE), Kimyasal Püskürtme (SP), SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) gibi büyütme teknikleri gösterilebilir. Gaz fazindaki büyütme tekniklerinin digerlerine göre oldukça pahali sistemler içermesi, daha ucuz ince film üretilmesi amacından uzak olmasi nedeniyle tercih edilmemektedir. Sivi fazda büyütme teknikleri ise genis alanli ince film üretilmesi, üretilen ince filmlerin maliyetlerinin düsük olmasi gibi önemli avantajlarindan dolayi tercih edilmektedir.

Bu büyütme metotlari arasinda SILAR daha ucuz, daha basit ve az zaman harcanmasi gibi özelliklerinden dolayi son yillarda oldukça tercih edilmektedir. SILAR metodu ilk olarak 1980'li yillarin ortalarinda Y.F. Nicolau tarafından polikristal ve epitaksiyel ince filmlerin büyüt ülmesinde kullanilmistir(Nicolau 1985). Bu metot bir kimyasal çözeltiden katkilama teknigidir. Bilesik yariiletken ince filmlerin, her bir türünün iyonlarini içeren sulu çözeltiler içerisine taban malzemenin belli bir sira ile daldirilarak, taban malzeme üzerine çökelmesi ile olusmasini saglayan basit bir tekniktir. Ayrica bu teknigin en önemli avantaji, büyüme boyunca bazi parametrelerin örnegin zaman, kalinlik, tur sayisi, çözelti konsantrasyonu, sicaklik ve çözelti pH'nin kolay kontrol edilebilir olmasidir. Bununla birlikte, ince filmler taban malzeme yüzeyinde iyonlarin reaksiyonu ve katkilanmasi ile elde edilirken, atomik seviyede film kalinliginin kontrolü CBD ve elektrodepozisyon teknigi ile zorken SILAR teknigi ile daha kolay saglanmaktadir. Bu metotla bazi II-VI grubu bilesik yariiletkenlerden özellikle CdS, CdSe, ZnO, ZnSe ve bunlarin üçlü bilesikleri Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S, Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se büyütülmektedir. Son yillarda II-VI bilesik yariiletkenlerin üretilmesi sahip olduklari önemli avantajlardan dolayi yariiletken teknolojisinde önem kazanmistir. Özellikle optoelektronik uygulamalar da; direk geçisli bant yapisina sahip olmalarindan dolayi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde isik yayan ve dedekte eden uygulamalarda yasak enerji araliklarinin büyüklükleri tüm görünür bölgede kullanilabilmelerine müsaade eder. II-VI bilesik yariiletkenler olarak ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe gösterilebilir. Bu yariiletkenlerin bazi özellikleri Çizelge 1.1'de gösterilmektedir (Singh 1993).

II-VI Bilesik	Bant Araligi (eV)	Kristal Yapisi
Yariiletkenler	(oda sicakliginda)	•
ZnO	3,4	W (D)
ZnS	3,7	ZB (D)
	3,9	W (D)
ZnSe	2,7	ZB (D)
ZnTe	2,3	ZB (D)
CdO	2,28	
CdS	2,5	W (D)
CdSe	1,8	W (D), C (D)
CdTe	1,5	ZB (D)

Çizelge 1.1. II-VI bilesik yariiletkenlerin genel özellikleri

W= Wurtzite, ZB=Çinkoblende, C=Kübik, (D) Direk geçisli

#### 1.2. CdSe, ZnSe ve Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se

Çizelge1.1'de bazi özellikleri verilen CdSe yariiletkeni ince film transistörlerde, günes pillerinde, optoelektronik aygit üretiminde, alan etkili transistörlerde, kizil ötesi optikte, isiga bagimli direnç uygulamalarında ve gama isigi dedektörlerinde yaygin olarak kullanılmaktadir(Antohe *et al.* 2001; Padiyan *et al.* 2002; Mane *et al.* 1999). Bu uygulama alanlarından dolayi son yillarda oldukça fazla çalisilan bir malzeme olmustur.

CdSe II-VI bilesik yariiletken olup yasak enerji araligi 1,8 eV olan direk geçisli dogal olarak n-tipi iletkenlige sahiptir. Bant araligi ve elektriksel iletkenliginden dolayi günes pilleri uygulamalarinda en uygun malzeme olarak gösterilmektedir (Ramaiah *et al.* 2001). Kristal yapisi açisindan Wurtzite ve/veya kübik yapiya sahip olabilmektedir. Bununla beraber yogunlugu 5,674 g/cm<sup>3</sup> olup, elektriksel direnci 10<sup>4</sup> Ocm civarinda olan dogal olarak n-tipi iletkenlik gösteren bir yariiletkendir(Pathan and Lokhande 2004).

SILAR metodu ile CdSe ince filmlerin büyütülmesi islemine son bir kaç yılda baslanmis olup, literatürde bu metotla büyütülen filmler üzerine yapilan çalismalar oldukça sinirlidir. Ayrıca bu metotla son yillarda nanokristal CdSe elde etmek için uygun bir büyütme metodu olarak öngörülmektedir(Li et al. 2003). Pathan and Lokhande (2004) bildirdigine göre, Sankapal et al. (1999) tarafindan, 0,2 M CdSO<sub>4</sub> ve 0,1 M Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> (pH~12) çözeltileri kullanilarak 27<sup>0</sup>C'de cam üzerine SILAR yöntemiyle, hekzagonal kristal yapida CdSe filmi olusturmustur. Sogurma ölçümleri ile yasak enerji araligini 1,8 eV olarak belirlemislerdir. Pathan et al. (2002) tarafindan yapilan çalismada, Cd iyon kaynagi olarak 0,2 M ve pH~3 olan kadmiyum sülfat (3CdSO<sub>4</sub>8H<sub>2</sub>O) ile tartarik asit [(CHOHCOOH)<sub>2</sub>] cözeltilerinin karisimi kullanilmis, Se iyon kaynagi olarak da pH~10,5 olan 0,1 M sodyum selenosülfat(Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>) çözeltisi kullanilmistir. Adsorpsiyon ve reaksiyon zamanlari sirasiyla 20 ve 30 s olarak ayarlanmis ve oda sicakliginda 45 tur sonrasinda 0,36 µm kalinliginda ince film elde edilmistir. Sogurma ölçümleri sonucunda bu filmlerin yasak enerji araliklarini 1,8 eV olarak bulmuslardir. Bununla birlikte iki nokta uç yöntemiyle oda sicakliginda CdSe filmin özdirencini 10<sup>4</sup> Ocm olarak belirlemisler ve 300-550 K arasında ölçülen özdirenç ölçümleri ile filmin özdirencinin sicaklik arttikça azalmasından dolayi yariiletken özellik gösterdigini bildirmislerdir.

Kale *et al.* (2004) tarafindan yapilan çalismada ise, tartarik asit ve triethanolamine karistirilip 0,2 M kadmiyum asetat çözeltisi katyon kaynagi olarak kullanilmis ve 0,13 M sodyum selenosülfat çözeltisi de anyon kaynagi olarak kullanilarak CdSe ince filmi elde edilmistir. Adsorbsiyon ve reaksiyon zamanlari sirasiyla 50 ve 25 s olarak tutulmus

ve oda sicakliginda 150 tur sonucunda 0,18 µm kalinliginda film elde etmislerdir. Xisini kirinimi sonucunda filmin (111) tercihli yönelimli büyüdügünü ve AFM görüntüleri ile filmlerin 5,66 nm yüzey pürüzlügüne sahip oldugunu ve parçacik büyüklüklerini 6-8 nm olarak gözlemislerdir. Sogurma ölçümleriyle yasak enerji araligini 2,1 eV olarak hesaplamislardir. Oda sicakliginda filmin özdirencini iki nokta uç yöntemiyle 10<sup>6</sup> Ocm olarak bulmuslardir.

ZnSe ve karisimlarindan elektromanyetik spektrumun mavi ve yesil bölgesinde çalisan laser elde edilmesi sonucunda, bu malzeme yariiletken teknolojisinde genis yasak enerji aralikli yariiletkenlerin öneminin artmasi saglanmistir. Ayrica örgü parametresi GaAs yariiletkeni ile hemen hemen ayni olmasindan dolayi GaAs tabanli teknolojilerde taban malzemesi olarak kullanilabilmektedir. ZnSe yariiletkeni oda sicakliginda 2,67 eV direk geçisli yasak enerji araligina sahip olup, örgü sabiti 5,67 nm ve termal iletkenligi 0,19 W/cmK'dir (Morkoç *et al.* 1994). Ayrica  $1830^{\circ}$ C erime sicakligina ve  $4,1g/cm^{3}$  yogunluga sahip olup, yaklasik 200 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> mobiliteye sahip bir yariiletkendir (Erel 1996). Optik ve elektriksel özellikleri açisindan endüstriyel alanlarda önemli uygulama alani bulunmaktadir. Örnek olarak, kirmizi, mavi ve yesil isik yayan diyotlar (Akira *et al.* 1988), fotovoltaikler (Chaparro *et al.* 2001), laser perde (Ennaoui *et al.* 2001), ince film transistorler (Alfano *et al.* 1987), fotoelektrokimyasal hücreler (Chaparro *et al.* 2000) için uygun bir malzeme olarak öngörülmektedir. Bu uygulamalarin disinda ZnSe ince filmleri, ince film heteroeklem günes hücreleri için ntipi pencere tabakasi olarak kullanilmaktadir.

Kale and Lokhande (2004), SILAR yöntemiyle ZnSe ince film yapmak için Zn iyon kaynagi olarak, pH'i ~5 olan 0,25 M çinko asetat  $[Zn(CH_3COO)_2]$  ile tartarik asit  $[(CHOHCOOH)_2]$  kompleksi; Se kaynagi olarak da pH'i ~12 olan 0,13 M sodyum selenosülfat (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>) çözeltisi kullanmislardir. Arastirmacilar taban malzemesi olarak kullanilan cam, çok iyi temizlendikten sonra adsorpsiyon ve reaksiyon zamanlarini sirasiyla 50 ve 25 s olarak ayarlayarak, cam yüzeyine 150 tur sonunda 0,16 µm kalinliginda ZnSe film elde etmislerdir. Sogurma ölçümleri sonucunda, yasak enerji araligini 2,8 eV olarak bulmuslardir. Bu deger literatürdeki degerden (2,7 eV) daha da

büyüktür. Iki nokta uç metodu ile ZnSe filminin, oda sicakligindaki özdirenci ise 10<sup>7</sup> Ocm olarak bulunmustur.

Benzer olarak 0,2 M CH<sub>3</sub>(COO)<sub>2</sub>Zn, 0,1 M Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> (pH~12) çözeltileri kullanilarak 27<sup>0</sup>C'de cam üzerine SILAR yöntemiyle ZnSe film büyütülmüs ve filmin 200<sup>0</sup>C'de tavlanmasi ile kristal yapisinda düzelme oldugu gözlenmistir. Sogurma ölçümleri sonucunda yasak enerji araligi 2,6 eV olarak elde edilmistir. Ayrica filmin elektriksel özdirenci 10<sup>4</sup> Ocm olarak ölçülmüstür (Pahtan and Lokhande 2004).

Karisim teknolojisi sayesinde çesitli yariiletkenlerin (GaAs, GaN vb.) yasak enerji araliklari degistirilerek elektromanyetik spektrumun genis bir araliginda optoelektronik uygulamalarda kullanilmalari saglanmaktadir. Genis yasak enerji aralikli ZnSe ve ayni özellikleri gösteren karisimlari Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se, ZnSe<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub> görünür spektrumun mavi bölgesinde optoelektronik cihaz teknolojisinde kullanilmaktadir. Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se/CdSe yada Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Se/ZnSe kuantum kuyulari ve kuantum noktalari elektromanyetik spektrumun mavi-yesil bölgesinde isik saçan uygulamalari için son yillarda oldukça fazla ilgi çekmektedir (Schreder *et al.* 2000; Venger *et al.* 2004; Kim *et al.* 2005). Yinede bu malzemelerden elde edilen laser yapilarinin ömürleri oldukça kisadir (Borkovska *et al.* 2005). CdSe ve ZnSe yariiletkenlerinin karistirilmasiyla olusan Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se üçlü bilesigi, kuantum kuyusu uygulamalarinin temelinin bu islemle yasak enerji araliginin degistirilmesine baglidir. Böyle bir üçlü bilesigin yasak enerji araligi ZnSe'nin ve CdSe yariiletkenlerinin yasak enerji araliginda olur. Yani yaklasik olarak 2,7 eV ile 1,8 eV araliginda olmasi beklenir. Bununla birlikte üçlü bilesikte Cd miktari ne kadar fazla olursa yasak enerji araliginin da o oranda azalmasi beklenir (Chao *et al.* 1999).

Kale and Lokhande (2005a) tarafından yapılan çalısmada, CBD metoduyla cam taban malzemesi üzerine Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ve Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> çözeltilerini kullanarak CdSe filmi büyütmüslerdir. Büyütülen filmin XRD analizleri sonucunda filmlerin düsük siddette piklerden olustugunu ve düsük kristal kalitesinde oldugunu bildirdiler. Kristal büyüklüklerini alınan SEM ölçümleri ile 4 nm olarak bulmuslardır.

Semenova *et al.* (2002), yaptiklari çalismada MBE metodu ile GaAs üzerine ZnSe büyütmüslerdir. Büyüttükleri filmden alinan PL ölçümleri ile 2,7 eV'ta ve 2 eV'ta iki tane emisyon gözlemislerdir.

Kale and Lokhande(2005b), yaptiklari çalismada kimyasal banyo depozisyonu (CBD) yöntemiyle, cam taban üzerine ZnSe filmini büyütmüslerdir. Büyütülen ZnSe filminin yasak enerji araligini sogurma ölçümleri sonucunda 2,85 eV, özdirencini ise iki nokta uç yöntemiyle  $10^{6}$ - $10^{7}$ ? cm bulmuslardir. Filmlerin 670 K de tavlanmasi sonucunda yasak enerji araliginin 2,85 eV'tan 2,7 eV'a, özdirencinin ise 2,585x $10^{6}$ ? cm den 1,59x $10^{4}$ ? cm ye düstügünü tespit etmislerdir.

Perna *et al.* (2004), yaptiklari çalismada Si taban üzerine laser depozisyon teknigiyle CdSe ve Zn katkili CdSe büyütmüslerdir. Büyütülen ince filmlerin sicakliga bagli PL ölçümlerini almislar, bunun sonucunda katkisiz CdSe filminin PL veriminin, sicakligin artmasiyla azaldigini ve düsük sicakliktaki (10K) spektrumundan, banttan banda geçisinin 1,82 eV'da oldugunu belirlemislerdir. Bunun yanında CdSe filminin bir çok isimali rekombinasyon bantlari içerdigini ve bunlarin kirliliklerden veya yapisal kusurlardan kaynaklandigini belirtmislerdir. CdSe:Zn filminin ise banttan banda geçisin CdSe filmi ile yaklasik olarak ayni enerjide emisyon verdigi, bunun yanında 1,65 ve 1,42 eV'ta yerlesmis olan genis bant geçisleri oldugunu gözlemislerdir. Bu genis pik yapisindaki geçislerin kusurlar ve kirlilikler arasında gerçeklestigini ifade etmektedirler.

Kale and Lokhande (2004), yaptiklari çalismada, SILAR metodu ile büyütülen ZnSe ince filmlerinin polikristal yapida ve (111) baskin yönelime sahip olduklarini, aldiklari x-isini kirinim ölçümleriyle göstermislerdir. Scherrer formülü ile kristal büyüklüklerini 6 nm olarak bulmuslar, tavlanmis filmlerde ise 13 nm oldugunu tespit etmislerdir. Aldiklari SEM ölçümleri ile filmin tüm taban malzeme yüzeyine homojen olarak dagildigini, bosluk ve çatlaklarin olusmadigini gözlemislerdir. Kristal büyüklüklerini 26 nm olarak ve tavlama islemi sonucunda ise 42 nm olarak bulmuslardir.

Pathan *et al.* (2003), yaptiklari çalismada, SILAR yöntemiyle CdSe filmi olusturmak için çözelti olarak, kadmiyum sülfat (3CdSO<sub>4</sub>8H<sub>2</sub>O) ile tartarik asit [(CHOHCOOH)<sub>2</sub>] ve sodyum selenosülfat (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>) çözeltileri kullanmislardir. Cam taban malzemesi üzerine büyütülen filmlerin x-isini kirinim datalari sonucunda, (101) ve (301) yönelimlerine sahip oldugunu göstermislerdir.

Kale *et al.* (2006) çalismalarında,  $Cd_{05}Zn_{05}Se$  filmini, CBD yöntemiyle cam taban malzemesini 343 K sicaklikta tutarak, büyütme islemini gerçeklestirmislerdir. Yapılan XRD ölçümleriyle CdSe'in kübik ve hekzagonal, ZnSe'in ise kübik fazda oldugunu göstermislerdir. SEM ölçümleri yardimiyla  $Cd_{05}Zn_{05}Se$  ince filminin yüzeyinde çatlaklar gözlemislerdir

Farkli metotlarla büyütülen CdSe ve ZnSe filmleri ile, SILAR yöntemiyle büyüttügümüz filmlerin, kristal yönelimi, sogurma spektroskopisi ve elektriksel özellikleri benzerlikler göstermektedir. Örnegin CdSe filmlerinin, vakum depozisyon teknigiyle Padiyan *et. al.* (2002), hot wall depozisyon teknigiyle Velumani *et. al.* (2003), kimyasal depozisyon teknigiyle Kale and Lokhande (2000), vakumda buharlastirma teknigiyle Antohe *et. al.* (2001) tarafından büyüttükleri filmlerin XRD ölçümleri sonucunda (002) tercihli yönelime sahip olduklarini bulmuslardir. ZnSe filmleri için ise, elektro depozisyon teknigiyle Bouroushian *et. al.* (2005), vakum buharlastirma teknigiyle Venkatachalam *et. el.* (2005), spray pyrolysis teknigiyle Bedir *et. al.* (2005), vakum altinda fiziksel buhar depozisyon teknigiyle Rusu *et. al.* (2003), tarafından büyüttükleri filmlerin XRD ölçümleri sonucunda (111) tercihli yönelime sahip olduklarini bulmuslardir.

CdSe filmlerinin yasak enerji araligi sogurma ölçümleri sonucunda 1,88 eV olarak bulunmus olup, farkli büyütme teknikleriyle büyütülen filmlerin yasak enerji araliklari ile benzerlik göstermektedir. Vakum depozisyon teknigiyle Padiyan *et. al.* (2002) 1,62-1,99 eV, hot wall depozisyon teknigiyle Velumani *et. al.* (2003) 1,64-1,83 eV, kimyasal depozisyon teknigiyle Kale and Lokhande (2000) 1,8-2,2 eV, elektro depozisyon teknigiyle Pawar *et. el.* (2006) 1,72 eV olarak bulmuslardir. ZnSe filmlerinin yasak

enerji araligi ise sogurma ölçümleri sonucunda 2,68 eV olarak bulunmus olup, farkli farkli büyütme teknikleriyle büyütülen filmlerin yasak enerji araliklari ile benzerlik göstermektedir. Vakum altinda fiziksel buhar depozisyon teknigiyle Rusu *et. al.* (2003) 2,6-2,7 eV, spray pyrolysis teknigiyle Bedir *et. al.* (2005) 2,65-2,70 eV, vakum buharlastirma teknigiyle Venkatachalam *et. el.* (2005) 2,60-2,72 eV, elektro depozisyon teknigiyle Murali *et. el.* (2005) 2,7 eV olarak bulmuslardir.

Bu çalisma Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yapilmis olup, SILAR büyütme metodu ile elde edilmis olan CdSe, ZnSe ve bunlarin karistirilmasiyla olusan Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se yariiletkenlerinin yapisal, elektriksel ve optik karakterizasyonuna dayanmaktadir. Bu çalismanin birinci bölümünde CdSe, ZnSe ve Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se yariiletkenlerinin genel özellikleri ve SILAR metodu ile büyütülmeleri sonucunda sahip olduklari yapisal, optik ve elektriksel özellikleri hakkinda literatür taramasi içeren bir giris bölümünü içermektedir. Ikinci bölümde, katkili ve katkisiz yariiletkenler, ince film büyütme islemi, yariiletkenlerin yasak enerji araligini degistiren etkenler, sogurma, fotolüminesans, x-isinlari hakkinda kuramsal bilgiler bulunmaktadir. Üçüncü bölümde ise yariiletken filmlerin büyütülmesinde kullanilan SILAR metodu hakkinda ayrintili bilgiler disinda kalinlik ölçümlerinde kullanilan hava kamasi metodu, filmlerin yasak enerji araliginin belirlenmesinde kullanilan sogurma ölçüm sistemi, x isinlari difraksiyonu, taramali elektron mikroskopu ve elektriksel ölçümlerde kullanilan prob metodu hakkinda ayrintili bilgiler bulunmaktadir. Elde edilen sonuçlarin tartisilmasi ise besinci bölümde verilmistir.

