

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN BORİK ASİT
KATKILI CdS FİLMLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhammed Tarık DURMUŞ

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

ŞUBAT 2014

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN BORİK ASİT
KATKILI CdS FİMLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Muhammed Tarık DURMUŞ
115107005**

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ**

Şubat 2014

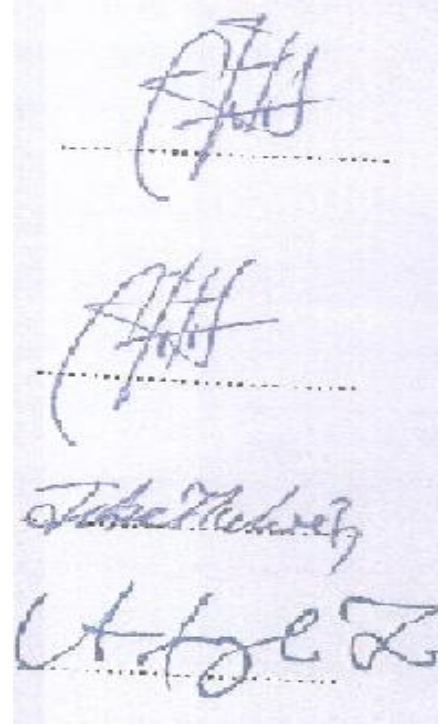
YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 115107005 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Muhammed Tarık DURMUŞ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN BORİK ASİT KATKILI CdS FİMLERİNİN KARAKTERİZASYONU" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ
Yalova Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ
Yalova Üniversitesi

Prof. Dr. Fikret YÜKSEL
Yalova Üniversitesi

Doç. Dr. Ahmet YILMAZ
Yalova Üniversitesi



Teslim Tarihi : 20.12.2013

Savunma Tarihi : 20.02.2014

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Prof.Dr. Mustafa ÖZTAŞ'ın danışmanlığında hazırlanarak Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmam süreci boyunca bilgi, öneri ve yardımlarıyla beni destekleyen, zaman ayırıp tezimin oluşumunda büyük katkılar sağlayan ve çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren danışman hocam sayın Prof.Dr.Mustafa ÖZTAŞ Hocama teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Ayrıca tecrübe ve bilgisini benimle paylaşmaktan çekinmeyen ve bana yeni ufuklar açan, akademisyen olan babam Kurban DURMUŞ'a ve yaşamım boyunca benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2013

**Muhammed Tarık DURMUŞ
Kimya Mühendisi**

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|--|--------|
| ÖNSÖZ..... | v |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| KISALTMALAR | ix |
| ÇİZELGE LİSTESİ | xi |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | xiii |
| ÖZET | xv |
| SUMMARY | xvii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. TEORİ | 3 |
| 2.1 Yarıiletkenler | 3 |
| 2.1.1 Kristal Yapıları | 6 |
| 2.1.2 Yarıiletken Materyaller | 8 |
| 2.1.3 Yarıiletkenlerin ve Filmlerinin Teknolojideki Önemi..... | 10 |
| 2.2 Yarıiletken İnce Film Üretme | 13 |
| 2.2.1 Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Film Üretme..... | 13 |
| 2.3 CdS (Kadmiyum Sülfür) Filmleri | 18 |
| 2.4 Bor Elementi | 22 |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 25 |
| 3.1 Giriş..... | 25 |
| 3.2 Film Oluşturma Sistemi..... | 25 |
| 3.3 Püskürtme Sistemi | 26 |
| 3.4 Isıtıcı..... | 26 |
| 3.5 Sıcaklık Kontrol Sistemi (Termostat)..... | 26 |
| 3.6 Zaman Ayarlayıcı | 27 |
| 3.7 Alt Tabanların Hazırlanması | 27 |
| 3.8 Püskürtme Çözeltilisinin Hazırlanması | 28 |
| 3.9 CdS İnce Film Örneklerinin Oluşturulması..... | 29 |
| 3.10 X- Işınları Kırınım Desenleri | 29 |
| 3.10.1 X- Işınlarının Özellikleri | 30 |
| 3.10.2 X- Işınları Kırınımı..... | 32 |
| 3.10.3 Laue Metodu | 36 |
| 3.10.4 Döner Kristal Metodu..... | 36 |
| 3.10.5 Toz Metodu | 37 |
| 3.11 Elektriksel Ölçümler | 38 |
| 3.11.1..... | Özdire |
| nç Ölçümü | 38 |
| 3.12 Hall Mobilitesi Ölçümü | 39 |
| 3.13 Optik Ölçümler..... | 39 |
| 3.14 Yapısal Ölçümler | 40 |
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 41 |
| 4.1 CdS Filmlerin Yapısal Özellikleri..... | 41 |
| 4.2 CdS Filmlerin Optiksel Özellikleri | 47 |
| 4.3 Hall Mobilite Ölçümleri | 53 |
| 5. SONUÇ | 55 |
| KAYNAKLAR | 57 |

KISALTMALAR

CBD: Chemical Bath Deposition,

SEM: Scanning Electron Microscope

RF: Radio Frequency

G: Gram Size

Eg: Enerji Bant Aralığı

SPT: Spray Pyrolysis Technique

MBE: Molecular Beam Epitaxy

TEM: Transmission Electron Microscopy; Transverse Electromagnetic LED:

Light Emitting Diode PVD: Physical Vapour Deposition CdS: Kadmiyum

Sülfür

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Çizelge 2.1 : Yarıiletken materyaller. (a) periyodik tabloda yarıiletkenlerin yer aldığı sütunlar (b) elementel ve bileşik yarıiletkenler | 9 |
| Çizelge 2.2 : Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri..... | 23 |
| Çizelge 3.1 : Hazırladığımız CdS filmlerinin CdCl ₂ , SC(NH ₂) ₂ ve Borik Asit Katkısı oranları | 29 |
| Çizelge 4.1 : CdS filmlerin yapısal büyüklükleri..... | 46 |
| Çizelge 4.2 : CdS film örneklerinin Eg değerleri..... | 53 |
| Çizelge 4.3 : CdS film örneklerinin Hall Mobilite ve Özdirenç değerleri | 54 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1 : Üç farklı yapı kristal yapı (a), amorf yapı (b), polikristal yapı (c)..... | 5 |
| Şekil 2.2 : İletkenler, Yalıtkanlar ve Yarıiletkenler için band aralıkları gösterimi. .. | 7 |
| Şekil 2.3 : Kimyasal püskürtme yönteminin şematik gösterimi | 16 |
| Şekil 3.1 : Püskürtme Sistemi..... | 25 |
| Şekil 3.2 : Cam alt tabanların temizlenme işlemi | 27 |
| Şekil 3.3 : X-ışınlarının elde edilmesine ait diyagram(x-ışını tüpü) | 31 |
| Şekil 3.4 : X ışınlarının kristal tarafından kırınımı | 34 |
| Şekil 3.5 : Laue yöntemi için deneysel düzenek..... | 36 |
| Şekil 3.6 : Döner kristal metodu için deneysel düzenek | 36 |
| Şekil 3.7 : Toz deseninin ortaya çıkışı | 37 |
| Şekil 3.8 : Özdirenç ölçümü..... | 39 |
| Şekil 4.1 : Katkısız CdS yarı iletken film XRD grafiği | 42 |
| Şekil 4.2 : %1 oranında Bor katkılı CdS yarı iletken film XRD grafiği | 43 |
| Şekil 4.3 : %3 oranında Bor katkılı CdS yarı iletken film XRD grafiği | 44 |
| Şekil 4.4 : %5 oranında Bor katkılı CdS yarı iletken film XRD grafiği | 45 |
| Şekil 4.5.a : Katkısız CdS yarı iletken filmin enerji grafiği..... | 49 |
| Şekil 4.5.b : % 1 oranında Bor katkılı CdS yarı iletken filmin enerji grafiği | 50 |
| Şekil 4.5.c : %3 oranında Bor katkılı CdS yarı iletken filmin enerji grafiği | 51 |
| Şekil 4.5.d : %5 oranında Bor katkılı CdS yarı iletken filmin enerji grafiği..... | 52 |

**KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN BORİK ASİT KATKILI CdS
FİMLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

ÖZET

Bu çalışmada, Kadmiyum Sülfür (CdS) yarıiletken filmleri, farklı borik asit (H_3BO_3) oranlarla ve $350\text{ }^{\circ}C$ taban sıcaklığında cam alttabanlar üzerinde kimyasal püskürtme yöntemiyle elde edilmiştir. Elde edilen bu filmlerde borik asidin etkisi incelenmiştir. Bunun için ilk olarak filmlerin yapısal değişimi ve filmlerin elektriksel dirençlerinin değişimi üzerindeki etkisi incelenmiş, bu değişimlerin filme katkısının ne olduğu incelenmiştir.

Sabit alt taban sıcaklığında ve değişik oranlarda bor katkı yarı iletken filmler için çeşitli yapısal parametreler uygun şekilde yöntem ve formüller kullanılarak hesaplanmıştır. Farklı borik asit oranlarıyla elde edilen filmler arasında en iyi filmin %1 borik asit eklenerek yapılan olduğu gözlenmiştir.