### 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Katkili ve Katkisiz Yariiletkenler

Asal (intrinsic) yariiletken ilginç bir malzemedir. Fakat yariiletkenlerin gerçek gücü, az ve kontrol edilebilir miktarda özel katki atomlari eklenmesi ile ortaya çikmistir. Bu katkilama islemi yariiletkenin elektriksel ve optik karakterizasyonunu büyük ölçüde degistirir. Katkilanmis bir yariiletken katkili (exstrinsic) bir malzemedir ve bir çok farkli yariiletken aygitin olusturulabilmesinin en önemli kaynagidir.

Asal yariiletken davranisi yalitkan katilarda yasak enerji araliginin yeterince büyüklükte olmasi ile elektronlarin termal olarak dolu bandin üst kismindan diger bos bandin alt kismina uyarilmasi ile elde edilir. Dolu bant valans (degerlik) bandi olarak bir sonraki bos bant ise iletkenlik bandi olarak tanimlanir.

Eger yariiletken tamamen saf ve kristal yapisi açisindan mükemmel ise  $n_0$  ve  $p_0$  yogunlugu esit olmalidir. Burada  $n_0$  ve  $p_0$  sirasiyla termodinamik denge durumu için iletkenlik bandi elektronlarinin ve valans bandi bosluklarinin yogunlugunu verir. Iletkenlik bandi elektronlari sadece valans bandi elektronlarinin uyarilmasi ile üretilir. Fermi seviyesi serbest bosluklarin ve elektronlarin her ikisinin de enerji dagilimini karakterize eder ve asal yariiletkenlerde tasiyici kütlelerinin de esit olmasi durumunda bant araliginin tam ortasindadir (Sekil 2.1a). Tasiyici kütlelerinin ve mobilitelerinin farkli olmasindan dolayi Fermi seviyesi az da olsa iletkenlik veya valans bandina dogru yaklasabilir.

Özellikle düsük sicakliklarda asal elektron-bosluk çifti yogunlugu n<sub>i</sub>, kusur seviyelerinin termal uyarılmasi ile üretilen serbest tasiyicilarin bir türünün yogunlugu ile karsilastirildiginda ihmal edilecek kadar küçüktür. Sonuç olarak yariiletken sogutuldugu zaman asal iletkenligin n-tipine veya p-tipine dönüsümü kaçinilmazdir.



**Sekil 2.1.** a) Asal bir yariiletkende serbest iletkenlik bandi elektronlari ve serbest valans bandi bosluklarin esit yogunluklari.  $n_0=p_0=n_i$  sartinin saglanmasi için Fermi seviyesi genellikle yasak enerji araligi ortasindadir b) Ayni yariiletkende  $n_0 > n_i > p_0$  sartini saglamak için karmasik kusur seviyeleri ilave edilmis n-tipi bir yariiletken c) p-tipi iletkenlik  $p_0 > n_i > n_0$  sartinin saglanmasi için Fermi seviyesi valans bandina yakin

n-tipi olan katkili yariiletkenlerde serbest elektronlar bosluklardan daha fazladir. "ntipi" ifadesi bize bir yariiletkendeki iletkenlik isleminin negatif yüklü hareketli parçacıklar tarafından saglandığını ve Hall etkisi ile termo elektrik etkinin negatif oldugunu bildirir. Aynı sekilde "p-tipi" yariiletkende bu etkiler pozitiftir ve pozitif yüklü serbest bosluklar baskin olan serbest tasiyicilardir.

Bir donor katkisi pozitif olarak yüklenmis bir kusur seviyesidir ve bunun için sisteme bir veya daha fazla elektron serbest birakir. Serbest birakilan elektron iletkenlik bandinda hareketli hale geçebilir. Benzer olarak akseptör katkisi bir veya daha fazla negatif yükü kabul edebilen bir kusurdur. n-tipi yariiletkende donorlar akseptörlerden fazladir ve p-tipi davranis gösteren yariiletkende ise tersidir.

Katkili yariiletkenlerde  $n_0$  ve  $p_0$  degerleri sicaklik ve konumlanmis kusur seviyelerinin her ikisine birden baglidir. Donor seviyesinin iyonize olmasi serbest elektron yogunlugunun artisi ile sonuçlanir. Bununla birlikte serbest bosluk yogunlugunun azalmasini saglar. Sekil 2.1 b ve c'de görüldügü gibi  $n_0p_0$  çarpiminin degeri asal yariiletken durumundan uzaklastigimizda  $n_i^2$ 'ye esittir. Bir yariiletkende bir donor kusurunun basit bir örnegi için silikon kristalinin bir atomik yerinin fosfor atomuyla isgal edildigini düsünelim. Kristaldeki her bir atomun etrafindaki dört komsu atomuyla dört kovalent bagini kurdugu Sekil 2.2b'de görülmektedir. Fakat fosfor atomu ekstra bir elektrona sahiptir ve bu elektronun bag yapmaya ihtiyaci yoktur. Bu ekstra elektron tamamen serbest degildir. Fosfor çekirdegi



**Sekil 2.2.** a) Yasak enerji araliginda donor kusur enerjisine bagli bir elektronun gösterimi b) Fosfor katkilanmis silisyum kristalinin iki boyutlu gösterimi

silisyum çekirdeginden bir tane fazla pozitif yüke sahiptir. Bu fazla elektron kusura hafifçe baglidir. Böylece kusurun nötral durumu (elektron bulunmasi) iletkenlik bandinin altinda konumlanmis elektron durumu ile tanimlanmistir. Sekil 2.2a iletkenlik bandi asagisindaki  $E_d$  enerjisi kadar bir ilave enerji ile yükseltilebilecegini ifade ederek gösterir. Bu durum gerçeklestiginde donor iyonize olur ve bir net pozitif yük olusur.

Sekil 2.3b silisyumda en basit akseptör katkisinin olusumunu gösterir yani boron atomunun silisyum atomu yerine yerlesmesidir. Boron atomunun bagli dört kovalent bagdan birisinin bag yapamayacagi açiktir. Ama gerçekte bu bag yapmamis kismin konumu bir atomik pozisyondan digerine hareket edebilir. Bu bosluk eger E enerjisi

saglanmamissa tamamen konumlanmamistir ve akseptörün nötral durumunu valans bandinin üzerindeki  $E_n$  enerjisi ve isgal edilmemis elektron durumu ile tanimlanir. Bu durum Sekil 2.3b'de gösterilmektedir.



**Sekil 2.3.** a) Yasak enerji araliginda tek bir nötral akseptör kusurunun gösterimi b) Boron katkilanmis silisyum kristalinin iki boyutlu gösterimi

### 2.2. Yariiletken Ince Filmler

Alt tabaka olarak kati bir malzeme üzerine malzemenin temel özelliklerinin ölçülmesinde hem dogrudan bir fiziksel islemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film seklinde kati bir malzeme olusturulur. Yalniz basina atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlastirma hem de sivi formunda olusturulabilir. Ince film depolama teknikleri iki ana kategoriye ayrilabilir:

- 1. Gaz halde katkilama
- 2. Sivi/çözelti halde katkilama

Burada üzerinde durulmasi gereken, filmin önemli bir özelligi ve filmin özelliklerini sinirlayan parametre olan, küçük film kalinliginin ölçülmesinin basit olmadigidir. Bir alt tabaka üzerine dogrudan dagitilarak yada yapistirilarak olusturulan filmler kalinliklarindan dolayi kalin filmler olarak adlandirilir ve bunlarin özellikleri önemli ölçüde ince filmlerden farklidir.

Ince filmler küçük kalinliklari, genis yüzeye karsi hacim orani ve büyütme tekniklerinin direk sonucu olarak iyi bir fiziksel yapi olustururlar. Ince filmler olusurken bunu olusturan maddenin toz halindeki özellikleri ile ince film olustuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar baslar. Degisik ortam kosullarında; ince filmlerin yapisal, elektriksel ve optiksel özellikleri üzerinde durulmaya baslanmistir. Ince filmlerin büyük yüzeye sahip olmalarına karsın hacim orani onlari küçük kalınlık ve mikroyapıların olusturulmasına sebep oldugundan bu filmler gaz sogurması, difüzyon olaylarına maruz birakilabilir (Chopra 1983).

### 2.2.1 Ince film büyütme islemi

Herhangi bir ince film katkilama islemi üç ana basamak içerir:

- 1. Uygun atomik, moleküler yada iyonik türlerin üretimi
- 2. Bunlarin alt tabakaya geçisini saglayacak bir ortam
- 3. Alt tabaka üzerine yogunlastirma hem dogrudan hem de kimyasal, elektrokimyasal reaksiyonlarla bir kati katkilamasi yapilir.

Ince filmin olusumu çekirdek ile ve büyütme tekniklerinin yer almasiyla olur. Genel olarak basamak basamak çesitli deneylerle ve teorik çalismalarla büyütme islemlerinin ortaya çikmasi asagidaki gibi siralanabilir:

1. Alt tabaka ile etkilesecek olan bir çesit madde hiz bilesenlerini alt tabakada normale düsürürler (çarpisma enerjisinin çok yüksek olmamasi saglanir) ve bu maddeler fiziksel olarak alt tabaka yüzeyinde sogurulurlar. 2. Sogurulmus malzemeler baslangiçta alt tabaka ile isisal dengede degildirler ve alt tabakanın yüzeyine dogru hareket ederler. Bu islem sirasında birçogu birbirleriyle etkilesime girer. Böylece düzenlenim daha büyük kümeleri olusturur.

3. Kümeler yada çekirdek olarak isimlendirilen düzenlenim termodinamik olarak kararli degildir ve katkilama parametrelerine bagli olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrilma egilimindedir. Sayet katkilama parametrelerine bagli olarak böyle bir küme ile yüzeyden ayrilmaya baslamamis sogurulmus türler çarpisma yapiyorsa, kümenin büyüklügü artmaya baslar. Belli bir kritik büyüklüge ulastiktan sonra küme termodinamik olarak kararli olmaya baslar ve çekirdek sinirlarina ulasildigi söylenir. Kararli, kimyasal olarak sogurulmus, kritik-büyüklüklü çekirdek olusumunu içeren bu basamak çekirdek evresi olarak adlandirilir.

4. Kritik çekirdek, bir çekirdek doyurma yogunluguna ulasincaya kadar sayisi kadar büyüklügü bakimindan da büyür. Çekirdek yogunlugu ve ortalama çekirdek büyüklügü; türlere etki eden enerji, etkinin orani, sogurma aktivasyon enerjisi, ayrilma, isisal difüzyon, sicaklik ve alt yapinin kimyasal dogasi gibi parametrelere baglidir. Bir çekirdek hem alt tabaka yüzeyine paralel olarak sogurulmus türlerin difüzyonuyla büyütüldügü gibi alt tabakaya dik olarak direk çarpisan türlerin etkilesmesi ile de büyür. Buna ragmen, genellikle bu evredeki yanal (paralel) büyüme orani dik olarak büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüs çekirdekler adalar olarak adlandirilir.

5. Film olusumu için bundan sonraki evre birlesme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birlesmeye çalistikları evredir. Büyük adaları olusturma egilimi "topluluk" olarak adlandirilir ve topluluk sogurulmus türlerin yüzeydeki mobilitesini iyilestirir. Örnek olarak alt tabaka sicakligini artirarak bu iyilestirme saglanabilir. Bazi durumlarda yeni çekirdegin olusumu bir birlesme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.

6. Daha büyük adalar kaplanmamis alt tabakalarin delikleriyle ve kanallarin ayrilmasiyla birlikte büyür. Bu evredeki filmlerin yapisi tümüyle sürekli film deliklerinin ve kanallarin doldurulmasi sartiyla sürekli olmayan ada tiplerinden gözenekli ag tiplerine kadar degisir. Büyütme islemi çekirdegin bir istatiksel üretimine dayandirilarak yüzey difüzyonunun üç boyutta taneciklerin büyütülmesinin kontrol edilmesi, bir ag yapisinin olusturulmasi ve sürekli bir film vermesi için bunun en sonunda doldurulmasi olarak özetlenebilir.

Katkilanmanin ve alt tabakanın yüzeyinin termodinamik parametrelerine, baslangiçtaki çekirdege ve büyütme evrelerine bagli olarak

- a. adacik (island) tipi
- b. tabaka (layer) tipi
- c. karisik (Stranski-Krastanov) tip

üç grupta toplanabilir. Bu evreler Sekil 2.4'de gösterilmistir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme ada olusumunu meydana getirerek olusur.



**Sekil 2.4.** Temel büyütme islemleri (a) adacik (island) tipi , (b) tabaka (layer) tipi ve (c) karisik (Stranski –Krastanov) tip (Chopra 1983)

Özel durumlarin disinda kristolografik düzenlenim ve farkli adalarin topografiksel ayrintilari rasgele dagitilmistir. Böylece büyütme esnasında adaların birbirine temas etmesi, geometriksel sekillenimlerin ve kristolografik düzenlenimlerin yanlıs eslenmesinden dolayi tane sinirlari, çesitli nokta ve çizgi bozukluklari olusur. Eger taneler rasgele düzenlenirse, bir halka tipi kirinim örnegi gösterir ve buna polikristal denir. Ancak, eger tane genisligi (20A°)'dan küçükse, bu filmlerin kirinim desenleri halo tipi(isik halkasi) olan çok fazla düzensiz yani amorf(kristal olmayan) yapiya benzer. Eger farkli adaların düzenlenimleri uygun tek kristalli alt tabaka üzerinde özel katkılama içererek aynı devam ediyorsa, bu filmin bir tek kristali içermeyecegine dikkat edilmelidir. Bunun yanında tek kristal filmini olusturan taneler birbirlerine paralel olarak yerlesirler ve birbirlerine düsük açılı tane sinırlarıyla baglanırlar. Bu filmlerin kirinim desenleri kirinim desenleri tek kristalin kirinim deseniyle benzerdir ve epitaxial / tek-kristal film olarak adlandirilir.

Tane sinirlari yaninda, epitaxial filmlerde ayrilma hatti, istifleme hatasi, mikroçiftler ve çift sinirlari, çoklu yer alan sinirlar (multiple-positioning boundaries) ve nokta hatalarinin toplamindan olusmus önemsiz hatalar (örnegin ayrilma hatalari, istifleme hatasi, tetrahedra ve küçük nokta hatalari) gibi diger yapisal bozukluklari içerir. Istifleme hatasi ve çift sinarlar gibi bozukluklar asagi yukari polikristallerde de olusmaktadir. 10<sup>10</sup> ve 10<sup>11</sup> çizgiler.cm<sup>2</sup> olan bosluklari yogunlugu en çok polikristallerde karsilasilir ve bosluklarin yogunlugu çogunlukla farkli adalar arasındaki uygun olmayan düzenlenislerden (yerinden çikmadan) dolayi bosluk ve aglar boyunca bulunur.

Ince film bosluklarin artmasina neden olabilecek diger mekanizmalar;

- 1. Alt tabaka-film yapisinin uygun olmamasi
- 2. Ince film dogasinda olan büyük gerilimler
- 3. Filmin alt tabaka yüzeyine kadar bosluklarin devam etmesi

### 2.3. Yariiletkenlerin Yasak Enerji Araliginin Degismesi

Yariiletkenlerin yasak enerji araliginin dis etkenlerle degistirilmesi mümkündür. Bu dis etkenler;

1. Sicaklik, 2. Basinç, 3. Manyetik alan, 4. Elektrik alan, 5. Kusurlarin konsantrasyonlarinin degismesi olarak siralanabilir.

#### 2.3.1. Sicakligin yariiletkenin yasak enerji araligina etkisi

Sicaklik arttikça kristal örgünün titresimi artar ve kristal örgüsü genisler. Çogu yariiletkenlerde sicaklikla yasak enerji araligi küçülür. Bu ise temel sogurmanin uzun dalga boylu bölgeye kaymasina sebep olur. Sicaklik arttikça elektron– fonon etkilesmesi artar. Bu dikkate alinirsa yasak enerji bandinin termal degisim degeri asagidaki gibi ifade edilir.

$$\frac{dE_g}{dT}?\frac{?}{?}\frac{dE_g}{dT}?\frac{?}{?}p?\frac{?}{?}\frac{dE_g}{dT}?\frac{?}{?}p?$$
(2.1)

Denklem (2.1)'in sabit basinçli birinci terimde, kristalin örgüsü degistiginden kristalde bozulma meydana gelir ve kristalin yasak enerji araligi degisebilir. Denklem (2.1)'in ikinci terimi ise, elektron–fonon etkilesmesi sonucu enerjinin sicaklik degisimidir ve,

$$\frac{2}{2}\frac{dE_g}{dT}\frac{2}{P_{e?f}}? = \frac{4k_B}{9?^2m^2j^2} \delta p^{?4}V^2 \stackrel{1/3}{\leftarrow} \frac{2}{2}m_n C_n^2? m_p C_p^2\frac{2}{2} \qquad (2.3)$$

ile verilmektedir. Burada k<sub>B</sub>, Boltzman sabiti, V ise hacimdir. Diger sabitler ise,

$$C_{n,p}^{2}?7.2?10^{?5} \frac{C}{?_{n,p}} \frac{?}{?} \frac{m^{?}}{m_{n,p}} \frac{?}{?} T^{?3/2}$$
 (2.4)

?<sub>n,p</sub> elektron ve boslugun mobilitesi C=??<sup>2</sup>, ??mg/V kristalin özagirligi, m<sup>\*</sup> etkin kütle, ? sesin kristalde yayilma hizidir.

Denklem (2.2) bandlarin yapisina bagli olarak negatif veya pozitif degerler alabilir. (2.3) ise bütün kristaller için sürekli olarak negatiftir ve kristalin kendi yapisinin bir sonucudur.

### 2.3.2. Yariiletkenlerin yasak enerji araligina basincin etkisi

Hidrostatik basinç, atomlar arasindaki mesafeyi küçülttügünden yasak enerji araliginin daralmasina sebep olabilir (Allakhverdiev *et. al.* 1985). Direk band geçisli yariiletkenlerin bir çogunda (GaN, InN, AlN) hidrostatik basinç arttikça, yasak enerji araliginin arttigi gözlenmistir (Dridi et. al. 2002). Indirek band geçisli yariiletkenlerde, yasak enerji araliginin hidrostatik basinca bagliligi karmasik karakter tasimaktadir. Spektrumun analizinden yararlanarak sogurma spektrumunun küçük degerlerinde indirekt bant geçisleri incelenebilir. Yasak enerji araliginin basinçla degisiminin negatif deger almasi, valans bandinin tabakali yapiya sahip olmasi ve iletkenlik bandinin düzensizligi ile izah edilebilir. Basinç yariiletkenin yasak enerji bandinin enerji degerinin küçülmesine sebep olmaktadir ve ani degisimler faz geçisleri ile izah edilmektedir(Ves 1989).

### 2.3.3. Yariiletkenlerin yasak enerji araligina manyetik alanin etkisi

Magnetik alanin etkisi altinda olan yariiletkenin sogurma egrisi, alanin olmadigi hale göre degisiklik gösterir. Elektromagnetik teoriden bilindigi üzere *B* vektörü A(x,y,z)vektör potansiyeli ile,

$$B ? rotA \tag{2.5}$$

ilgilidir. Bu durumda –e yüküne ve P momentumuna sahip olan elektron A (x,y,z) vektör potansiyeli ile belirlenen magnetik alanda,

$$P ? p ? eA \tag{2.6}$$

olacaktir. Burada P magnetik alan varken, p ise magnetik alanin 0 oldugu haldeki momentumlardir. Kinetik enerji  $T=p^2/2m_0$  olduguna göre elektron için Hamiltonyen fonksiyonu,

$$H ? T ? U(x, y, z) ? \frac{1}{2m_o} (p ? eA)^2 ? U(x, y, z)$$
(2.7)

ile ifade edilir. Burada U(x,y,z) potansiyel enerjidir. Magnetik alana yerlestirilen kristallerin içindeki elektronun enerji seviyelerine Landau seviyeleri denir. Magnetik alan elektronun enerjisini kuantlastirdigi gibi, hem iletkenlik ve hem de valans bandinin da yerini degistirir, yani bantlari kaydirir.

Magnetik alanin tesiri altinda yariiletkenin yasak bandinin enerjisi  $P_g$  kadar artacaktir.

$$?E_{g}?\frac{ehB}{2}\frac{?}{?}\frac{1}{m_{n}^{*}}?\frac{1}{m_{p}^{*}}\frac{?}{?}?\frac{ehB}{2m^{*}}$$
(2.8)

Burada  $1/m^*=1/m_n^*+1/m_p^*$  ile verilir. Bu denklemde görüldügü gibi yasak enerji araliginin magnetik alan etkisiyle kaymasi  $m_n^*$  ve  $m_p^*$  ile ters orantilidir. Magnetik

alanin etkisi altinda yasak enerji bandinin büyümesi, sogurma spektrumunun temel sogurma kenarinin kisa dalga boylu bölgesine kaymasini gerektirir. Sogurmaya bagli olarak enerjinin magnetik alan altinda degerlendirme yapilarak  $m^*$  veya  $m_h^*$  ve  $m_p^*$  hesaplanabilir. Sogurma spektrumunun magnetik alan etkisi altinda pikleri gözlenir. Bu piklerin maksimum veya minumumlari arasindaki enerjitik mesafe  $hw_o$  kadar olmaktadir.

### 2.3.4. Yariiletkenlerin yasak enerji araligina elektrik alanin etkisi

Dis elektrik alana yerlestirilen yariiletkenlerde enerji bandlarinin bükülmesi gözlenebilir. Bu durumda elektronlar valans banddan iletkenlik bandina tünel yoluyla geçebilirler. Tünel engelinin yüksekligi,

$$d=E_g/e?$$
(2.9)

ile verilir. Burada tünelleme engelinin yükseklik enerjisi Eg, tünel engel yüksekligi d ve dis elektrik alanın potansiyeli ?'dir. ? arttikça engel yüksekligi azalir ve elektronların tunelleme yolu ile geçisi kolaylasır. Dis elektrik alan altında kalan yariiletkene isik demeti düsürüldügünde elektron geçisi dis elektrik alan olmadigi hale göre hw enerjisinden daha küçük enerjiyle mümkün olmaktadir. ??0 oldugunda elektron geçisine uygun hw' nin degeri yasak enerji araliginin küçük degerinde de mümkündür. Bu durum engelin yüksekligini daha da azaltir ve

$$d = (E_g - hw)/e?$$
 (2.10)

seklinde ifade edilir. Isik enerjisinin etkisi altinda, dis elektrik alanina konulmus yariiletkenlerde elektronlarin fotonlari sogurarak tünel yoluyla valans banddan iletkenlik bandina geçme hadisesine Franz-Keldysh etkisi denir.

### 2.4. Yariiletkenlerde Sogurma (Absorpsiyon) Olaylari

Genel olarak sogurma, bir malzemenin içerisinde elektriksel yüklerin üzerine gelen elektromanyetik dalgalarla etkilesmesi sonucunda ortaya çikan enerji kaybi olarak tanımlanmaktadır. Yariiletken malzemelerde fotonların sogurulmasi temel sogurma, serbest yük tasiyicilarının sogurması ve katkı atomlarının sogurması seklinde siralanabilir.

#### 2.4.1. Temel sogurma olayi

Temel sogurma olayinda, yariiletken malzeme üzerine gelen bir fotonun enerjisi yariiletkenin yasak enerji araligina esit veya ondan büyük oldugunda, bu foton yariiletkenin degerlik bandindaki bir elektron tarafindan sogurularak bir elektron bosluk çifti olusturulur. Böylece degerlik bandindaki bir elektron iletkenlik bandina geçer. Temel sogurma olayi Sekil 2.5'da görülmektedir. Temel sogurma olayinda frekansi ? olan bir fotonun enerjisi h? olmak üzere,

$$h??E_{g}$$
 (2.11)

veya,

$$?_{g}?\frac{hc}{E_{g}}$$
(2.12)

olmalidir. Buradaki ?<sub>g</sub> yariiletkenin yasak enerji araliginin enerji degerine karsilik gelen fotonun dalga boyunu ve c isigin bosluktaki hizini göstermektedir. Sogurma katsayisi a, dogrudan ve dolayli band yapili yariiletkenlerde fotonun enerjisine sirasiyla denklem (2.13) ve (2.14) ifadelerinde verildigi gibi baglidir:

?? 
$${}^{9}A(h??E_{g})^{1/2}/h?$$
 (2.13)
? ? 
$$B(h? ? E_{gi} ? E_p)^2 / \exp(E_p / kT) ? 1^{!}$$
 (2.14)

Bu ifadelerdeki A ve B fotonun enerjisinden bagimsiz sabitlerdir,  $E_p$  fononun enerjisi ve  $E_{gi}$  dolayli band genisligidir.



Sekil 2.5. Yariiletkenlerde temel sogurma spektrumu.

#### 2.4.2. Serbest yük tasiyicilarinin sogurmasi

Yariiletkenlerde serbest yük tasiyicilari olan elektronlar ve bosluklar bir banttan diger banda uyarilmadan da fotonu sogurabilirler. Bu durum, gelen foton enerjisi h?= $E_g$ oldugunda görülür ve bu enerji iletim bandindaki elektronun veya valans bandindaki boslugun ayni band içerisinde bulunan daha yüksek enerji düzeylerine uyarilmasini saglar (Sekil 2.6).

Serbest yük tasiyici sogurmasında bir fotonun enerjisi yasak enerji aralığı degerinden büyük oldugunda, aynı anda hem temel sogurma, hem de serbest yük tasiyici sogurması olayı meydana gelebilir (Seeger 1982).



Sekil 2.6. Serbest yük tasiyicilarinin sogurmasi

#### 2.4.3. Katki atomlarinin sogurmasi

Katki atomlarinin sogurmasi, katkilama türüne ve katki konsantrasyonuna baglidir. Katkili yariiletkenlere gelen foton enerjisi,  $E_g'$ den küçük ise valans bandindaki bir elektron iletkenlik bandina uyarilamayacak ve bu fotonun alici ve verici atomlar tarafindan sogurulmasi ihtimali artacaktir. Böylece katki atomlarinin iyonlasmasi, sogurma tayflarinda keskin pikler seklinde görülür.

# 2.5. Yariiletkenlerde Özdirencin Sicaklikla Degisimi

Kati cisimler, elektriksel özdirençlerine göre üç guruba ayrilirlar: metaller (iletkenler), yalitkanlar ve yari iletkenler. Süper iletkenler oda sicakliginda metal özelligi göstermektedirler ve düsük sicakliklarda süper iletkenlige sahiptirler. Kati cisimlerin özdirençlerine göre siniflandirilmasi su sekildedir.

- 1. Metaller:  $?=10^{-6}-10^{-4}$  ohm cm
- 2. Yariiletkenler:  $?=10^{-4}-10^{10}$  ohm cm
- 3. Yalitkanlar:  $?=10^{10}$  ohm cm

Özdirenç kriterleri açik degildir. Çünkü bir cisimden digerine geçildiginde özdirenç degerleri üst üste gelmektedir. Metaller ve yariiletkenler arasındaki fark, özdirencin sicaklikla degisiminden daha açik bir sekilde görülebilir. Kimyasal olarak temiz metallerde özdirenç sicaklikla lineer olarak artmaktadir.

???
$$_0?T$$
 (2.15)

Burada  $?_0$  metalin  $0^0$ C'de ki özdirenci, ? = 1/273 direncin termal genlesme katsayisi, T mutlak sicakliktir. Sekil 2.7 sirasiyla bir metalin (a) ve bir yariiletkenin (b) özdirencinin sicaklikla degisimini göstermektedir. Sekilden de görüldügü gibi metallerde sicaklik arttikça özdirenç de artar.



Sekil 2.7. Bir metalin (a) ve bir yariiletkenin (b) özdirencinin sicaklikla degisimi.

Temiz (katkisiz) yariiletkenlerin özdirenci, metallerin aksine sicaklik arttikça eksponansiyel olarak azalir.

?? 
$$A \exp \frac{2E_s}{2kT}$$
 (2.16)

Burada  $E_g$  yariiletkenin yasak enerji araligi, k Boltzmann sabiti ve A da bir sabittir. Metallerin ve yariiletkenlerin özdirencinin veya iletkenliginin (s) su sekilde verildigi bilinmektedir.

$$? ? \frac{1}{?} ? \frac{1}{ne?}$$
(2.17)

Burada n elektron konsantrasyonu, e elektronun yükü (e=1,6x10<sup>-19</sup>C) ve ? elektronlarin mobilitesidir. Metallerde atomlar tam iyonlasmis durumdadirlar. Bu nedenle elektron konsantrasyonu çok yüksektir ve sicakliga bagli degildir. Metallerde sicaklik arttikça elektron konsantrasyonu degismemekte, fakat mobilite bir miktar küçülmektedir. Sonuçta (2.17) esitligine uygun olarak metallerin özdirenci sicaklikla artmakta veya iletkenligi azalmaktadir. Katkisiz yariiletkenlerde, metallerin aksine elektron konsantrasyonu sicaklik arttikça eksponansiyel olarak artmakta ve elektron mobilitesi az miktarda küçülmektedir. Bu iki mekanizmanin sonucunda yariiletkenlerin özdirenci sicaklik arttikça (2.17) esitligine uygun olarak exponansiyel bir sekilde azalmaktadir.

Metallerin yariiletkenlerin ve yalitkanlarin özdirenç kriterlerine göre ayirt edilmesi her zaman mümkün degildir. Zira yariiletkenlerin özdirenci, bazi sicaklik araliklarinda metallere, bazi sicaklik araliklarinda ise (mutlak sifira yaklasildiginda) yalitkanlar benzer davranislar sergileyebilir.

## 2.6. Fotolüminesans Isimasi

Enerjinin madde tarafindan sogurulup görünür dalga boyunda yayinlanmasi olayi lüminesans olayi olarak bilinir ve lüminesans olayi uyarici kaynaga göre adlandirilir. Eger radyoaktif isinlarla uyarilirsa radyolüminesans, elektrik enerjisi ile uyarilirsa elektrolüminesans, katod isinlariyla uyarilirsa katodalüminesans, kristallerin kirilmasi veya parçalanmasiya olusuyorsa tribolüminesans, bir fosfor veya organik molekülün kimyasal reaksiyon esnasinda serbest kalan enerjinin isimasina kemilüminesans, biyolojik maddelerin yaydigi isimaya biyolüminesans, bir cismin isitilmasiyla olusan isimaya termolüminesans ve fotonlarla uyariliyorsa buna da fotolüminesans olayi denir(Gezci 1992).

Fotolüminesans yayinimi bir isinimli geçis olayi olup, radyasyon yayinimiyla uyarilmis durumdaki malzemenin denge durumuna gelmesi seklinde ele alinabilir ve olusum açisindan sogurma olayinin tersidir. Böyle bir sistemde elektron-hol çiftlerinin optik üreme hizi isinimli rekombinasyon hizina esittir. d? frekans araligindaki ? frekansinda olusan yayinim hizi;

$$R(?)d? = P(?)?(?)d?$$
(2.18)

bagintisiyla elde edilip, burada P(?); h? enerjili bir fotonun birim zamandaki sogurulma olasiligi, P(?)d(?) ise; d(?) frekans araligindaki ? frekansli fotonlarin yogunlugunu gösterir. Sogurma olasiligi yariiletkendeki fotonlarin t(?) ortalama ömrüyle bagintili olup,

$$P(?) ? \frac{1}{?(?)}$$
 (2.19)

esitligiyle verilir. n kirinma indisi olmak üzere, ortalama ömür ? = c/n hizinda hareket eden bir fotonun 1/a(?) ortalama serbest yolu cinsinden,

$$?(?) ? \frac{1}{?(?)?}$$
(2.20)

esitligiyle elde edilip, sogurma olasiligi;

$$P(?) = ?(?)? = ?(?) c/n$$
(2.21)

seklinde ve yayinim hizi;

$$R(v)dv ? \frac{?(v)8?v^2n^2}{c^2 \exp(hv/kT)?1?}$$
(2.22)

bagintisiyla elde edilir. Burada (2.22) denklemi yayinim spektrumuyla sogurma spektrumu arasindaki temel bagintiyi saglar ve k(?) sönüm katsayisi cinsinden sogurma katsayisi;

? (v) ? 
$$\frac{4?k(v)}{c}$$
 (2.23)

esitligni saglar ve k(v) sönüm katsayisi cinsinden yayinim hizi;

$$R(v)dv ? \frac{32?^2 k(v)n^2 v^3}{c^3 \exp(hv/kT)?1?}$$
(2.24)

seklinde elde edilir. Saniyede birim hacim basina R rekombinasyon toplam sayisi, tüm foton frekanslarinin integrasyonuyla elde edilir. u=hv/kT dönüsümü kullanilarak (2.23) bagintisindan;

$$u ? ? (v) \frac{c}{4?h(v)} \frac{h}{kT}$$
 (2.25)

esitligi elde edilip, toplam rekombinasyon hizi;

$$R ? \frac{8?n^2(kT)^3}{c^2h^3} ? \frac{?(v)u^2}{e^{u?1}} du$$
(2.26)

seklinde, (2.22) denklemi ise;

$$R(v)dv ? \frac{8?}{c^2} ? \frac{kT}{2} ? \frac{n^2}{h} ? n^2? (v) \frac{u^2}{e^{u?1}}$$
(2.27)

bagintisiyla elde edilip, (2.27) esitligi yariiletkenleri karakterize eden  $n^2$  ve ?(v) degerlerini ve malzemeden bagimsiz,

$$U ? \frac{8?}{c^2} ? \frac{kT}{h} ? \frac{3}{2} \frac{u^2}{e^{u?1}}$$
(2.28)

fonksiyonunu içermektedir. Bu denklem takimlari yariiletken bir malzemenin sogurma ve fotolüminesans yayınım durumu için temel bagintilari saglamaktadir.

## 2.6.1. Lüminesans verimi

Elektronik geçisler, üst seviyeden temel seviyeye veya birden fazla ara seviyede olusabilir. Ancak ara geçisler isinimli veya isinimsiz olabilirler. Sekil-2.8'de görüldügü gibi bir "i" ara geçis bölgesi ele alinirsa,



Sekil 2.8. Optik geçislerde rekombinasyon islemi

u? k isinimli geçis olasiligi, hv foton enerjisine sahip k? u islemindeki sogurma katsayisina dayanir. Sekil-2.8'de görüldügü gibi ara geçis durumu hv enerjili sogurma

islemine dahil olmaz, fakat rekombinasyon islemi sonucunda u? i? k seklinde veya u? k seklindeki geçisler meydana gelir. Eger isinim hv enerjisinden düsükse u? i? k seklinde, büyükse u? k seklinde geçisler olusur. u? k geçis sekli tüm durumlar için (2.22) bagintisina uyar. Burada ?' rekombinasyon süresi olmak üzere, isinimli geçis durumlarında etkin rekombinasyon süresi;

$$\frac{1}{?_{etkin}}?\frac{1}{?}?\frac{1}{?'}$$
(2.29)

seklinde verilir. t' rekombinasyon süresi olmak üzere, toplam rekombinasyon hizi,

$$R_T ? \frac{1}{?_{etkin}} \frac{np}{2n_i}$$
(2.30)

bagintisiyla verilirken, isinimli rekombinasyon hizi,

$$R ? \frac{1}{?} \frac{np}{2n_i}$$
(2.31)

seklinde olup burada, n ve p elektron ve hol konsantrasyonlarina, n<sub>i</sub> ise safsizlik konsantrasyonuna karsilik gelmektedir. Isinim verimi ise,

? ? 
$$\frac{R}{R_T}$$
 ?  $\frac{1}{1? t/t'}$  (2.32)

bagintisiyla belirlenir, t burada çogunluk tasiyicilarin isinimli geçis süresini göstermektedir.

Lüminesans isimasi uyarmadan sonra,  $10^{-8}$  sn'den daha kisa sürede olusursa floresans,  $10^{-8}$  sn'den daha uzun sürede olusursa buna da fosforesans olayi denir. Isima zamani lüminesans malzemesine göre degisip mikrosaniye ile saatler mertebesinde olabilir.

Bir maddenin yüksek verimlilikteki lüminesans yetenegi, içinde bulunan canlandiricilarla ilgilidir. Bunlar özel kirlilik atomlari olup kristal içine isteyerek asilanan ve istemeyerek olusma anında kristal içinde az miktarda bulunan yabanci atomlar olup yariiletkenlerde akseptörlere karsilik gelirler. Kristallerdeki lüminesans olusumu iki sinifa ayrilir;

a) Elektron veya hollerin kristal örgüsü içinde yer degistirmeleri lüminesans olayini olusturur. Bu nedenle bu tip lüminesans yayınlayan maddeler aynı zamanda fotoiletkendir.

b) Yüklerin hareket göstermeden kristal örgüsü içinde enerji degisimine dayanan lüminesans olaylaridir. Burada uyarici enerji, kristal örgüsü veya bir merkez tarafından sogurulur. Lüminesans söndüren elementlere söndürücüler veya öldürücüler denir.

Fotolüminesansta fotonun sogrulmasiyla olusan enerji kristale aktarilir. Karakteristik lüminesans malzemelerinde canlandirici iyonun kendisi dogrudan fotonun enerjisini sogurur. Maddenin sogurma ve yayinim spektrumunun tepe degeriyle karsilastirildiginda yayinim spektrumundaki yerlerinde kayma oldugu görülür, bu olay ise Stokes kaymasi olarak bilinir.



Sekil 2.9. Düsük sicaklik fotolüminesansinin olusumu.

Fotolüminesans, uyarilmis seviyeden düsük elektronik seviyeye, genellikle temel enerji seviyesine optik geçisleri algilar. Eger uyarilmis farkli enerji seviyesi varsa, en düsük uyarilmis seviyeden geçisler Sekil-2.9'da görüldügü gibi hizli termalizasyondan dolayi düsük sicakliklarda gözlenebilir.

Malzemede yapi bozuklugu konsantrasyonunun oldukça düsük veya yariiletken film kalinliginin çok ince oldugu durumlarda, sogurma tekniginin kullanimi oldukça zordur, böyle durumlarda fotolüminesans teknigi daha basarili bir sekilde kullanilir.



Sekil 2.10. Lüminesans olusum mekanizmasi(Stradling)

Fotolüminesans yayiniminda kristaldeki tuzaklarin ve istenmeyen bölgelerdeki isima merkezlerinin varligi yayinim verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Yariiletken bir malzemenin bir laser kaynagi ile uyarilmasi sonucunda olusan fotolüminesansin olusum mekanizmasi sekil-2.10'da görülmektedir.

#### 2.7. X-Isini

Bazi kristal katilarin yapilari hakkindaki yararli bilgiler bir malzemenin makroskopik ve mikroskopik gözlemleri sonucunda elde edilir. Örnegin görünür isigin yüzey kusurlarindan yansimasiyla kristal yapisi bilinen tek kristalli yapinin kristalografik yönelimi hakkinda degerli bilgiler elde edilir. Yinede görünür isik veya morötesi isiklar atomlar arasi mesafenin ve konumlarinin belirlenmesinde gerekli olan çözünürlüge sahip degildirler. Atomlar arasi mesafe yaklasik olarak 1 A<sup>0</sup> civarindadir. Dolayisi ile kristal yapi hakkinda bilgi edinebilmek için kullanilacak olan enerji bu dalgaboyu civarinda olmalidir. Kristal yapilarin belirlenmesinde kirinim teknikleriyle ilgilenilir. Kirinim bize düzlemlerin arasindaki ortalama mesafeyi, bu düzlemler arasindaki açilari, nokta grubu simetrileri ve atomlarin konumlari hakkinda bilgiler verir.