CdS yarıiletken film örneklerinin dirençleri ve Hall mobiliteleri Van Der Pauw metoduyla bulunmuştur. Elde edilen CdS:B filmlerinin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumlarından (ahv) nin hv 'ye göre değişimi çizilmiş ve CdS:B yarıiletken filmlerinin direkt bant geçişine sahip olduğu belirlenmiştir. Çizilen bu grafikler yardımıyla belirlenen yasak enerji aralığı değerlerinin literatürde yer alan değerle uyum gösterdiği görülmüştür.

Bu çalışmada üretilen filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi sonucunda, seçilen katkı oranları içinde en olumlu etkinin %1 oranında borik asidin katkılanması halinde elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu filmlerin fotovoltaik güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılabileceğini düşünmekteyiz.

Anahtar kelimeler: Püskürtme Yöntemi, Yarıiletken Film, CdS:B

**CHARACTERIZATION OF THE CdS FILMS DOPED WITH BORIC ACID DEVELOPED
BY SPRAYING PYROLYSIS METHOD**

SUMMARY

In this study, CdS semiconductor films containing various amounts of boric acid (H_3BO_3) were doped by spray pyrolysis technique on glass substrate hold at $350^\circ C$ in ambient. Boric acid affect in film properties was investigated. For this, first, the structural change of the films and the affect on the film resistance was investigated. Then the contribution to the other properties of the films was examined.

Using various methods and formulas, the structural film parameters were calculated for different amounts of Boron at a constant temperature of the substrate. A 1 % dope of boron has been found to be an optimal value for film adherence, intactness etc. Spesific resistance and Hall mobilities were calculated by Van Der Pauw Method. A direct band transition charecteristics was determined by absorption spectra, taken over the films at room temperature using $(ah\nu)$ vs $h\nu$ plots. Band gap energy measured by the method was about the literature values of similar type of semiconductors.

In the study a dope was found to be optimal for the expected optical, stuctural and electrical properties of the films. Characterized films are usefull particulary in the fields of photovoltaics.

Keywords: Spray pyrolysis, Semiconductor Film, CdS:B

1. GİRİŞ

Yarıiletken tarihi, 18.yüzyılın ortalarına kadar uzanmaktadır. Yarıiletken fiziğinin gelişimi uygulamadaki ihtiyaçlardan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle yarıiletken fiziği ile ilgili bilgiler bu konu ile uğraşan fizikçilerin yanı sıra diğer uzmanlara, özellikle mühendislere lazımdır. Günlük yaşantımızda hemen hemen her alanda kullandığımız yarıiletken aygıtlar içerisinde önemli bir yere sahip olan ince filmlerin elektriksel, optiksel, yapısal analizlerinin yapılması bilimsel açıdan son derece önemlidir. Yarıiletkenler gerçekleşen gelişmelerle birlikte endüstri tekniğinde, uzay araçlarında ve tıp gibi birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Yarıiletken malzemeler renkli televizyon tüpünde kullanılmasından dolayı büyük ilgi toplamıştır [1].

Yarıiletken malzemeler elektronik ve optoelektronik cihazların üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptirler. Temel taşıma yarıiletken malzemelerin oluşturduğu aygıtlar arasında transistör, anahtar diyod, fotovoltaiik güneş pili, dedektör, silisyum doğrultucular ve termistörleri sayabiliriz. Bu aygıtlar devre elemanı olarak tek başlarına kullanılabilir veya entegre devrelerin bir parçası olabilirler. Günümüz teknolojisinde yarıiletken malzemeler yaygın olarak ışığın yayınlanmasını ve soğurulmasını gerektiren cihazlarda kullanılmaktadır. Bu cihazlarda kullanılan yarıiletken malzemelerin karakteristik özellikleri elektronik cihazların gelişmesinde oldukça önemlidir [2].

Gelişen bilim ve teknoloji yarıiletken ince filmlerin üretilmesinde birbirine alternatif olabilecek yeni üretim teknolojileri ortaya çıkarmış, hâlihazırda kullanılan üretim tekniklerini ve cihazlarını da modernize etmiştir. Günümüzde kaliteli ve istenilen özelliklere sahip yarıiletken malzemelerin üretim yöntemleri ve özelliklerinin incelenmesi üzerine pek çok çalışma yapılmaktadır [2].