Laue tarafından bir kristalin dalgaboyu, atomik mesafe ile karsilastirilabilir olan, belli bir enerjiye sahip elektromanyetik dalgalar için üç boyutlu bir kirinim agi olarak davranabilecegi öngörülmüstür. Elde edilen kirinim deseni atomlarin düzgün olan dizilisleri hakkında bilgiler saglar. Bir kristal yapının belirlenmesinde üç tip dalga veya parçacık radyasyonu kullanılır. Bunlar x-isinlari, elektron ve nötron radyasyonudur. Bu üç tip radyasyonun sahip olduklari enerjiler birbirlerinden çok farklidir. X-isini fotonlari için;

? ? 
$$\frac{hc}{E}$$
, ? =1 A<sup>0</sup> için E =12000 eV'dur.

Elektron radyasyonu için daha düsük olan;

? ? 
$$\frac{h}{mv}$$
 ?  $\frac{h}{2mE?^{/2}}$ , ? =1 A<sup>0</sup> için E =150 eV enerjiye ve v ? 7x10<sup>6</sup> m/s hiz

gereklidir. Nötron radyasyonu için;

? ? 
$$\frac{h}{mv}$$
 ?  $\frac{h}{?2M_{n}E?^{1/2}}$ , ? =1 A<sup>0</sup> için E =0,08 eV enerjiye ve v ? 4000 m/s gibi çok

daha düsük enerjili ve hiza sahip olan parçacıklar gereklidir.

Bu üç tip dalga-parçacik radyasyonu periyodik örgü ile ayni genel geometrik kanunlara göre etkilesirler. Foton enerjileri 10-100 keV arasında olan x-isinlari kristalin yüzeyinden asagi tabakalara dogru hareket edebilir ve kristal yapisi bilinmeyen malzemeler için en uygun teknigin temelini olusturur. X-isinlari Hidrojen gibi çok hafif atomların yerlerini belirlemede basarılı degildirler fakat daha agir elementler için çok iyi sonuçlar verir.

Elektronun bir tek kristalden veya bir kristal filmindeki kirinimi katilarin periyodik yapisini ve elektronun dalga-parçacik ikilemini göstermesinden dolayi çok etkileyicidir. Elektronlar yüklü parçaciklar olduklarından dolayi madde ile çok güçlü bir etkilesime sahiptirler. Bunun sonucu olarak kristal içerisinde birkaç yüz Angstron kadar ilerleyebilirler. Bu durum elektron kirinimini bulk malzemelerde kullanılmasini kisitlar. Fakat iki durum için çok uygundurlar;

- 1) Kristalin yüzey tabakalarinin ve yüzey durumlarinin incelenmesinde
- 2) Ince filmlerin incelenmesinde

de-Broglie dalgaboylari atomik mesafe ile kiyaslanabilir olan agir nötronlar katiyla bir çok sekilde etkilesime girebilirler. Manyetik olmayan katilarda sadece çekirdek ile etkilesime girerler. Çünkü nötronlar yüksüzdür ve elektronlara göre kütlesi çok büyüktür. Bu yüzden hafif atomlarin incelenmesinde daha uygundurlar (Blakemore 1989).

## 2.7.1. X-isini kirinimi

Bragg, dalgalarin paralel düzlemler takimi tarafından kirinima ugramalari sonucunda basit bir formülasyon ve geometrik bir sart öne sürmüstür. Isigin bir yariktan kirinimi ile x-isinlarinin bir kristalde kirinimi arasında fark vardır. Isigin kiriniminda gelis açısı ve kirinim sonucu olusan suanın açısı birbirlerine esit degildir ve bu iki açı arasında, dalgaboyu ile yarigin genisligi arasında bir iliski söz konusudur. Bragg kirinim sartı gelis açısının ve yansıma açısının esit oldugunu belirtir. Bununla birlikte, yansıma sadece gelis açısının dalgaboyuna uygun oldugu durumda ve ardısık iki düzlem arasındaki mesafenin uygun oldugu durumda gözlenebilir. Bragg kanunu tek bir düzlemdeki atomların dizilisi ile ilgili degildir.



Sekil 2.11. Bragg yansimasinin gösterimi

X-isinlarinin paralel olarak tek kristale dogru yönlendirildiklerini düsünelim. Bu xisinlari kristaldeki ilerleyebildikleri bölgelerdeki tüm atomlar ile etkilesime girerler. Burada x isinlarinin ? açisi yapan atomlarin bir seri paralel düzlemleri ile etkilesime girdigini düsünüyoruz. Bu düzlemlerden ilki ile olan etkilesim sonucu yansima açisi ? olan bir yansima bileseni olusacaktir ve bu bilesen eger x-isinlari kristalde derinlere dogru ilerliyorsa oldukça zayiftir. Bu ilk düzlem periyodik bir düzene sahip oldugu için, bu düzlem x-isinlari için iki boyutlu bir kirinim agi olarak davranir ve zayif bilesenler farkli ?<sub>m</sub> açilarinda farkli kirinim derecelerine yansitilacaktir. Ikinci ve bunu takip eden bütün düzlemlerde, yansitilan enerjinin bilesenleri benzer olarak özel yansima açilarinda olusacaktir. X-isinlari kristalde derinlere dogru binlerce ardisik düzlemden farkli zayif bilesenleri ortaya çikarmak için ilerleyebildigi için, x-isini suasi ve düzlem takimlarinin arasındaki gelis açilarinin çogunda yikici girisimin iyi tanımlanmis düzlemlerin görünürlügünü engelliyecegi açiktir. Ikinci düzlemden yansımaya maruz kalan x-isini suasının birinci düzlemden yansiyan isina göre 2dSin?'lik fazla bir yol alacagi Sekil 2.11'de görülmektedir. Her bir yansiyan bilesen eger düzlemler arası mesafe dalgaboyunun tam katlari ise yapici bir girisimle birlesecektir. Sonuç olarak yansima için verimli olan sart yani Bragg kanunu;

2*d* sin ?? *n*?

olur burada n bir tamsayidir. Genel olarak tek dalga boylu xisinlari kristale dogru rastgele bir açiyla geldiklerinde yapici bir girisim olusturmayacaklari açiktir. Bragg kanununun gerçeklesebilecegi bir durumu kadar hem dalgaboyu hem de açi degistirilmelidir. Bragg yasasi verimli bir yansima elde etmek için gerekli olmasina ragmen, yansimayi etkileyen faktörlerden dolayi yeterli degildir. (hkl) gibi özel bir düzlemden elde edilecek olan verimli yansima yapi faktörü ve atomik saçilma faktörü gibi parametrelerin bu yansimaya izin verip vermemesi ile alakalidir (Blakemore 1989).

# **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

Ince film büyütmek için kullanılan çesitli teknikler vardir. Bu teknikleri asagidaki gibi siralayabiliriz:

- 1) Chemical Bath Deposition (Kimyasal Banyo Biriktirme) (CBD)
- Successive Ioinic Layer Adsorption and Reaction (Sirali Iyonik Tabaka Çökelmesi ve Reaksiyonu) (SILAR)
- 3) Vacuum Evaporation (Vakum Buharlastirma ile Büyütme)
- 4) Sputtering (Püskürtme)
- 5) Spray Pyrolysis (Eriterek Püskürtme ile Büyütme) (SP)
- 6) Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Yoluyla Büyütme) (CVD)
- 7) Molecular Beam Epitaxy (Moleküler Demet Tabaka Yoluyla Büyütme) (MBE)
- 8) Dip (Daldirma Teknigiyle Büyütme)
- 9) Physical Vapor Transport (Fiziksel Buhar Transferi ile Büyütme) (PVT)
- 10) Hot Wall Deposition (Sicak Duvar Biriktirme ile Büyütme)

CdSe, ZnSe ve  $Cd_xZn_{1-x}Se$  yariiletken ince filmlerin büyütülmesinde, bölümümüzdeki imkanlar çerçevesinde, amacimiza uygun, büyütme yönteminin pratik olmasi, fazla zaman kaybina sebep olmamasi, ucuz olmasi, büyüme boyunca zaman, kalinlik, batirma sayisi, çözelti konsantrasyonu, sicaklik ve çözelti pH'si gibi parametrelerin kolaylikla kontrol edilebilmesine imkan veren bir teknik olmasi sebebiyle SILAR tekniginin kullanilmasina karar verilmistir.

## 3.1. SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Teknigi

Geçtigimiz son yirmi, otuz yil süresinde sirali iyonik tabaka adsorption ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi çesitli bilesik malzemelerin ince film formunda çökeltilmesi için bir çözüm yolu olarak ortaya çikmistir. SILAR metodu ucuz, basit ve büyük yüzey

olusturmak için uygundur. Yalitkanlar, yariiletkenler, metaller oda sicakligina yakin veya esit sicakliklarda yapilan katkilamalarda altlik malzeme olarak kullanilabilirler. Yüksek kalitede ince film elde etmek için, baslangiç çözelti konsantrasyonuna, pH degerine, reaksiyon ve çalkalama süreleri gibi önemli parametrelere dikkat etmek gerekir.

Ince filmlerin özellikleri, bu filmlerin bütün davranislarini üstün kilabilen yüzey ve arayüzey etkileri yüzünden bulk halinden önemli ölçüde farklilik göstermektedir. Ince filmler günes pilleri, fotoiletkenler, sensörler, dar bant filtreleri, IR dedektörler, uydularin sicaklik kontrolü, fototermal günes tabakalari vb. için özel bir ilgi çekmektedir. Ince filmler, çesitli tekniklerle üretilebilir. Bu teknikler, fiziksel ve kimyasal teknikler olmak üzere ikiye ayrilabilir. Fiziksel metodlarda, film materyal altliga bir hedef kaynaktan degisik enerjiler ile hareket ettirilir. Bu metot metal filmler gibi bir bilesik filmlerde genis bir sekilde kullanilir.

Fiziksel metotlara vakumda buharlastirma ve püskürtme örnek verilebilir. Bu metotlarda ince film katkilama, ya buharlastirma ile ya da çarpisma yöntemi ile altliga gaz halinde transfer edilir. Kimyasal reaksiyon ve baslangiç çözeltileri içeren kimyasal film üretim metodunda ise altlik yüzeyinde veya altligin etrafinda kimyasal reaksiyon meydana gelmektedir. Kimyasal metotlara, kimyasal buhar katkilama(CVD), lazer CVD, metal organik kimyasal katkilama(MOCVD) gibi gaz fazli kimyasal yöntemler örnek verilebilir. Sivi fazli kimyasal tekniklere, elektrodepozisyon, kimyasal banyolama(CBD), spray pyrolysis vb. örnek verilebilir.

Ince film katkilamak için en yeni çözelti metotlarindan biri olan SILAR metodu, CBD'nin modifiye edilmis versiyonu olarak bilinmektedir. Basit olmasina ragmen, basitlik SILAR'in bir avantajidir. SILAR'in diger avantajlari:

i. Belli oranlarda hazirlanmis katyodik çözelti kullanilarak film olusturmak kolaydir.

ii. Kapali buhar katkilama metodunda oldugu gibi SILAR, hem yüksek kalitede altlik hem de her asamada vakum gerektirmez.

iii. Katkilama orani ve film kalinligi, döngü sayisi degistirilerek kolayca kontrol edilebilir.

iv. Oda sicakliginda yapilan islemlerde, daha az dayanikli materyaller üzerinde filmler üretilebilir.

v. Altlik materyalin boyutlarında veya yüzey profilinde herhangi bir kisitlama yoktur.

Ayrica SILAR, diger metotlara göre ucuz, basit ve büyük alan katkilamak için uygun bir metottur. Katkilama oda sicakligina yakin ve esit sicakliklarda uygulanmaktadir. Böylece metalik altliklarin oksidasyonu ve asinmasi önlenir. Temel yapi blokkri, atomlar yerine iyonlar oldugu için hazirlayici parametreler kolayca kontrol edilebilir ve daha iyi yönlendirme ve gelismis zincir yapi elde edilebilir.

SILAR metodu, diger metorlara göre yeni ve daha az incelenmis bir metottur. Ilk olarak 1985 yilinda Ristov ve arkadaslari rapor etmislerdir. SILAR ismi, 1985'te Nicolau tarafından bu metoda atfedildi. Bu metotla ZnS, CdZnS ve CdS ince filmleri büyüttüler. SILAR metodu, I-VI, II-VII, III-VI, V-VI, VIII-VI ikili kalkojen gruplarinin ince filmlerini ve HII-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI üçlü kalkojenitleri ve bilesik filmleri katkilamak için kullanislidir.

## 3.2. SILAR'in Teorik Altyapisi

Çözeltideki homojen çökelmeden kaçınmak için deiyonize su ile her daldırma arasında çalkalama ve çözeltilerdeki iyonların reaksiyonu ve adsorpsiyonu SILAR metodunun temelini olusturur. Baska bir maddenin yüzeyinde bir maddenin toplanması, adsorpsiyon olarak bilinir ki bu SILAR metodunun temel yapi blogudur. Adsorption terimi, bir sistemin iki fazi arasındaki arayüzey tabakası olarak tanımlanabilir. Adsorption, iki homojen faz birbiri ile temasa basladiginda düsünülebilir. Bundan

dolayi gaz-kati, sivi-kati ve gaz-sivi gibi üç mümkün adsorpsiyon sistemidir. SILAR metodunda, yalnızca sivi-kati sistemdeki adsorpsiyon ile ilgileniriz.

#### 3.3. SILAR Tekniginin Asamalari

SILAR teknigi ile bir ince film tabakasi olusumu asamalari su sekildedir: Örnegin  $K_m A_n$ bilesigi için gerekli olan katyon ve anyon çözeltileri sirasiyla  $[KL_p]^{n+}$  ve  $[AL_q]^{m^2}$ seklinde olsun.  $[KL_p]^{n+}$  katyonu ve  $[AL_q]^{m^2}$  anyonu reaksiyona girerek  $K_m A_n$  bilesigini olusturur. Toplam reaksiyon

$$m[KL_p]^{n+} + n[AL_a]^{m?}$$
?  $K_mA_n$ ? + mpL + nqL

seklinde verilir. SILAR ile büyütme Sekil 3.1.'de görüldügü gibi dört adimdan olusur.

i) Sogurma(adsorption) ii) Çalkalama1(rinsing1) iii) Reaksiyon(reaction)iv) Çalkalama2(rinsing2)



**Sekil 3.1.** SILAR büyütme tekniginin sematik gösterimi. i) taban malzemenin yüzeyi katyonik çözelti olan  $KL_p$  çözeltisine batirilmasi ve elektriksel çift tabaka olusumu, ii) çalkalama adimi 1, difüzyon tabakasından zayif bagli K<sup>+</sup> ve L<sup>-</sup> iyonlari atilmasi, iii)  $KL_p$  ile AL'<sub>q</sub> reaksiyonu, iv) çalkalama adimi 2, zayif bagli ve reaksiyona girmeyen A<sup>-</sup>, L<sup>+</sup>, L<sup>-</sup> iyonlari difüzyon tabakasından atilmasi. Bu döngü sonunda taban malzeme yüzeyinde K<sub>m</sub>A<sub>n</sub> bilesiginin kati tabakasi olusur.

Bir SILAR döngüsünün ilk adimi, taban malzemenin baslangiç katyonik çözeltisine  $[KL_p]^{n+}$  batirilmasi ve belli bir süre bekletildikten sonra taban malzeme yüzeyinde bir

elektriksel çift tabaka olusmasi ile sonuçlanir. Bu tabaka, daha iç (pozitif yüklü) ve daha dis (negatif yüklü) iki tabakadan olusur. Pozitif tabaka katyonlari (K<sup>+</sup>), negatif tabaka ise katyonlarin karsit iyonlarini (L<sup>-</sup>) içerir. Taban malzemenin, saf su veya deiyonize su içerisinden geçirilmesi sonucunda zayif bagli ve reaksiyona girmemis K<sup>+</sup> ve L<sup>-</sup> iyonlari difüzyon tabakasından uzaklastirilir. Bu islem çalkalama 1 adiminda gerçeklestirilir. Böylece doygun bir elektriksel çift tabaka olusur. Bu da SILAR döngüsünün ikinci adimidir. Doygun bir elektriksel çift tabaka olustuktan sonra taban malzeme baslangiç anyonik çözeltisine [AL'<sub>a</sub>]<sup>m-</sup> batirilir. Bu adim da kimyasal reaksiyonlar gerçeklesmesinden dolayi reaksiyon fazi olarakta adlandirilir. K<sub>m</sub>A<sub>n</sub> kati malzemenin düsük çözünürlügünden dolayi (K<sup>+</sup>A<sup>-</sup>) tabakasi arayüzeyde olusur. Reaksiyon fazi, SILAR döngüsünün üçüncü adimidir. Son adim ise taban malzemenin tekrar ayri saf su veya deiyonize su içerisinden geçirilerek her iki baslangiç çözeltisindeki karsit iyonlari (L<sup>-</sup>, L<sup>'?</sup>) ve zayif bagli A<sup>-</sup> iyonlari difüzyon tabakasından uzaklastirilir. Bu adim çalkalama 2 adimi olarak adlandirilir. Bu dört adima bir SILAR döngüsü adi verilir. Bu döngünün tekrarlanmasi sonucunda istenilen kalinlikta KmAn ince filmi elde edilmis olur. Dikkat edilmesi gereken önemli husus, her bir farkli malzeme için batirma süreleri farklidir.

Yukarida bahsedildigi gibi her bir SILAR döngüsünde film kalinligindaki maksimum artis teorik olarak bir tek tabakadir. Ölçülen toplam film kalinligi SILAR döngü sayisina bölünürse, döngü basina büyüme orani belirlenir (Nicolau and Menard 1988). Bu, verilen sartlar altinda büyüme orani için sayisal bir deger verir. Eger ölçülen büyüme orani, malzemenin örgü sabitini asarsa çözeltide homojen bir çökelme vuku bulur. Pratikte, yinede kalinlik artisi tipik olarak bir tabakadan daha azdir.

SILAR bir çok yönden chemical bath deposition (CBD) teknigine benzemektedir. Her iki teknikte de sulu çözeltiler ve nisbeten karmasik olmayan parçalar kullanilir. Her iki tekniginde temeli, yüzey ile iyonlar arasında kimyasal kuvvetlerin kullanılmasıdır. Bir ince film büyütmek için, dis bir enerjiye gerek yoktur. CBD' de reaksiyon sicakligini, büyüme oranını artırmak için bazen artırılır. Ayrıca bütün baslangiç çözeltileri bir reaksiyon kabında aynı anda bulunur ve reaksiyon oranı güçlü komplekslerden iyonların

yavasça serbest kalmasi ile kontrol edilir. Ince filmler, taban malzeme yüzeyinde, iyonlarin reaksiyonu ve katkilanmasi ile elde edilirken, atomik seviyede film kalinliginin kontrolü chemical bath deposition (CBD) ve electrodeposition teknikleri ile çok zor iken SILAR teknigi ile daha kolay saglanmaktadir. Böylece elde edilen filmler, yüzey düzgünlügü, multilayer yapilar ve kalinlik gibi özellikleri bakimindan daha yüksek kaliteye sahip olabilmektedirler.

Bunun yanında, SILAR tekniginin çalisma prensibi, atomic layer deposition (ALD) veya atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD) diye adlandirilan gaz fazındaki tekniklere de benzemektedir. Her iki teknikte de büyütme ortamında suya daldırma veya aritma ile ayrıstırma ve sırasıyla baslangıç çözeltilerine batırma sonucu reaksiyon islemleri mevcuttur (Kanniainen 2001).

SILAR teknigi, II-VI grubu yariiletken malzemelerin büyütülmesinde sikça kullanilmaktadir: CdSe (Lokhande *et al.* 2002), ZnSe (Kale *et al.* 2004), ZnS (Nicolau 1985-87; Kanniainen *et al.* 1995; Lindroos *et al.* 1997; Valkonen *et al.* 1997), CdS (Nicolau 1985; Sankapal *et al.* 2000),  $Zn_{1-x}Cd_xS$  (Laukaitis *et al.* 2000), onlarin kombinasyonlar gibi:  $Zn_{1-x}Cd_xS$ :In ve ZnS :Mn (Lindroos *et al.* 1995). Bunlardan baska kursun ve bakir sülfürler, PbS ve CuS (Lindroos *et al.* 2000) SILAR teknigi ile büyütülmüstür. Çesitli oksit filmlerin büyütülmesinde de kullanilmistir. Taban malzeme olarak soda lime glass (Nicolau 1985-87); (111)Si, (111)Ge, (100) GaAs, (111)InP, (111)CaF<sub>2</sub>, (0112)AbO<sub>3</sub>, (0110)LiNbO<sub>3</sub> tek kristalleri; Mo, Ti ve Ta polikristal levhalari; ITO (indium tin oxide) kapli (150 nm) camlari, kuartz, amorf Corning (7059) cami; polikarbonat ve polyester polimer yüzeyler (Lindroos *et al.* 1997) kullanilmaktadir.

Son yillarda, birkaç yeni malzeme SILAR teknigi ile büyütülebilen malzemeler listesine girmistir. SILAR teknigi AgS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, SnS<sub>2</sub>, InSe gibi malzemelerin büyütülmesinde kullanilmaktadir.

SILAR teknigi ile ince film çalismak daha çekici, ucuz, basit ve az zaman harcanmasi ile diger tekniklerle mukayese edilmektedir. Bu teknigin en önemli avantaji büyüme boyunca bazi parametreleri örnegin zaman, kalinlik, batirma sayisi, çözelti konsantrasyonu, sicaklik ve çözelti pH'si kolay kontrol edilebilir. Büyüme olayini baslangiç çözeltilerinin özellikleri, onlarin pH degerleri, konsantrasyonlari, karsit iyonlar, daldirma ve çalkalama zamanlari ve çalkalama su türü gibi degisik faktörler etkilemektedir.

#### 3.4. Çözeltilerin Hazirlanmasi

CdSe,  $Cd_xZn_{1-x}Se$  ve ZnSe yariiletken filmlerinin SILAR metodu ile elde edilebilmesi için Cd, Zn ve Se elementlerini içeren bilesiklerin ayri ayri çözeltileri hazirlanmistir. Cd kaynagi olarak CdCb, Zn kaynagi olarak ZnCb ve Se kaynagi olarak ise Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> kullanilmistir.

#### **3.4.a.** CdCl<sub>2</sub> çözeltisinin hazirlanmasi

Cd kaynagi olarak kullanilan saf CdCl<sub>2</sub> tuzu suda kolay çözünebilen ve formül agirligi 183,316 g/mol olan bilesiktir. Çözelti 0,1M konsantrasyonunda ve 100 ml deiyonize su içerisinde 1,83316 g CdCl<sub>2</sub> çözülecek sekilde hazirlanmistir. Çözeltinin pH degeri ~5.5' tir.

#### 3.4.b. ZnCl<sub>2</sub> çözeltisinin hazirlanmasi

Zn kaynagi olarak kullanilan saf ZnCb tuzu suda kolay çözünebilen ve formül agirligi 136,276g/mol olan bilesiktir. Çözelti 0,1M konsantrasyonunda ve 100 ml deiyonize su içerisinde 1,3627g ZnCb çözülecek sekilde hazirlanmistir. Çözeltinin pH degeri ~5.5' tir.

## 3.4.c. Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> çözeltisinin hazirlanmasi

100 g  $Na_2SO_3$  ile 5 g Se parçalari 500 ml deiyonize suda 8 saat süresince karistirilarak 0,13 M konsantrasyonunda  $Na_2SeSO_3$  çözeltisi elde edilmistir. Çözeltinin pH degeri ~10,5'tir.

## 3.5. Altliklarin Hazirlanmasi

Taban malzemesi (substrate) olarak, kalinligi 1mm ve kenarlari yaklasik olarak 1cm x1cm olan mikroskop camlar (lam) kullanildi. Taban malzemeler, öncelikle yaglardan arindirilmak için sabunlu suda iyice yikandiktan sonra aseton içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlendi. Daha sonra bire bir (1:1) etanol su karisimi içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlendi. Temizlenen camlarin bir yüzeyine bant yapistirilarak olusacak filmlerin bant yüzeyinde olusmasi saglandi.

# 3.6. CdSe Ince Filmlerin Üretimi

CdSe ince filmlerin üretiminde Cd iyonlari için pH degeri 5,5 olan 0,1 M CdCb ve Se iyonlari içinde pH degeri 10,5 olan 0,13 M Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> çözeltisi kullanıldı. Film büyütme islemi 45 <sup>0</sup>C'de yapıldı.

Parametreler	Baslangiç çözeltileri		
	Kadmiyum klorür (CdCl <sub>2</sub> )	Sodyum selenosülfat(Na <sub>2</sub> SeSO <sub>3</sub> )	
Konsantrasyon (M)	0,1	0,13	
pH	~ 5,5	~10,5	
Daldirma süresi (saniye)	25	25	
SILAR döngü sayisi	30	30	

Çizelge 3.1. CdSe ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan parametreler



Sekil 3.2. CdSe ince filmlerinin SILAR teknigi ile büyütülmesinin sematik gösterimi

CdSe ince filminin SILAR teknigi ile olusma mekanizmasi Sekil 3.2'de gösterilmektedir. Taban malzeme, Sekil 3.2a'daki CdCb çözeltisine batirilip 25 saniye tutulur, kadmiyum (Cd<sup>2+</sup>) ve az miktarda klorür (CI) iyonlari yüzeyde toplanmaya baslar (a). Taban malzeme Sekil 3.2b'deki deiyonize su içerisinde 50 saniye tutularak zayif bagli Cd<sup>2+</sup> ve CI iyonlarinin yüzeyden ayrilmasi saglanir (b). Sonra taban malzeme, sodyum seleno sülfat (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>) içerisine batirilip 25 saniye tutulur. Böylece selenyum iyonlari (Se<sup>2-</sup>), yapismis Cd<sup>2+</sup> iyonlari ile reaksiyona girer (c). Reaksiyona girmeyen zayif bagli sodyum (Na<sup>+</sup>), sülfür (S<sup>2-</sup>) ve selenyum (Se<sup>2-</sup>) iyonlarinin Sekil 3.2d'de deiyonize su içerisinde taban malzeme 50 saniye tutularak yüzeyden ayrilmalari saglanir (d). Böylece bir SILAR döngüsü tamamlanmis olur. Bu sekildeki SILAR döngülerinden sonra taban malzeme üzerinde CdSe ince filmi büyütülmüs olur. Bu SILAR döngüsünü 20, 25, 30, 35 kez ayri ayri tekrarlayarak farkli kalinlikta CdSe ince filmler elde edildi.

# 3.7. ZnSe Ince Filmlerin Üretimi

ZnSe ince filmlerin üretiminde Zn iyonlari için pH degeri 5,5 olan 0,1 M ZnC $\underline{b}$  ve Se iyonlari içinde pH degeri 10,5 olan 0,13 M Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> çözeltisi kullanıldı. Film büyütme islemi 35 <sup>0</sup>C'de yapıldı.

Parametreler	Baslangiç çözeltileri			
	Çinko	$klor \ddot{u}r(ZnCl_2)$	Sodyum	selenosülfat(Na <sub>2</sub> SeSO <sub>3</sub> )
Konsantrasyon (M)		0,1		0,13
рН		~ 5,5		~10,5
Daldirma süresi (saniye)		25		25
SILAR döngü sayisi		30		30

Çizelge 3.2. ZnSe ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan parametreler



Sekil 3.3. ZnSe ince filmlerinin SILAR teknigi ile büyütülmesinin sematik gösterimi

ZnSe ince filminin SILAR teknigi ile olusma mekanizmasi Sekil 3.3'de gösterilmektedir. Taban malzeme, Sekil 3.3a'daki ZnCh çözeltisine batirilip 25 saniye tutulur, çinko (Zn<sup>2+</sup>) ve az miktarda klorür (Cl) iyonlari yüzeyde toplanmaya baslar (a). Taban malzeme Sekil 3.3b'deki deiyonize su içerisinde 50 saniye tutularak zayif bagli Zn<sup>2+</sup> ve CI iyonlarinin yüzeyden ayrilmasi saglanir (b). Sonra taban malzeme, sodyum seleno sülfat (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>) içerisine batirilip 25 saniye tutulur. Böylece selenyum iyonlari (Se<sup>2-</sup>), yapismis Zn<sup>2+</sup> iyonlari ile reaksiyona girer (c). Reaksiyona girmeyen zayif bagli sodyum (Na<sup>+</sup>), sülfür (S<sup>2-</sup>) ve selenyum (Se<sup>2-</sup>) iyonlarinin Sekil 3.3d'de deiyonize su içerisinde taban malzeme 50 saniye tutularak yüzeyden ayrilmalari saglanir (d). Böylece bir SILAR döngüsü tamamlanmis olur. Bu sekildeki 30 SILAR döngüsünden sonra taban malzeme üzerinde ZnSe ince filmi büyütülmüs olur.

## 3.8. Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se Ince Filmlerin Üretimi

 $Cd_xZn_{1-x}Se$  ince filmlerin üretiminde Cd ve Zn iyonlari için pH degeri 5,5 olan 0,1 M CdCl<sub>2</sub> ve ZnCl<sub>2</sub> çözeltileri 100 ml deiyonize su içerisinde istenilen x oranında karistirilarak hazirlandi. Se iyonlari içinde pH degeri 10,5 olan 0,13 M Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> çözeltisi kullanıldı. Film büyütme islemi 35 <sup>0</sup>C'de yapıldı.

Parametreler		Baslangiç çözeltileri		
Kadmiyum klorür+Çinko kl	orür ( $\overline{CdCl_2+ZnCl_2}$ )	Sodyum selenosülfat(Na <sub>2</sub> SeSO <sub>3</sub> )		
Konsantrasyon (M)	0,1	0,13		
рН	~ 5,5	~10,5		
Daldirma süresi (saniye)	25	25		
SILAR döngü sayisi	30	30		

**Çizelge 3.3.** Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan parametreler



Sekil 3.4.  $Cd_xZn_{1-x}Se$  ince filmlerinin SILAR teknigi ile büyütülmesinin sematik gösterimi

 $Cd_xZn_{1-x}Se$  ince filminin SILAR teknigi ile olusma mekanizmasi Sekil 3.4'de gösterilmektedir. Taban malzeme, Sekil 3.4a'daki ZnCb ve CdCb karisimi çözeltisine batirilip 25 saniye tutulur, kadmiyum(Cd<sup>2+</sup>), çinko (Zn<sup>2+</sup>) ve az miktarda klorür (Cl) iyonlari yüzeyde toplanmaya baslar (a). Taban malzeme Sekil 3.4b'deki deiyonize su içerisinde 50 saniye tutularak zayif bagli Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ve CI iyonlarinin yüzeyden ayrilmasi saglanir (b). Sonra taban malzeme, sodyum seleno sülfat (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>) içerisine batirilip 25 saniye tutulur. Böylece selenyum iyonlari (Se<sup>2-</sup>), yapismis Cd<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> iyonlari ile reaksiyona girer (c). Reaksiyona girmeyen zayif bagli sodyum (Na<sup>+</sup>), sülfür (S<sup>2-</sup>) ve selenyum (Se<sup>2-</sup>) iyonlarinin Sekil 3.4d'de deiyonize su içerisinde taban malzeme 50 saniye tutularak yüzeyden ayrilmalari saglanir (d). Böylece bir SILAR döngüsü tamamlanmis olur. Bu sekildeki 30 SILAR döngüsünden sonra taban malzeme üzerinde Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se ince filmi büyütülmüs olur.

## 3.9. Film Kalinliklarinin Ölçümü

Üretilen CdSe,  $Cd_xZn_{1-x}Se$  ve ZnSe ince filmlerinin kalinliklari, hava kamasi yöntemiyle belirlendi. Bu yöntemle kalinlik tayininin temelini girisim olayi olusturmaktadir. Örnegin yagmurlu havadan sonra, yollara birikmis sular üzerinde bazen renklenmeler görürüz. Bunun sebebi, yollara dökülen yaglarin su birikintisi üzerinde çok ince bir film olusturarak, günesten gelen isinlari yansitmasidir. Bütün bu renklenmelerin sebebi günes isinlarinin, olusan bu çok ince filmlerin üst ve alt yüzeylerinden yansiyarak girisim olusturmasidir. Eger ince yag tabakalarini tek renkli bir isikla aydinlatirsak, renklenmeler yerine ardisik aydinlik ve karanlik bölgeler gözleriz. Kullanilan monokromatik isigin rengi degistikçe, aydinlik ve karanlik bölgelerin yerleri de degisir.

Sekil 3.5'de görüldügü gibi, kalinligi d, kirilma indisi n olan bir film  $n_{film}$ ?  $n_{hava}$ ? ele alalim ve hava ortaminda ilerleyen isik isinlarinin film yüzeyine dik olarak geldiklerini varsayalim.

? Kirilma indisi  $n_1$  olan bir ortamdan, kirilma indisi  $n_2$  olan bir ortama dogru ilerleyen bir dalga,  $n_2$  ?  $n_1$  oldugunda yansima sonucu 180<sup>?</sup> lik faz degisimine ugrar,  $n_2$  ?  $n_1$ oldugunda ise faz degisikligine ugramaz.

? Kirilma indisi n olan bir ortamdaki isigin dalgaboyu (?<sub>n</sub>),  $?_n$ ? ?/*n* ile verilir, buradaki ?, isigin serbest uzaydaki dalgaboyudur.

A noktasina varan isinlarin bir kismi yansiyarak geldikleri ortama geri dönerken, bir kismi da kirilarak alt yüzeyde bulunan B noktasina varacaktir. Bu noktaya gelen isinlarin bir kismi kirilarak hava ortamina geçerken, bir kismi yansiyarak filmin üst yüzeyinde bulunan C noktasina varacaktir. Benzer sekilde, C'ye gelen isinlarin bir kismi kirilarak hava ortamina çikarken, bir kismi da yansiyarak tekrar filmin alt yüzeyindeki D noktasina varacak ve bu islem devam edip gidecektir.



Sekil 3.5. Hava ortaminda bulunan ince bir filmde girisim olayi

Sadece ortam degisikliginden dolayi, yansiyan iki isin arasinda yarim dalga boyluk bir faz farki vardir. Isinlar, film yüzeyine dike yakin olarak geldiklerinden birinci yansiyan isin ile ikinci yansiyan isin arasinda 2d kadar da yol farki vardir. Eger optik yol farki, 2nd + ?/2 degeri dalga boyunun tam katlarina esit olursa, filmin üst kismindan yansiyan isinlar aydinlik bir bölge (yapici girisim) olustururlar.

2nd??/2?k?  
2nd?k???/2  
2nd??2k?1?
$$\frac{?}{2}$$
  
d??2k?1? $\frac{?}{4n}$ 
(3.1)

(3.1) formülünde yer alan k; 1,2,3,..... Degerlerini alip ilk karanlik bölgeden sonra olusan kaçinci aydınlık saçak oldugunu gösterir.

Sayet 2nd + ?/2 degeri, dalga boyunun yarim katlarina esit olursa üstten yansiyan isinlar birbirini söndürüp karanlik bölgeler (yikici girisim) olustururlar.

2nd??/2?
$$?_{?}^{?}k?\frac{1}{2}?_{?}^{?}$$
  
2nd? k???/2??/2  
d? k $\frac{?}{2n}$ 
(3.2)

 $k = 0, 1, 2, 3, \dots$  degerlerini alip sifira karsilik gelen ilk saçak karanlıktır.

Yapici ve yikici girisime ait bahsedilen kosullar, filmin üst yüzeyi üzerindeki ortam ile alt yüzeyi altindaki ortam ayni oldugunda geçerlidir. Film iki farkli ortam arasına yerlestirildiginde yapici ve yikici girisim kosullari yer degistirir.



Sekil 3.6. Hava kamasi

Sekil 3.6'da görüldügü gibi, birer uçlari üst üste olan iki cam levhanin diger uçlari arasına bir ince film koyarak, tek renkli bir isikla aydınlatılması durumunda, cam üzerinde ard arda aydınlik ve karanlık saçaklardan olusmus bir girisim deseni gözlenir. Karanlık bölge yikici girisime karsılık gelmek üzere, hava kaması kalınlığının sifir (d=0) oldugu noktada görülür. Diger karanlık saçaklar (3.2) denkleminin sagladığı ?/2n, ?/n, 3?/2n,... konumlarında, aydınlık saçaklar ise (3.1) denkleminin sagladığı ?/4n, 3?/4n, 5?/4n,..... konumlarında görülür.

SILAR Turu	Kalinlik (nm)
20	510
25	650
30	812
35	940

**Çizelge 3.4.** CdSe ince filmlerinin kalinlik degerleri



Sekil 3.7. CdSe filminde kalinligin tur sayisi ile degisimi

# 3.10. Sogurma Yöntemi ile Yariiletkenlerin Yasak Enerji Araliginin Belirlenmesi

Yariiletkenlerin yasak enerji araliginin belirlenmesinde en çok kullanılan yöntem absorpsiyon yöntemidir. Bu yöntemle bant araligi belirlemede sogurma katsayisi ile yasak enerji araligi arasındaki

$$?:h??^{n}?h??E_{p}?$$
 (3.3)

bagintisindan yararlanilir. Bu denklemde h Planck sabiti, a sogurma katsayisi ve ? frekansdir. Absorpsiyon yönteminde ?? h? ?<sup>n</sup> in h? 'ye karsi grafigi çizilir (Sekil 3.8). Bu degisimin lineer kismi için çizilen dogrunun h? eksenini kestigi noktadaki 'h? h? ?<sup>n</sup> ?? 0 enerji degeri incelenen malzemenin yasak enerji araligi degerini verir. Denklem (3.3) de, n=2 ise malzeme direkt bant araligina, n=1/2 ise indirekt bant araligina sahip olacaktir.



Sekil 3.8. ??h? ?' nin h? ye göre degisimi

#### 3.11. Elektron Mikroskobu

Katilarin atomik yapisini incelemek için X-isinlarini kullanmak tek yol degildir. Elektronlar ve nötronlar bir kristaldeki atomlar arasi mesafeyle kiyaslanabilecek veya daha kisa dalga boyuna sahip dalga tabiati gösterirler. Nötronlarin saçilmasi X-isinlari ile elde edilen desenlere benzer saçilma desenleri üretirler. Fakat nötronlar magnetik momente sahip olduklarindan, magnetik malzemelerle çalisirken ilave bilgiler saglarlar. Bunun tersi elektronlar daha farkli yollarla kullanilirlar. Elektronun yükü olmasi nedeniyle bir elektrik ve magnetik alan vasitasiyla odaklanmasi mümkündür. Dolayisiyla elektronlar kullanilarak optik mikroskoba benzer sistemler yapilabilir ve bunlar kristalin atomik yapisini dogrudan görmemizi saglar. Kuantum teorisine göre kütlesi m olan parçacigin dalga boyu,

$$? = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \tag{3.5}$$

olarak verilir. Burada E parçacigin kinetik enerjisi ve h Planck sabitidir. Bu formüle göre, birkaç elektron volt büyüklügünde enerjiye sahip elektronlar kullanilarak kristal yapi içindeki atomlar incelenebilir. Fakat bu enerjiye sahip elektron suasi kristal üzerine gönderilirse, elektronlarin kristal tarafindan sogurulmasindan dolayi atomlarin dizilisleri hakkinda hiçbir bilgi elde edilemeyecektir. Bunu önleyebilmek için birkaç yüz keV gibi çok yüksek enerji degerine sahip elektronlar kullanılmalidir ve elektronlarin büyük bir kisminin kristalden gecebilmesi için kristal birkaç yüz nanometre kalinliginda olmalidir. 100keV enerjiye sahip elektronun dalga boyu 0,004 nm olduguna göre böyle bir sistemle tek bir atomu görme imkâni mevcuttur. Ancak Heisenberg belirsizlik ilkesi gibi sebeplerden dolayi elektron mikroskobunun çözünürlügü 0,5nm ile sinirlidir. Fakat bu bile tek bir atomu görmek için yeterlidir. Sunu da belirtmek gerekir ki elektron mikroskobundan daha hassas mikroskoplar da gelistirilmistir. Malzemenin yüzeyini tarayarak, çok ince ucuyla tek bir atomu görebilecek taramali prob mikroskobu bunlardan biridir. Böyle bir sistem ilk defa 1981'de IBM Zurih laboratuarlarinda taramali tünel mikroskobu adiyla gelistirilmistir. Taramali prob mikroskobunun temel prensibi, probun yüzeyden sabit bir mesafede tutulmasina (tipik olarak 1nm) dayanmaktadir. Böylece yüzeyin halkalar seklinde haritasi çikarilmakta ve böylece tek bir atom tanimlanabilmektedir.