Günümüzde yarıiletken malzemelerin fotodiyod, transistör, lazer, sensör, güneş pili, gösterim cihazları, optik ulaşım sistemleri ve askeri savunma tekniğinde kullanımı yaygındır. Ayrıca yarıiletken ince filmlerin; manyetik film, mikroelektronik aygıt, interference filtre gibi birçok alanda uygulamaları vardır. Yarıiletken malzemeler birçok yöntemle hazırlanabilmektedir. Püskürtme, Vakumda buharlaştırma, RF

Sputtering, Moleküler tabaka büyütme, Kimyasal depolama, Sol-jel filmlerin üretiminde kullanılan yöntemlerden bazılarıdır [1].

2. TEORİ

2.1 Yarı İletkenler

Katılar elektriksel özelliklerine göre; iletkenler yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak

2

9

üzere üç grupta toplanır. Yarıiletkenler oda sıcaklığında 10^{-9} Q cm'den 10^9 Q cm'ye kadar sıcaklıkla hızlı değişen elektrik özdirençleriyle sınıflandırılırlar. T=0 K°'de saf yarıiletkenlerin çoğu yalıtkan'dır. Fakat yasak enerji aralıkları öyle bir değere sahiptir ki ısı etkileşimiyle elektriksel iletkenlik gösterirler. Bu tür materyaller yarıiletkenler olarak bilinir. Sıcaklık arttığında elektriksel özdirençin düşmesi yarıiletkenleri metallere ayıran önemli bir özelliktir [3,4].

Periyodik tablonun IV. grup elementleri olan Ge ve Si en fazla bilinen yarıiletkenlerdir. IV. grup elementleri kovalent kristallerdir ve kovalent bağlanma ile atomlar birbirlerine bağlanırlar. Periyodik tablonun III. grup elementleriyle V. Grup elementlerinden oluşan III-V bileşiklerinde de atomlar kovalent bağlanma ile bir arada tutulurlar. III-V bileşiklerine örnek olarak GaAs, GaP, InSb ve InAs verilebilir. III-V bileşikleri kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler. Yarıiletkenlerin diğer önemli bir sınıfını da II-VI bileşikleri oluşturur. II-VI bileşiklerinde bağlanma tipi iyonik ve kovalenttir. II-VI bileşikleri hem kübik hem de hegzagonal yapıda kristallenirler. Bu gruba örnek olarak CdS, CdZnS, ZnS ve CdSe verilebilir [3].

Bir yarıiletken T=0 K° sıcaklıkta tamamen dolu olan bir valans bandı ile bu banttan yasak enerji aralığı kadar yukarıda tamamen boş olan bir iletim bandı vardır. Bu sıcaklıkta yarıiletken bir yalıtkan gibi davranır. T=0 K° de bütün elektronlar valans bandında bulunduğu için herhangi bir elektriksel iletim gözlenmez. Sıcaklığın T=0 K° den itibaren artmasıyla birlikte valans bandında bulunan elektronlar, iletim bandına çıkarlar ve geride "hol" adı verilen boşluklar bırakırlar. Valans bandında oluşan bu boşluklar diğer elektronlar tarafından doldurulur. Dolayısıyla hole ile elektron yer değiştirmiş olur. Böylelikle valans bandında holler iletim bandında elektronlar yer değiştirerek iletme katkısında bulunurlar. Sıcaklıktaki artışın devam etmesi halinde elektronların ve hollerin sayısı da hızla artar ve bu yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklıkla birlikte büyümesi özelliğini açıklar [5].

Yarıiletkenlerde elektronlar ve holler genellikle serbest taşıyıcı veya taşıyıcı olarak adlandırılır. Birim hacimdeki taşıyıcıların yoğunluğu yarıiletkenler için önemli bir özellik olup yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini belirler [3].

Yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunluğu yasak enerji aralığına, sıcaklığa ve taşıyıcıların etkin kütlelerine bağlıdır. Herhangi bir yarıiletken için yasak enerji aralığı, elektron ve hollerin etkin kütleleri sabit olarak kabul edildiğinde taşıyıcı yoğunluğu sadece sıcaklığa bağlıdır [5].

Saf bir yarıiletkende elektronların ve hollerin sayısı birbirine eşittir. Çünkü valans bandındaki bir hol sadece bir elektronun iletkenlik bandına çıkmasıyla oluşturulabilir.

Yarıiletkenler üzerine yapılan bilimsel çalışmalarda birçok uygulamada taşıyıcılardan sadece birinin baskın olduğu örneklere ihtiyaç duyulur. Yarıiletkenlere uygun katkı atomları enjekte edilerek sadece elektron veya hollerinde barındıran yarıiletkenler elde edilebilir [3,6].