## 3.12. Yariiletkenlerin Özdirencinin Prob Yöntemiyle Ölçülmesi

Yariiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için en çok iki problu, dört problu ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akim geçerken belli bir bölgedeki elektriksel potansiyel farki ölçümleri bu yöntemin temelidir. Iki problu yöntem ölçümleri için örneklerin sekli tam belirli olmalidir. Dört problu ve Wan der Pauw yöntemlerinde kullanılan örneklerin sekli serbest olabilir.

Iki problu yöntemde kullanilan örnekler düzgün dikdörtgen geometrik seklinde ve sabit kesit alana sahip olmalidirlar. Örnegin iki karsi kenar yüzeylerinde akim için kullanilan omik kontaklar bulunmalidir (Sekil 3.9).



Sekil 3.9. Iki problu yöntemle özdirenç ölçme devresi.

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

Homojen bir örnekte özdirencin degeri su sekilde verilir.

$$? ? \frac{S}{l} \frac{V_{34}}{I_{12}}$$
(3.6)

Burada  $I_{12}$  1 ve 2 numarali kontaklardan geçen sabit akim,  $V_{34}$  3 ve 4 kontaklari arasında olusan gerilim, S=ab akimin yönüne dik olan örnegin kesit alani ? ise, 3 ve 4 gerilim problari arasındaki uzakliktir.

Akimin birimi amper, gerilimin birimi volt, örnek boyutlarinin birimi santimetre oldugu zaman (3.6) formülüyle hesaplanan özdirencin birimi ohm x cm olur. Özdirenç

ölçümlerinde kontakların direncinin etkisini ortadan kaldırmak için yüksek iç dirençli voltmetreler kullanılmaktadır.

Dört problu yöntem yariiletkenlerin özdirenç ölçümlerinde en çok kullanılan yöntemdir. Örnek seklinin düzgünlügüne ve kontakların tam omikligine bu yöntemde gerek duyulmamaktadır. Dört problu yöntemi kullanmak için örnegin en az bir yüzeyi düzlemsel olmali ve bu yüzeyin geometrik boyutlari, kontak sisteminin boyutlarından daha büyük olmalidir. Bu ölçümlerde küçük alanlı dört kontak, örnegin düzlemsel yüzeyine yerlesmektedir (Sekil 3.10.).



Sekil 3.10. Dört prob yöntemiyle özdirenç ölçme devresi (GK güç kaynagidir)

Iki dis (1 ve 4) kontaktan akim ( $I_{14}$ ) geçirilir ve iki iç (2 ve 3) kontak arasındaki gerilim ( $V_{23}$ ) ölçülür. Birbirinden esit uzaklikta (1) yerlesen dört kontakli bir sistem kullanıldığında örnegin özdirenci,

?? 2? 
$$l \frac{V_{23}}{I_{14}}$$
 (3.7)

formülü ile hesaplanabilir. Akimin birimi amper, gerilimin birimi volt, örnek boyutlarinin birimi santimetre oldugu zaman özdirencin birimi ohmxcm olur. Dört problu yöntemle özdirenç ölçümü için kullanılan elektrik devre çok basittir (Sekil 3.10). Elektrik güç kaynagından akim 1 ve 4 kontaklarından geçirilmektedir. 2 ve 3 kontakları arasındaki gerilim yüksek iç dirençli voltmetre ile ölçülmektedir. Ölçümler örnegin isinmaması için düsük akim degerlerinde gerçeklestirilmektedir.

Wan der Pauw yöntemi, serbest formlu düzlemsel plaka seklindeki örneklerin özdirenç ölçümlerinde genis olarak kullanılmaktadır. Bu ölçümler için örnegin kenarinin dört noktasına omik kontaklar yapılır. (Sekil 3.11)



Sekil 3.11. Wan der Pauw yöntemiyle özdirenç ölçümünde kontaklarin yerlestirilmesi.

Önce 1 ve 4 kontaklarından akim ( $l_{14}$ ) geçirilir, 2 ve 3 kontakları arasındaki gerilim farki ( $V_{23}$ ) ölçülür ve asagıdaki formüle göre direnç  $R_1$  hesaplanır.

$$R_1 ? \frac{V_{23}}{I_{14}}$$
(3.8)

Daha sonra 1 ve 2 kontaklarından akim ( $l_{12}$ ) geçirilir ve 3 ve 4 kontakları arasındaki gerilim farki ( $V_{34}$ ) ölçülür ve  $R_2$  direnci,

$$R_2 ? \frac{V_{34}}{I_{12}}$$
(3.9)

esitliginden bulunur.

Wan der Pauw yönteminin teorisine göre, direncin bu iki degeri ve örnegin özdirenci arasindaki iliski,

$$? ? \frac{?b}{?n2} \frac{R_1?R_2}{2} f \frac{?R_1}{?} \frac{R_2}{R_2?}$$
(3.10)

ile verilir. Burada b örnegin kalinligi,  $f(R_1/R_2)$  düzeltme fonksiyonudur.  $R_1/R_2$  oraninin birden çok az farkli oldugu durumda, bu yöntemle örneklerin özdirenci çok yüksek bir dogrulukla ölçülebilmektedir. Kontaklarin alani büyüktür ve örnegin kenar yüzeyinden düzlem yüzeyine yayildigi durumda özdirenç ölçü hatalari artmaktadir. Bu hatalarin sebeplerini ortadan kaldirmak veya azaltmak için özel geometrik formlu örnekler kullanılmaktadır.

#### 3.13. Yariiletkenin Iletkenlik Tipinin Tayin Edilmesi

Yariiletkenlerin iletkenlik tipini (n-tipi veya p-tipi) bulmak için, birkaç yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri Hall sabitinin ( $R_H$ ) isaretine baglidir. Donor veya n-tipi yariiletken için Hall sabitinin isareti negatiftir, akseptör veya p-tipi yariiletken için Hall sabitinin isareti pozitiftir.

Termoelektrik ölçümlerden daha basit yöntemle yariiletkenin iletkenlik tipi belirlenebilir.

Önce, yariiletkenlerde termoelektrik olayi göz önüne alalim. Yariiletken (örnegin n-tipi yariiletken) homojen olamayacak sekilde isitildiginda  $T_1(x_1)>T_2(x_2)$  (Sekil 3.12.a) elektronlarin konsantrasyonu daha sicak bölgede artmakta, xeksenin pozitif yönünde elektronlarin konsantrasyon gradyenti olusmakta ve bu nedenle elektronlar daha sicak bölgeden daha soguk bölgeye dogru hareketlenmektedirler (Sekil 3.12.b). n-tipi yariiletkende elektronlarin daha sicak bölgeden soguk bölgelere difüzyonu neticesinde, daha sicak bölgede pozitif hacimsel yük (pozitif yüklü donor iyonlarindan olusmus) ve
daha soguk bölgede elektron konsantrasyonunun fazlaligindan olusmus negatif yük meydana gelmektedir. Böylece, sicaklik gradyenti sartinda isinan yariiletkende,  $x_1$  ve  $x_2$ noktalari arasinda termal elektromotor kuvveti (TEMK) olusmaktadir. Eger yariiletkenin bu noktalari kapali devre haline getirilirse, bu durumda devreden termoelektrik akimi geçecektir.

p-tipi yariiletkende, tersine, pozitif yüklü bosluklarin daha sicak bölgeden daha soguk bölgeye difüzyonu nedeniyle, daha sicak bölgede hacimsel negatif elektrik yükü olusmaktadir.



Sekil 3.12. Yariiletkenlerde (a) sicakligin ve (b) elektron konsantrasyonunun dagilimi.

Böylece, sicaklik gradyenti sartinda isinan yariiletkende, kapali devre termoelektrik akimi olusmaktadir. n-tipi yariiletkende, elektronlardan olusmus akim ve p-tipi yariiletkende, bosluklardan olusmus akim daha sicak bölgelerden daha soguk bölgeler yönünde hareket etmektedir. n-tipi yariiletkende daha sicak bölgenin elektrik kutbu pozitif, p-tipi yariiletkende ise daha sicak bölgenin elektrik kutbu negatiftir.

Sekil 3.13 termal elektromotor kuvveti yöntemiyle yariiletkenin yük tasiyicilarinin tipini bulmak için kullanilan devreleri göstermektedir. Bu yöntemde iki prob kullanilir. Probun biri ( $T_1$ ) isitilmakta (yaklasik 200–300°C ye kadar) ikinci probun sicakligi ( $T_2$ ) oda sicakliginda tutulmaktadir. ntipi yariiletkende elektronlar daha sicak ( $T_1$ ) probu civarindan, oda sicakliginda ( $T_2$ ) tutulan probun yönünde hareketlenmektedirler. Neticede, daha sicak probun civarindaki yariiletken bölgesinin elektrik kutbu pozitiftir ve bu isaret devredeki voltmetre ile kaydedilmektedir (Sekil 3.13a). p-tipi yariiletkende ise tersine, daha sicak probun elektrik kutbu negatif olmaktadir (Sekil 3.13b).

Deneysel ölçümlerde, yariiletken örneklerin iletkenlik tipini bulmak için, öncelikle belirli tipe sahip yariiletkenin TEMK ölçümü ile devredeki voltmetrenin kalibrasyonu yapilir ve daha sonra incelenen örnegin tipi belirlenir.

TEMK yöntemiyle düsük özdirençli katkili yariiletkenlerin tipini belirlemek daha uygundur. Asal yariiletkenlerin iletkenlik tipi daha yüksek mobilitesi olan yük tasiyicilarinin (elektronlarin) mobilitesi ile belirlenmektedir.



**Sekil 3.13.** Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yariiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi.

### 4. ARASTIRMA BULGULARI

## 4.1. Deney Sistemleri ve Ölçülerin Alinmasi

Büyütülen CdSe, ZnSe ve  $Cd_xZn_{1-x}Se$  ince film örnekleri üzerinde yapilan SEM(Taramali Elektron Mikroskopu), optik sogurma, elektriksel, fotolüminesans, xisini kirinimi ölçümleri yapilmis ve elde edilen veriler bu bölümde sunulmustur.

#### 4.2. CdSe, ZnSe ve Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se Ince Filmlerin Yüzey Görüntüleri

Son yillarda, malzeme inceleme tekniklerinden en çok kullanılanlardan birisi SEM (taramali elektron mikroskobu) teknigidir. SEM tekniginde, numune kesit yerine bütünü ile incelenir. Böylece özellikle yüzeysel yapıların üç boyutta analiz edilmesi saglanmis olur.

Taramali Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hizlandirilmis elektronlarin numune üzerine odaklanmasi, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratilmasi sirasinda elektron ve numune atomlari arasında olusan çesitli girisimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algilayiclarda toplanmasi ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot isinlari tüpünün ekranina aktarilmasiyla elde edilir.

Bu olgu elektron demetinin kristal(veya kristal olmayan) madde ile etkilesiminin fizigini temel almaktadir. Çesitli analiz yöntemleri de ayni ilkeyi temel almaktadir. Kullanilan enerjinin kaynagi, ampül isigininkinden çok daha fazla miktarda üretilen elektron demetleridir. Ince bir rezistans teli elektrik akimina baglanmistir. Bu rezistans madde elektrik enerjisini diger tür enerjiye (isik enerjisi) dönüstürmektedir. Sapan elektronlar elektromagnetler ile demetler biçiminde incelenecek materyale dogru yönlendirilirler. Elektron mikroskoplarda ayirim/çözünürlük gücü Taramali Elektron

Mikroskopta (SEM) 25  $A^0$ , Geçirimli Elektron Mikroskopta (TEM) 1-1.9  $A^0$  iken, optik mikroskoplarda 2000  $A^0$  düzeyindedir. Diger taraftan SEM yöntemindeki odaklama derinligi optik mikroskoplara göre 300-600, alan derinligi ise 30 kat daha iyidir.

SILAR teknigi kullanilarak oda sicakliginda büyütülen CdSe, ZnSe ve  $Cd_xZn_{1-x}Se$  ince filmlerinin yüzey görüntüleri SEM teknigi ile elde edilmistir. Görüntüleme islemine geçilmeden önce numune yüzeyi, elektron demeti ile numune arasındaki iletimi saglamak için altin (Au) ve palladyum (Pd) alasimi ile kaplanmistir. Sekil 4.1-10'da 20 kVolt'da, 5 000 ve 10 000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüler yer almaktadır.



Sekil 4.1 812nm kalinligindaki CdSe ince filminin 5 000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Sekil 4.2. 812nm kalinligindaki CdSe ince filminin 10 000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Sekil 4.3. 750nm kalinligindaki  $Cd_{07}Zn_{03}Se$  ince filminin 5 000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Sekil 4.4. 750nm kalinligindaki  $Cd_{07}Zn_{03}Se$  ince filminin 10 000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Sekil 4.5. 650nm kalinligindaki  $Cd_{05}Zn_{05}Se$  ince filminin 5 000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Sekil 4.6. 650nm kalinligindaki  $Cd_{05}Zn_{05}Se$  ince filminin 10 000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Sekil 4.7. 700nm kalinligindaki  $Cd_{03}Zn_{07}Se$  ince filminin 5 000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Sekil 4.8. 700nm kalinligindaki  $Cd_{03}Zn_{07}Se$  ince filminin 10 000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Sekil 4.9. 1,3µm kalinligindaki ZnSe ince filminin 5 000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Sekil 4.10. 1,3µm kalinligindaki ZnSe ince filminin 10 000 büyütmedeki SEM görüntüsü

### 4.3. CdSe, ZnSe ve Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se Yariiletken Ince Filmlerin Sogurma Ölçümleri

Sogurma ölçümleri için kullanilan sistemin blok diyagrami Sekil 4.11'de verilmistir. Sogurma ölçümlerinde, numune ile kryostat arasında isi iletimi saglamak için isi iletim yagi kullanarak, hazirlanan filmler, kapali devre helyum kryostatin içinde bulunan numune tutucusuna sabitlestirildi. Kapali devre kryostat, otomatik sistem vasitasiyla çalisma araligi dalga boyu cinsinden 190–1100nm olan Perkin Emler UV/VIS Lambda 2S spektrometrenin optik penceresinin tam karsisina gelecek sekilde yerlestirildi. Ölçümlerde numune sicakligi 10K'e düsürüldü ve sistem kararli duruma gelinceye kadar beklendi. Numunelerin yasak enerji araliklari dikkate alinarak, spektrumun dalga boyu verileri programa set edilerek 10 K'den 320 K'e kadar 10 K araliklarla sicaklik artirilarak sogurma ölçümleri alindi. Her sicaklikta yaklasik 5 dakika kararli duruma gelmesi için beklendi. Sogurma ölçümleri yardimiyla sogurma katsayisi ve yasak enerji araliginin sicaklikla degisimi incelendi.



Sekil 4.11. Sogurma ölçümlerinin yapildigi sistemin blok diyagrami



**Sekil 4.12.** CdSe ince filminin oda sicakligindaki sogurma spektrumu ve  $a^2(cm^2)$ 'nin enerjiye bagli degisimi



**Sekil 4.13.** ZnSe ince filminin oda sicakligindaki sogurma spektrumu ve  $a^2(cm^2)$ 'nin enerjiye bagli degisimi



Sekil 4.14. CdSe ince filminde farkli sicakliklarda a<sup>2</sup>(cm<sup>-2</sup>)'nin enerjiye bagli degisimi



Sekil 4.15. ZnSe ince filminde farkli sicakliklarda  $a^2(cm^2)$ 'nin enerjiye bagli degisimi



Sekil 4.16.  $Cd_{09}Zn_{01}Se$  ince filminde farkli sicakliklarda  $a^2(cm^{-2})$ 'nin enerjiye bagli degisimi



Sekil 4.17.  $Cd_{08}Zn_{02}Se$  ince filminde farkli sicakliklarda  $a^2(cm^{-2})$ 'nin enerjiye bagli degisimi



Sekil 4.18.  $Cd_{07}Zn_{03}Se$  ince filminde farkli sicakliklarda  $a^2(cm^{-2})$ 'nin enerjiye bagli degisimi



Sekil 4.19.  $Cd_{06}Zn_{04}Se$  ince filminde farkli sicakliklarda  $a^2(cm^{-2})$ 'nin enerjiye bagli degisimi



Sekil 4.20.  $Cd_{05}Zn_{05}Se$  ince filminde farkli sicakliklarda  $a^2(cm^{-2})$ 'nin enerjiye bagli degisimi



Sekil 4.21.  $Cd_{04}Zn_{06}Se$  ince filminde farkli sicakliklarda  $a^2(cm^{-2})$ 'nin enerjiye bagli degisimi



Sekil 4.22.  $Cd_{03}Zn_{07}Se$  ince filminde farkli sicakliklarda  $a^2(cm^{-2})$ 'nin enerjiye bagli degisimi



Sekil 4.23.  $Cd_{02}Zn_{08}Se$  ince filminde farkli sicakliklarda  $a^2(cm^{-2})$ 'nin enerjiye bagli degisimi



Sekil 4.24.  $Cd_{01}Zn_{09}Se$  ince filminde farkli sicakliklarda  $a^2(cm^{-2})$ 'nin enerjiye bagli degisimi



**Sekil 4.25.** CdSe, ZnSe ve farkli katki oranlarinda  $Cd_xZn_{1-x}Se$  ince filmlerinde oda sicakliginda  $a^2(cm^{-2})$ 'nin enerjiye bagli degisimi



**Sekil 4.26.** CdSe ince filminde farkli tavlama sicakliklarda  $a^2(cm^{-2})$ 'nin enerjiye bagli degisim



Sekil 4.27. Farkli kalinliktaki CdSe ince filminde a<sup>2</sup>(cm<sup>-2</sup>)'nin enerjiye bagli degisimi



Sekil 4.28. Oda sicakliginda CdSe ince filmlerin yasak enerji araliginin kalinlikla degisimi

### 4.4. CdSe, ZnSe ve Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se Yariiletken Ince Filmlerin Fotolüminesans Ölçüleri

Fotolüminesans (PL) ölçümleri için Shimadzu RF-5301 PC Spektroflorofotometre cihazi kullanılmistir. Kullanılan sistemin blok diyagrami Sekil 4.29'da verilmistir. Laser kaynagindan gelen fotonlar ayna yardimiyla mekanik isik kesiciye yansitilir. Gelen laser isininin UV dalgaboyunu geçiren ince kenarli bir mercekle odaklanmasi gerekmektedir. Isik kesiciden çikan isik, kesicinin dönme hizina bagli olarak belli frekanslarda ve kare dalga modülasyonunda olusarak yariiletken numunenin bulundugu vakumlu bir optik hazne olan kryostata gelir. Kryostatin içerisi meydana gelebilecek sicaklik farklarini engellemek için vakum pompasiyla vakum ortami saglanir. Kryostat sistemi sivi azotla beslenerek istenilen düsük sicaklik elde edilir. Buharlasmadan dolayi sürekli olarak sistemin azotla beslenemesi gerekmektedir.

Kryostat pencereleri UV bölgesindeki isinlarin geçebilecegi safir cami gibi nitelikli camlardan yapilir. Sistem, AD/DA çeviri karti ve uygun güç kaynagi kullanilarak spektrometredeki kirinma aginin açisal hiz kontrolünde bilgisayar kontrollü step motoru kullanilip 220-900nm arasindaki spektrum araligi bilgisayar ekranindan gözlenecek sekilde tasarlanmistir. Deneyin yapilisinda karanlik ortam saglanmis ve spektrometre ortam isigindan yalitilmistir. Spektrometreye optik filtreden süzülerek gelen fotolüminesans yayinimi spektrometre içindeki çukur ayna yardimiyla kirinma agina yansitilir. Kirinma aginda belli dalga boylarina ayrisan isinlar ise ikinci çukur aynaya yansitilir. Bu isinlar foto çogaltici tübe gelerek çogaltilirlar. Foto çogalticida çogaltilan isikla, kryostata gelmeden kesilen ve kare dalga modülasyonunda olusan isik PSD olarak bilinen faz dedektörüne gelir. Burada manuel olarak sistemin hassasiyeti ayarlanir ve veriler bilgisayarda degerlendirilir.



Sekil 4.29. Fotolüminesans deney düzenegi



Sekil 4.30. CdSe filminin fotolüminesans spektrumu



Sekil 4.31. ZnSe filminin fotolüminesans spektrumu



Sekil 4.32. Cd<sub>08</sub>Zn<sub>02</sub>Se filminin fotolüminesans spektrumu



Sekil 4.33. Cd<sub>05</sub>Zn<sub>05</sub>Se filminin fotolüminesans spektrumu



Sekil 4.34. Cd<sub>04</sub>Zn<sub>06</sub>Se filminin fotolüminesans spektrumu



Sekil 4.35. Cd<sub>01</sub>Zn<sub>09</sub>Se filminin fotolüminesans spektrumu

# 4.5. CdSe, ZnSe ve Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se Ince Filmlerin Elektriksel Ölçümleri

Büyütülen CdSe, ZnSe ve  $Cd_xZn_{1-x}Se$  ince filmlerin özdirencini ölçmek için iki nokta uç yöntemi kullanıldi. Büyütülen filmler ilk olarak, belli bölgelerindeki bakir kisimlari, hidroklorik asit (HCl) ve hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) karisimi kullanılarak baski devresi çikarılan bakir pertenaks üzerine yapistirildi. Sonra numune ve pertenaks üzerine Sekil 4.36'da gösterildigi gibi kontaklar yapilarak kapali devre sogutma sistemi içerisine yerlestirildi. Sistem 300K sicakligina getirildi ve 1 ve 2 numarali kontaklardan numuneye 100V sabit gerilim uygulanarak numune üzerinden geçen akim ölçüldü. Akim ölçme islemi 0,000001µA hassasiyetine sahip Keithley 487 pikoampermetre kullanılarak gerçeklestirildi. Ayni islem, 500K sicaklik degerine kadar, sicakligi 10K adimlarla arttirmak suretiyle tekrarlandi. Her bir sicaklik degisiminde sistemin dengeye gelmesi için birkaç dakika beklendi. Elde edilen ölçümlerden faydalanılarak büyütülen ince filmlerin özdirencinin sicakliga bagliligi incelendi.



Sekil 4.36. Iki problu yöntemle özdirenç ölçümü için kurulan düzenek



Sekil 4.37. CdSe ince filminin sicakliga bagli olarak özdirenç degisimleri



Sekil 4.38. ZnSe ince filminin sicakliga bagli olarak özdirenç degisimleri



Sekil 4.39. Cd<sub>03</sub>Zn<sub>07</sub>Se ince filminin sicakliga bagli olarak özdirenç degisimleri



Sekil 4.40. Cd<sub>05</sub>Zn<sub>05</sub>Se ince filminin sicakliga bagli olarak özdirenç degisimleri



Sekil 4.41. Cd<sub>07</sub>Zn<sub>03</sub>Se ince filminin sicakliga bagli olarak özdirenç degisimleri



Sekil 4.42. CdSe ince filminin sicakliga bagli akim degisimleri



Sekil 4.43. ZnSe ince filminin sicakliga bagli akim degisimleri

#### 4.4. CdSe, ZnSe ve Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se Yariiletken Ince Filmlerin X-Isini Kirinimi

X-isini kirinimi, kati ve toz örneklerin yapilarindaki çesitli kristal formlar veya fazlar hakkinda bilgi veren analitik bir tekniktir. CdSe, ZnSe ve  $Cd_xZn_{1-x}Se$  ince filmlerinin x-isini kirinim analizi Rigaku D/Max-IIIC difraktometresi ile yapildi. Ölçümler esnasinda difraktometredeki bakir hedefe 35 kV'luk gerilim ve 30 mA'lik akim uygulanarak elde edilen CuK<sub>a</sub> x-isinlari kullanildi. Ölçümler oda sicakliginda, 20 ile 60 derece arasinda 0,02 derece adimlarla ölçülmüstür. Farkli tur sayilarinda büyütülmüs CdSe ince filmlerinin x-isini kirinim analizleri Sekil 4.44'de gösterilmistir.



Sekil 4.44. Farkli turlarda büyütülen CdSe ince filmlerinin x-isini kirinim verileri



Sekil 4.45.  $Cd_xZn_{1-x}Se$  ince filmlerinin x-isini kirinim verileri



Sekil 4.46. ZnSe ince filminin x-isini kirinim verileri

#### 5. TARTISMA ve SONUÇ

Bu çalismada teknolojide bir çok alanda kullanilabilen CdSe, ZnSe yariiletken ince filmleri ile bunlarin karisimlari olan  $Cd_xZn_{1-x}Se$  yariiletken ince filmleri, bir yüzeyi bant kaplanmis, yaklasik boyutlari 1cmx1cm olan cam taban malzemeler üzerine oda sicakliginda SILAR teknigi ile Çizelge 3.1-3.'de verilen parametreler kullanilarak büyütülmüstür. CdSe ince filmi için, SILAR döngüsünü 20, 25, 30 ve 35 kez ayri ayri tekrarlayarak farkli kalinlikta CdSe yariiletken ince filmler elde edilmistir. Çizelge 3.2'de film kalinliklari SILAR döngüsüne bagli olarak verilmistir. SILAR döngüsünün artmasiyla buna paralel olarak film kalinliginin arttigi gözlenmistir ve Valkonen *et al.* (1997), Kale *et al.* (2004), Pathtan *et al.* (2004) ve Laukaitis *et al.* (2000) tarafından bulunan sonuçlar ile uyusmaktadir.

SILAR Döngü Sayisi	Kalinlik (nm)
20	$510 \pm 18$
25	$650 \pm 22$
30	$812 \pm 25$
35	$940 \pm 23$

Çizelge 5.1. CdSe ince filmlerinin kalinlik degerleri

Bunun disinda, SILAR döngü sayisi ayni olan fakat farkli karisim oranindaki  $Cd_xZn_{1-x}$ Se yariiletken filmlerinin kalinlik ölçümleri yapilmis ve kalinligin, karisim oranina bagli olarak belirgin bir sekilde degismedigi tespit edilmistir.

Büyütülen CdSe, ZnSe ile bunlarin karisimlari olan  $Cd_xZn_{1-x}Se$  yariiletken ince filmlerinin, yüzey morfolojisi SEM teknigi ile incelenmistir. Bu filmlerin 5000 ve 10000 büyütme oranında SEM görüntüleri Sekil 4.1-10'da verilmistir.

Sekil 4.1-2'de CdSe ince filminin 5 000 ve 10 000 kez büyütülmüs Taramali Elektron Mikroskobu görüntüleri verilmistir. Bu yüzey görüntülerinden yüzeyde bosluklarin oldugu gözlenmektedir. Bu da yüzeyin homojen olmayan bir dagilima sahip oldugunu göstermektedir. Ayrica tanelerin birlesmesiyle yiginlarin olustugu da görülmektedir. Tane büyüklüklerinin yüzeyde dagilimi homojen olmamasindan dolayi, ortalama nanometre mertebesinde bir büyüklüge sahip oldugu söylenebilir. Sekil 4.3-4'de Cd<sub>07</sub>Zn<sub>03</sub>Se ince filminde homojen dagilima sahip olan bölgeler gözlenmektedir. Yüzeyin homojen ve filmin daha iyi olusmasindan dolayi, bosluk ve yiginlarin nispeten azaldigi görülmektedir. Tane büyüklerinin düzensiz yapili ve ortalama olarak 0,4  $\mu$ m oldugu söylenebilir. Sekil 4.7-8'de Cd<sub>03</sub>Zn<sub>07</sub>Se ince filminde, Cd<sub>07</sub>Zn<sub>03</sub>Se filmine göre tane büyüklüklerinin (0,25  $\mu$ m) küçüldügü gözlenmektedir. Taban malzeme üzerinde olusan filmin daha homojen ve düzgün bir yapiya sahip oldugu görülmektedir. Sekil 4-9-10'da ZnSe filminin taban malzeme üzerinde oldukça homojen bir dagilima sahip oldugu söylenebilir. Yüzey bosluklardan tamamen arinmis durumdadir. Tane büyüklügü de ortalama 0,15  $\mu$ m bulunmustur.

Sogurma ölçümleri yardimiyla CdSe, ZnSe ile bunlarin karisimlari olan  $Cd_xZn_{1-x}Se$  ince filmlerinin, sogurma katsayisi ve yasak enerji araliginin sicaklikla degisimleri incelenmistir. Sogurma ölçümlerinden, a<sup>2</sup>-h? grafikleri çizilerek bu grafiklerin lineer kismi için çizilen dogrunun enerji eksenini kestigi noktadan yararlanılarak her sicaklikta, filmlerin yasak enerji araligi degerleri belirlenmistir (Sekil 4.14-25). Bulunan yasak enerji araligi degerleri degisik sicakliklar için çizelge 5.2'de verilmistir. Bu degerlere bakildiginda artan sicaklikla birlikte CdSe ve ZnSe ince filmlerinin yasak enerji araligi degerleri azalmaktadir. Artan sicaklikla örgü titresimlerinin artmasi, dolayisiyla kristal örgüsünün genislemesi, yasak enerji araliginda bir daralmaya sebep olmaktadir. Bulunan bu degerler CdSe ince filminde 1,885 eV'tan 1,948 eV'a, ZnSe ince filminde ise 2,695 eV'tan 2,760 eV'a kadar bir degisme göstermektedir. Bu degerler CdSe için, Pahtan *et al.* (2002) 1,7-2,0 eV, Pejova *et al.* (2003) 1,85-1,9 eV, Padiyan *et al.* (2002) 1,6-1,98 eV, Kale *et al.* (2004) 1,7-2 eV degerleri ile uyusmaktadir. ZnSe ince filmi için, Venkata Subbaiah *et al.* (2005) 2,57-2,61 eV, Kale and Lokhande (2004) 1,8eV, Murali *et al.* (2005) 2,7 eV, Venkatachalam *et al.* (2005) 2,6-2,72 eV degerleri ile uyusmaktadir.

	Yasak Enerji Araligi (eV)		
Numune Sicakligi(K)	CdSe	ZnSe	
010	1,948	2,760	
100	1,944	2,748	
200	1,914	2,728	
300	1,885	2,695	

Çizelge 5.2. CdSe ve ZnSe ince filmlerinin sicaklik ile yasak enerji araliginin degisimi

Farkli kalinlikta CdSe yariiletken ince filmlerinin oda sicakligindaki (300K) sogurma spektrumu ve a<sup>2</sup>'nin enerjiye bagli degisimi incelenmis (Sekil 4.27), bu grafikten, artan film kalinligina bagli olarak, filmlerin yasak enerji araliginin daraldigi gözlemlenmistir. Bulunan yasak enerji araligi degerleri Çizelge 5.3'de verilmistir. Bu azalmanin sebebi, söyle açiklanabilir. Büyüme islemi boyunca filmlerde bir takim yapisal kusurlar olusabilir ve olusan bu yapisal kusurlar, yasak bölgede iletkenlik bandi kenarinda izinli durumlarin (allowed states) olusmasina neden olabilir. Kalinligin artmasi bu izinli durumlar ile iletkenlik bandi arasindaki meydana gelen etkilesme sonucunda yasak enerji araligi degerinin azalmasina neden olabilir.

Çizelge 5.3.	CdSe	yariiletken	ince	filmlerinin	yasak	enerji	araliginin	oda	sicakliginda
kalinlikla deg	gisimi								

Kalinlik	Yasak Enerji Araligi (eV)
510nm	1,93
650nm	1,91
812nm	1,88
940nm	1,86

Farkli katkilama oranlarinda  $Cd_xZn_{1-x}Se$  yariiletken ince filmlerinin, yasak enerji araliginin farkli sicakliklardaki degisimleri incelenmis (Sekil 4.16-25), bu grafiklerden, artan Zn katkisiyla yasak enerji araliginin genisledigi görülmüstür (Chao *et al.* 1999). Bulunan sonuçlar Çizelge 5.4'de verilmistir.

Film	Yasak Enerji Araligi		
	(eV)		
CdSe	1,88		
Cd <sub>09</sub> Zn <sub>01</sub> Se	1,91		
Cd <sub>08</sub> Zn <sub>02</sub> Se	1,92		
Cd <sub>07</sub> Zn <sub>03</sub> Se	1,93		
Cd <sub>06</sub> Zn <sub>04</sub> Se	1,94		
Cd <sub>05</sub> Zn <sub>05</sub> Se	1,96		
Cd <sub>04</sub> Zn <sub>06</sub> Se	1,97		
Cd <sub>03</sub> Zn <sub>07</sub> Se	2,20		
Cd <sub>02</sub> Zn <sub>08</sub> Se	2,48		
Cd <sub>01</sub> Zn <sub>09</sub> Se	2,60		
ZnSe	2,68		

**Çizelge 5.4.**  $Cd_xZn_{1-x}Se$  yariiletken ince filmlerinin oda sicakligindaki yasak enerji araliklari

Oda sicakliginda,  $0,812 \ \mu m$  kalinliktaki CdSe yariiletken ince filminin tavlanmamis ve 100, 200 ve 300 <sup>0</sup>C'de tavlanmis halinin a<sup>2</sup>'nin enerjiye bagli degisimi incelenmis (Sekil 4.26), bu grafikten, tavlama sicakligi arttikça, filmlerin yasak enerji araliginin daraldigi görülmüstür. Tavlama sicakligi arttiginda, CdSe filminin kristal boyutunun artmasi sonucu band genisligi azalir. Bu yüzden, tavlanan filmler optik spektrumda kirmizi bölgeye dogru kayarlar (Kale and Lokhande 2004a).

Sekil 4.30 CdSe yariiletken ince filminin oda sicakliginda alinan PL (fotolüminesans) spektrumunu göstermektedir. 1,838 eV ta bulunan pik CdSe filminin yasak enerji

araligina karsilik gelmektedir. 1,764 eV ta yerlesmis olan pikse CdSe ince filminin donor-akseptör çifti rekombinasyonuna atif edilmektedir ve pikin yayvan yapiya sahip olmasi, donor-akseptör çifti rekombinasyonu oldugunun kaniti Ramaiah *et al.* (2001) tarafindan desteklenmektedir.

Sekil 4.31'de ZnSe ince filminin PL spektrumunda 2,640 eV'ta gözlenen emisyon yari pik genisligi (~130meV) dar olmasindan dolayi eksitonik emisyona karsilik gelmektedir. Bir çok II-VI malzemede, kirlilik konsantrasyonu arttikça yayvan bir emisyon piki, eksitonik emisyon piki ile kiyaslanabilir. Bu emisyon piki kendiliginden aktif olmus bant (self-activated band) olarak adlandirilir ve donor-akseptör çifti geçisine atfedilir Martinez-Canton *et al.* (2005). Bu anlamda ZnSe yariiletken ince filminde 2,284 eV enerjide oldukça yayvan bir karakteristikte gözlenen pikin donor-derin bir akseptör arasindaki geçisten kaynaklandigi söylenebilir.

CdSe yariiletken ince filmine Zn katkilandiginda olusan  $Cd_xZn_{1-x}Se$  yariiletken ince film sisteminin PL spektrumunda genel olarak iki geçis gözlenmektedir. Bu geçislerde daha düsük enerji bölgesinde olan pikin Zn katkisindan kaynaklandigi ve bir donorakseptör geçisine karsilik geldigi düsünülmektedir. CdSe ince filminde 1,764 eV enerjide gözlenen ve donor-akseptör çifti rekombinasyonu geçisinin, Zn katkisindan kaynaklanan geçisle birleserek yayvan bir pik olusturmustur. Zn miktari artikça bu pikin merkezi 1,764 eV enerjiden  $Cd_{05}Zn_{05}Se$  filminde 1,857 eV'a kadar artmistir. Tüm  $Cd_xZn_{1-x}Se$  yariiletken filmlerinde yüksek enerji bölgesinde gözlenen (1,97 eV) pikin daha dar bir yapiya sahip olmasindan dolayi eksitonik bir geçisten kaynaklandigini öne sürmekteyiz.

Sekil 4.37-41'de sirasiyla CdSe, ZnSe ve bunlarin karisimlari olan  $Cd_xZn_{1-x}Se$  yariiletken filmlerinin sicakliga bagli olarak özdirenç degisimleri gösterilmistir. Her bir grafik için yüksek ve düsük sicaklik bölgelerinde aktivasyon enerjileri hesaplanmis, genel olarak yüksek sicaklik bölgesindeki aktivasyon enerjisinin düsük sicaklik bölgesine göre daha büyük degerler aldigi belirlenmistir. Elde edilen aktivasyon enerjisi degerleri Çizelge 5.5'de verilmistir. Grafiklerden, yariiletken karaktere uygun

olarak, özdirencin artan sicaklikla beraber azaldigi görülmüstür. Ayrica özdirencin sicaklikla degisimi lineer degildir. Bu durum iki farkli nedene dayandirilabilir. SEM fotograflarindan da görülecegi gibi filmlerin sürekli olmayan kümelerden meydana gelmis olmasi bu lineer olmayan davranisin nedenlerinden bir tanesidir (Pathan *et al.* 2005). Bunun disinda grafiklerde mevcut olan plato bölgesinin akseptör tipi tuzaklarin iyonlasmasindan kaynaklandigi düsünülebilir. Artan sicakligin etkisiyle ilk olarak iyonlasan donor tipi tuzaklar iletkenlik bandindaki elektron sayisinin ve dolayisiyla iletkenligin atmasina neden olur (düsük sicaklik bölgesi). Sicaklik daha da arttirildiginda iyonlasan akseptör tipi tuzaklara valans bandindan elektronlarin geçmesi belli bir aralikta sicakligin artmasina ragmen iletkenligin artmamasina dolayisiyla bir plato bölgesinin olusmasina neden olur. Sicaklik daha da yüksek degerlere çikarildiginda artik tuzak seviyelerinin tamami iyonlasmistir ve elektron geçisi sadece valans bandindan iletkenlik bandina olur. Bu durumda da iletkenlik bandindaki elektron sayisi artar ve bu artis iletkenligin artmasina sebep olur (yüksek sicaklik bölgesi).

	Aktivasyon Enerjisi (eV)			
Film	Yüksek sicaklik bölgesi (400-500 K)	Düsük sicaklik bölgesi (300-400 K)		
CdSe	0,39	0,29		
ZnSe	0,49	0,284		
Cd <sub>03</sub> Zn <sub>07</sub> Se	0,45	0,088		
Cd <sub>05</sub> Zn <sub>05</sub> Se	0,46	0,56		
Cd <sub>07</sub> Zn <sub>03</sub> Se	0,43	0,48		

**Çizelge 5.5.** ZnSe ve bunlarin karisimlari olan  $Cd_xZn_{1-x}Se$  ince filmlerinin yüksek ve düsük sicaklik bölgelerindeki aktivasyon enerjileri

Sekil 4.42-43'de CdSe ve ZnSe ince filmlerinin tavlanmamis ve 500K'de tavlanmis, hallerinin akim-sicaklik grafikleri verilmistir. Grafiklerden tavlama sonucu akimda artis tespit edilmis bu da tavlama sonucu özdirencin düstügünü göstermektedir. CdSe ince
filminin tavlama sonucunda kristal boyutu arttigindan özdirenç degeri azalmaktadir (Kale and Lokhande 2004a).

Sekil 4.44'te verilen 15, 20 ve 30 döngü sayisi için büyütülen CdSe ince filmlerinin benzer yapisal özellik gösterdikleri gözlenmektedir. Cizelge 5.6'de elde edilen piklerin 2? açılari ve yari pik yüksekliklerinin genisligi verilmistir. Her üç filminde polikristal yapiya sahip oldugu ve (002) tercihli yönelimine sahip oldugu söylenebilir. Padiyan et al. 2002 yaptiklari çalismada, (002) pikinin  $25,5^{0}$  civarinda gözlemisler ve farkli taban sicakliklarinda bu pikin açi degerlerinde kayma gözlemislerdir. Kale and Lokhande 2000'de benzer olarak (002) pikini 25,4<sup>0</sup>'de gözlemislerdir. Calismamizda gözlenen (002) piki farkli döngü sayilari için yansima açisinda farkliliklar gözlenmektedir. Bu farkin döngü sayisinin degismesinden ve dolayisiyla kalinliginin artmasiyla olusan yapisal degisiklikten kaynaklandigi söylenebilir. CdSe ince filmlerinde (002) pikinin yaninda (110) ve (112) pikleri de baskin bir sekilde gözlenmektedir. (110) ve (112) pikleri için gözlemlenen açi degerleri literatürle uyum göstermektedir(Swaminathan and Murali 2000; Padiyan et al. 2002). 15 döngü sonucunda büyütülen filmde, (112) kristal yönelimi belirgin bir sekilde gözlenememektedir ve döngü sayisi arttikça bu pik belirginlesmektedir. CdSe hem kübik yapida hem de wurtzite kristal yapisinda büyümektedir. Atomik konfigürasyondaki degisim bu kristal yapilar arasında geçise sebep olabilmektedir. Tavlama ve büyük alanli büyütme islemleri kübik yapidan wurtzite kristal yapisina geçis ile sonuçlanir (Kale and Lokhande 2004b) ve büyütülen CdSe filmleri bu bilgiler isiginda wurtzite kristal yapida büyümüstür.

Kirinim Pikleri	15 tur	20 tur	30 tur
(002) Açi ?	25,74	25,54	25,87
(110) Açi ?	42,32	42,26	42,68
(112) Açi ?	-	49,98	50,1
Yari Yükseklik Pik Genisligi (002) piki için (derece)	1,8905	2,222	2,410
Kristal Büyüklügü (Å)	2,56	2,17	2,01

**Çizelge 5.6.** CdSe polikristal filmleri için elde edilen piklerin 2? açi degerleri ve baskin pik için yari yükseklik pik genisligi

Ince filmlerin kristal büyüklükleri asagida verilen Scherrer formülü kullanilarak hesaplanabilmektedir.

$$D?\frac{K?}{2\cos?}\tag{5.1}$$

Burada *D*, kristal büyüklügü; ?, kullanilan x-isini kaynaginin dalga boyu; ?, siddetin yari yüksekliginin açisal genisligini; ?, Bragg kirinim açisi ve *K*, CdSe ile ilgili bir sabittir ve sabitin degeri 0,9'dur (Kale and Lokhande 2004). Kristal büyüklükleri dogrudan kristalin kalitesi hakkinda bilgi verir ve XRD ile elde edilen kirinim pikinin yari yükseklik pik genisligi ile ters orantilidir. Kirinim pikinin oldukça dar olmasi kristal büyüklügünün büyük olmasini saglayacaktir ve bu durumda kristalin kaliteli bir yapiya sahip oldugunu gösterecektir. Scherrer formülü yardimiyla hesaplanan kristal büyüklükleri Çizelge 5.6'da verilmistir ve döngü sayisi arttikça kristal büyüklügü azalmaktadir. Kristal büyüklüklerinin oldukça küçük oldugu gözükmektedir ve bu sonuç filmlerin tüm yüzeye homojen olarak yayilmasini negatif yönde etkilemektedir (Kale and Lokhande 2005a; Hammond 2001).

Sekil 4.45'de CdSe ve  $Cd_xZn_{1-x}Se$  yariiletken ince filmlerinin x-isini kirinim verileri gösterilmektedir. Bu ince filmlerde, genel olarak CdSe (002), (110) ve (112)

düzlemlerinin baskin oldugu söylenebilir. Bununla birlikte Zn katkilanmasiyla ZnSe filmine ait (111) piki CdSe piki ile birlesmis sekilde gözükmektedir (Subbaiah *et al.* 2005). Bunun yanında birçok küçük siddete sahip pik Zn katki miktari arttikça ortaya çıkmakta ve büyük bir ihtimalle filmin ZnSe filmine yapısal olarak dönüsme egilimi göstermektedir.

Sekil 4.46 ZnSe filminin x-isini kirinim verilerini göstermektedir. ZnSe filmi büyütme metotlarından bagimsiz olarak genellikle (111) dogrultusunda büyümektedir (Jeyakumar *et al.* 1999; Venkatachalam *et al.* 2005). Elde ettigimiz ZnSe filmi de literatüre uygun bir sekilde (111) tercihli yönelime sahiptir. Bunun yanında tanımladigimiz (220), (311) pikleri disinda ki piklerde ZnSe filminin polikristal yapısını göstermektedir.

SEM görüntülerinden, CdSe'den ZnSe'e gidildikçe yapida düzensizliklerin azaldığı, filmin tüm yüzeye homojen bir sekilde büyüdügü tespit edilmistir. XRD ölçümleri neticesinde CdSe (002), ZnSe (111) tercihli yönelimleri disinda gözlenen pikler, filmlerin polikristal yapisini göstermektedir. Sogurma ölçümleri neticesinde, artan sicaklikla, kalinlikla yasak enerji araliginin daraldığı tespit edilmistir. Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se filmlerinde Zn katkisi arttikça yasak enerji araligini arttigi tespit edilmistir. PL ölçümleri neticesinde bulunan yasak enerji araliklari ile sogurma ölçümleri neticesinde bulunanlar birbirlerini desteklemektedir. Özdirenç ölçümleri neticesinde sicaklikla özdirencin azaldığı tespit edilmis bu da bize büyütülen filmlerin yariiletken özellige sahip oldugunu göstermektedir.

Elde edilen veriler isiginda, yariiletken ince filmler yüksek kalitede, homojen ve daha ucuz olarak SILAR teknigi ile büyütülmüs olup, bu sonuçlar literatürle de uyum içerisindedir. Bu çalismainin devaminda büyütme sistemi bilgisayar kontrollü hale getirilerek filmler bu sistemle üretilmeye çalisilacaktir.

## KAYNAKLAR

- Akira, O., Noriyoshi, S., Sakae, Z., 1988. Nitrogen doped p-type ZnSe layer grown by metalorganic vapor phase epitaxy. Appl. Phys. vol. 27, 909-912.
- Alfano, R.R., Wang, Q.Z., Jimbo, T., Ho, P.P., Bhargava, R.N., Fitzpatrick, B.J., 1987. Induced spectral broadening about a second harmonic generated by an intense primary ultrashort laser pulse in ZnSe crystals. Physical Review A Volume 35, Issue 1, Pages 459-462.
- Allakhverdiev, K.R., Mammadov, T.G., Suleymanov, R.A., Gasanov, N.Z., 1985. Deformation effects in electronic spectra of the layered semiconductors TlGaS<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub> and TlInS<sub>2</sub>. Journal of Phys. 15, 1291-1298.
- Antohe, S., Ion, L., Ruxandra, V., 2001. Electrical properties of electron irradiated thin polycrystalline CdSe layers. Journal of Appl. Phys. Vol. 90, number 12.
- Astam, A., 2006. InSe ince filmlerin silar yöntemiyle büyütülmesi ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Ensititüsü, Erzurum.
- Bedir, M., Öztas, M., Bakkaloglu, Ö.F., Ormanci, R., 2005. Ivestigations on structural, optical and electrical parameters of spray deposited ZnSe thin films with different substrate temperature. Eur. Phys. J. B 45, 465-471.
- Blakemore, J.S., 1989. Solid State Physics 2 edition, Cambridge University, United Kingdom.
- Borkovska, L., Beyer, R., Gudymenko, O., Kladko, V., Korsunska, N., Kryshtab, T., Sadofyev, Yu., Venger Ye., Weber J., 2005. Study of strain relaxation in CdSe/ZnSe nanostructures. Journal of Crystal Growth 275, pages 2281-2287.
- Bouroushian, M., Kosanovic, T., Spyrellis, N., 2005. Oriented [111] ZnSe elektrodeposits grown on polycrystalline CdSe substrates. Journal of Crystal Growth 277, 335-344.
- Chao, L.L., Cargil, G.S., Snoeks, E., Marshall T, Petruzzello, J., Pashley, M., 1999. Diffusion lengths of excited carriers in  $Cd_xZn_{1-x}Se$  quantum wells. Appl. Phys. Lett. 74, 741.
- Chaparro, A.M., Martinez, M.A., Guillen, C., Bayon, R., Gutierrez, M.T., Herrero, J., 2000. SnO<sub>2</sub> substrate effects on the morphology and composition of chemical bath deposited ZnSe thin films. Thin Solid Films 177-182.
- Chaparro, A.M., Gutierrez, M.T., Herrero, J., 2001. Quartz-crystal microbalance study of the growth of Zn(Se, O) thin films in a chemical bath. A sequential electroless-chemical proses. Electrochimica Acta 47, 977-986.
- Chopra, K.L., 1983. Thin film solar cells. Springer; 1 edition, 624 p, New York, USA.
- Dridi, Z., Bouhafs, B., Ruterana, P., 2002. Pressure dependence of energy band gaps for Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N and In<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N. New Journal of Physics 94.1-94.15.
- Ennaoui, A., Siebentritt, S., Lux-Steiner, M.C., Riedl, W., Karg, F., 2001. Highefficiency Cd-free CIGSS thin-film solar cells with solution grown zinc compound buffer layers. Solar Energy Materials & Solar Cells 67, 31-40.
- Erdogan, Z., 1991. Yariiletken ZnSe ince filmlerin optik ve iletkenlik özellikleri. Istanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Istanbul.
- Erel, S., 1996. He-Cd laser kaynagi kullanarak II-IV bilesenlerinden bulk ve koloidal haldeki bazi yariiletken malzemelerin farkli sicakliklardaki fotolüminesans

yayiniminin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya.

- Gezci, S., 1992. Katihal Fizigi, ITÜ Yayinlari.
- Hammond, C., 2001. The basic of crystallograpy and diffraction. Oxford University Press, 117 p, England.
- Jeyakumar, R., Lakshmikumar, S.T., Rastogi, A.C., 1999. Parametric investigation for the optimization of ZnSe film formation by low-pressure Se vapour selenization process. Vacuum, volume 55, Issue 1, Pages 71-78.
- Kale, S.S., and Lokhande, C.D., 2000. Thickness-dependent properties of chemically deposited CdSe thin films. Materials Chemistry and Physics, Volume 62, Issue 2, Pages 103-108.
- Kale, R.B., and Lokhande, C.D., 2004a. Influnce of air annealing on the structural, optical and electrical properties of chemically deposited CdSe nano-crystallites. Applied Surface Science, 223, 343-351.
- Kale, R.B., and Lokhande, C.D., 2004b. Room temperature deposition of ZnSe thin films by successive ionic layer adsorption and reaction(SILAR) method. Mater. Res. Bull., 39, 1829-1839.
- Kale, R.B., Sartale, S.D., Chougule, B.K., Lokhande, C.D., 2004. Growth and characterization of nanocrystalline CdSe thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction method. Semicond. Sci. Tech. 19, 980-986.
- Kale, R.B., and Lokhande, C.D., 2005a. Systematic study on structural phase behavior of CdSe thin films. J. Phys. Chem, B, 109, 20288-20294.
- Kale, R.B., and Lokhande, C.D., 2005b. Influence of air annealing on the structural, morphological, optical and electrical properties of chemically deposited ZnSe thin films. Applied Surfice Science 252, 929-938.
- Kale, R.B., Lokhande, C.D., Mane, R.S., Han S., 2006. Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Se wide range composite thin films for solar cell buffer layer application. Applied Surface Science (article in press).
- Kanniainen, T., Lindroos, S., Prahaska, T., Friedbacher, G., Leskela, M., Grosserbauer, M., and Niinistö, L., 1995. Growth of ZnS thin films with Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method as studied by atomic force microscopy, J.Mater. Chem., 5, 985.
- Kanniainen, T., 2001. Studies of Zinc and Lead Chalcogenide Thin Films Grown by SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Techniqu; Helsinki.
- Kim, T.W., Yoo, K.H., Kim, G.H., Lee, S., Furdyna, J.K., Dobrowolska, M., 2005. Transition behavior from uncoupled to coupled multiple stacked CdSe/ZnSe self-assembled quantum-dot arrays. Solid State Communication, 133, 191-195.
- Laukaitis. G., Lindroos, S., Tamulevicius, S., Leskela, M., Rackaitis, M., 2000. Stress and morphological development of CdS and ZnS thin films during the SILAR growth on (1 0 0)GaAs. Appl. Surf. Sci., 161, 396-405.
- Li, J.J., Wang, Y.A., Guo, W., Keay, J.C., Mishima, T.D., Johnson, M.B., Peng, X, 2003. Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction. J. Am. Chem Soc. 125(41):12567-75.
- Lindroos, S., Kanniainen, T., Leskeliia, M., Rauhala, E., 1995. Deposition of manganese-doped zinc sulfide thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. Thin Solid Films 263, 79-84.

- Lindroos, S., Kanniainen, T., Leskeliia, M., 1997. Growth of zinc sulfide thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction(SILAR) method on polyester substrates. Materials Research Bulletin. Vol. 32, No. 12, pp. 1631-1636.
- Lindroos, S., Arnold, A., Leskeliia, M., 2000. Growth of CuS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction method. Applied Surface Science 158, 78-80.
- Lokhande, C.D., Pahtan, H.M., Sankapal, B.R., Desai, J.D., 2002. Preparation and characterization of nanocrystalline CdSe thin films deposited by SILAR method. Materials Chemistry and Physics 78, 11-14.
- Mane, R.S., Sankapal, B.R., Lokhande, C.D., 1999. Photoelectrochemical cells based on chemically deposited nanocrystalline B½S<sub>3</sub> thin films. Materials Chemistry and Physics 60, 196-203.
- Martínez-Cantón, A.E., García-Rocha, M., Hernández-Calderón, I., Ortega-Martínez, R., 2005. Thermal quenching of the self-activated band of ZnSe:Cl thin films grown by molecular beam epitaxy. Microelectronics Journal, Volume 36, Issues 3-6, Pages 527-530.
- Morkoç, H., Strite, S., Gao, G.B., Lin, M. E., Sverdlov, B., and Burns, M., 1994. Large-band-gap SiC, III-V nitride and II-VI ZnSe-based semiconductor device Technologies. Journal of Applied Physics, 76(3):1363-1398.
- Murali, K.R., Austine, A., Trivedi, D.C., 2005. Properties of ZnSe films brush plated on high temperature substrates. Materials Letters 59 2621 2624.
- Nicolau, Y.F., 1985. Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process. Applied Surface Science, Volumes 22-23, Part 2, May 1985, Pages 1061-1074.
- Nicolau, Y.F., and 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 growht, volume 92, Issues 1-2.
- Padiyan, D.P., Marikani, A., Murali, K.R., 2002. Influence of thickness and substrate temperature on electrical and photoelectrical properties of vacuum-deposited CdSe thin films. Materials Chemistry and Physics, 78 51–58.
- Pathan, H.M., Sankapal, B.R., Desai, J.D., Lokhande, C.D., 2003. Preparation and characterization of nanocrystalline CdSe thin films deposited by SILAR method. Materials Chemistry and Physics 78 11–14.
- Pathan, H.M., and Lokhande, C.D., 2004. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. Bull. Mater. Sci., Vol. 27, No. 2, pp. 85–111.
- Pathan, H.M., Kulkarni, S.S., Mane, R.S., Lokande C.D., 2005. Preparation and characterization of indium selenide thin films from a chemical route. Materials Chemistry and Physics, 93, 16-20.
- Pawar, S.M., Mohalkor, A.V., Rajpure, K.Y., Bhosale, C.H., 2006. Electrosynthesis and characterization of CdSe thin films: Optimization of preparative parameters by photoelectrochemical technique. Journal of Physics and Chemistry of Solids 67, 2386-2391.
- Pejova, B., Tanusevski, A., Grozdanov, I., 2003. Investigation of photoelectrical properties and relaxation dynamics in photoexcited CdSe nanocrystals in thin films. Journal of Solid State Chemistry 174, 276–284.

- Perna, G., Capozzi, V., Ambrico, M., Augelli, V., Ligonzo, T., Minafra, A., Schiavulli, L., Pallara, M., 2004. Structural and optical characterization of Zn doped CdSe films. Applied Surface Science, 233, 366-372.
- Ramaiah, K.S., Su, Y.K., Chang, S.J., Juang, F.S., Ohdaira, K., Shiraki, Y., Liu, H.P., Chen, I.G., Bhatnagar, A.K., 2001. Characterization of Cu doped CdSe thin films grown by vacuum evaporation. Journal of Crystal Growth, Volume 224, Issues 1-2, pages 74-82.
- Rusu, G.I., Popa, M.E., Rusu, G.G., Salaoru, I., 2003. On the electronic transport properties of polycrystalline ZnSe films. Applied Surface Science 218, 222-230.
- Schreder, B., Kümmel, T., Bacher, G., Forchel, A., Landwehr, G., Materny, A., Kiefer W., 2000. Resonance Raman Spectroscopy and Excitation Profile of Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se/ZnSe Quantum Wires. Journal of crystal growht, pages 792-796.
- Seeger, K., 1982. Semiconductor Physics, 2.edition Berlin.
- Semenova, G.N., Venger, Ye.F., Valakh, M.Ya., Sadofyev, Yu.G., Korsunka, N.O., Strelchuk, V.V., Borkovska, L.V., Papusha, V.P., Vuychik, M.V., 2002. Optical investigations of the influnce of point defects on quantum dots in CdSe/ZnSe heterostructures. J. Phys. Condens. Matter 14, 13375-13380.
- Singh, J., 1993. Electronic Structure and Properties of Solids, McGraw-Hill.
- Stradling, R.A., and Klipstein, P.C., 1990. Growth and characterization of semiconductors. IOP Puplishing Ltd.
- Swaminathan, V., Murali, K.R., 2000. Characteristics of CdSe films electrodeposited with microprocessor based pulse plating unit. Thin Solid Films, Volume 359, Issue 1, pages 113-117.
- Valkonen, M.P., Lindroos, S., Kanniainen, T., Leskelä, M., Tapper, U., Kauppinen, E., 1997. Thin multilayer CdS/ZnS films grown by SILAR technique. Applied Surface Science, Volume 120, Issues 1-2, pages 58-64.
- Valkonen, M.P., Kanniainen, T., Lindroos, S., Leskela, M., Rauhala, E., 1997. Growth of ZnS, CdS and multilayer ZnS /CdS thin films by SILAR techenique. Appl. Surf. Sci., 115, 386-392.
- Velumani, S., Mathew, X., Sebastian, P.J., Narayandass, S.K., Mangalaraj, D., 2003. Structural and optical properties of hot wall deposited CdSe thin films. Solar Energy Materials & Solar Cells 76, 347-358.
- Venger, E.F., Korsunska, N.O., Semenova, G.N., Klad'ko, V.P., Mazin, M.O., Borkovska, L.V., Kushnirenko, V.I., Sadofyev, Yu.G., Kryshtab, T.G., Vidal, M.A., Vargas I.P., 2004. Effect of structural imperfections on luminescence of ZnCdSe/ZnSe quantum wells. Journal of Alloys and Compounds, 371, pages 202-205.
- Venkatachalam, S., Mangalaraj, D., Narayandass, Sa.K., Kim, K.,Yi, J., 2005. Structure, optical and electrical properties of ZnSe thin films. Physica B: Condensed Matter, Volume 358, Issues 1-4, pages 27-35.
- Venkata Subbaiah, Y.P., Prathap, P., Devika, M., Ramakrishna Reddy, K.T., 2005. Close-spaced evaporated ZnSe films: Preparation and characterization. Physica B: Condensed Matter, Volume 365, Issues 1-4, pages 240-246.
- Ves, S., 1989. Effects of hydrostatic pressure on the fundamental absorption edge of TlGaSe<sub>2</sub>. Physical Review B, volume 40, number 11.

## **ÖZGEÇMIS**

1972 yilinda Artvin-Savsat'da dogdu. Ilk orta ve lise ögrenimini Rize-Findikli'da tamamladi. 1990 yilinda Karadeniz Teknik Üniversitesi Elektrik-Elektronik Mühendisligi bölümünü kazandi ve ayni bölümden 1994 yilinda mezun oldu. 1995 yilinda Erzincan Üniversitesi Meslek Yüksekokulu'nda Ögretim Görevlisi olarak çalismaya basladi. Yüksek lisansini K.T.Ü. Elektrik-Elektronik bölümünde 2001 yilinda tamamladi. 2001 yilinda Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde doktoraya basladi. Evli ve üç çocuk babasidir.