Bazı katkı maddeleri ve örgü bozuklukları bir yarıiletkenin elektrik özelliklerini çok şiddetli etkiler. Silisyum içine bor enjekte edildiğinde silisyumun oda sıcaklığındaki elektrik iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir. Bileşik yarıiletkende bileşiklerden birinin atom eksikliği de katkı maddesi gibi davranır. Bu tür yarıiletkenler kusurlu yarıiletkenlerdir. Elektron yoğunluğu, hol yoğunluğundan fazla ise bu tür yarıiletkenler n-tipi, hol yoğunluğunun daha fazla olduğu yarıiletkenler de p-tipi yarıiletken olarak adlandırılır [4,7,8].

Herhangi bir yarıiletken bir elektrik alan uygulandığı zaman holler elektrik alanla aynı yönde, elektronlar ise elektrik alanla zıt yönde hareket ederler. Yüklü parçacıkların sürüklenme hızlarının, elektrik alanın büyüklüğüne oranı yarıiletkenin mobilitasını verir [3,4].

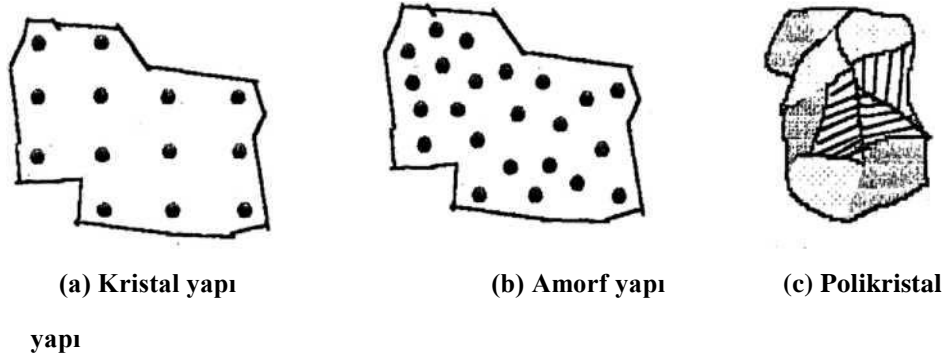
Yarıiletken materyaller, elektronik endüstrisinde hem yeryüzü ve hem de uzay çalışmalarında tek kristal, polikristal ve amorf kristal olarak, diyot, transistör, basınçölçer, yarıiletken dedektörler ve fotovoltaik güneş pillerinde kullanılmaktadırlar. Bu yarıiletken cihazların yaygın olarak kullanılması için, kullanılan malzemenin hem ekonomik hem de yüksek kaliteli olması gerekir [9]. Periyodik tablonun IV. grubunda yer alan germanyum ve silisyum tipik yarıiletkenler olarak bilinmektedir. Yarıiletkenlerin en belirgin özellikleri içerisinde III. ve V. grup elementlerinden birisi veya birkaç tane farklı element katkılı olduğunda elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri önemli ölçülerde değişim göstermektedir [9].

Yarıiletkenler uygulamada, kristal, polikristal ve amorf yapı olarak farklı üç şekilde kullanılmaktadır (Şekil 2.1). Mutlak sıfır sıcaklığında bütün yarıiletkenler, bir yalıtkan gibi davranış gösterirler. Bu materyallerin oda sıcaklığındaki (300K)

2 9

elektriksel özdirenç değerleri genellikle 10^7 ve 10^9 Q cm arasında değişmektedir. İletkenlerin ve yalıtkanların özdirenç değerleri 10^{-6} Q cm ile 10^{22} Q cm arasında yer almaktadır [9].

Yarıiletken ince filmler üç temel yöntemle elde edilmektedirler. Bunlar tek katlı epitaksiyel (homoepitaksiyel) filmler, çok katlı epitaksiyel (heteroepitaksiyel) filmler ve polikristal filmlerdir. Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel filmler ileri teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek filmlerdir. Bilimsel çalışmalarda bu yüzden daha düşük maliyetle ve pratik olarak elde edilen polikristal filmler tercih edilmektedir. Polikristal filmler optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken detektör gibi birçok uygulama alanı olan basit ve farklı yöntemlerle elde edilen yarıiletken materyallerdir. Yapılan çalışmalarda kalınlığı 1 pm'den küçük olan filmler ince film, büyük olanlar ise kalın film olarak adlandırılmaktadır [10].



Şekil 2.1 Üç farklı yapı: kristal yapı (a), amorf yapı (b), polikristal yapı (c) [11].

2.1.1 Kristal Yapıları

Çoğu elementler çeşitlilik gösteren kristal yapıda olup sıcaklık ile basınç değişimlerine göre fiziksel özelliklerinde bir takım değişimler meydana gelebilir. Bazen iki yapı, biri hafifçe daha kararlı olmasına karşın, aynı sıcaklıkta bir arada

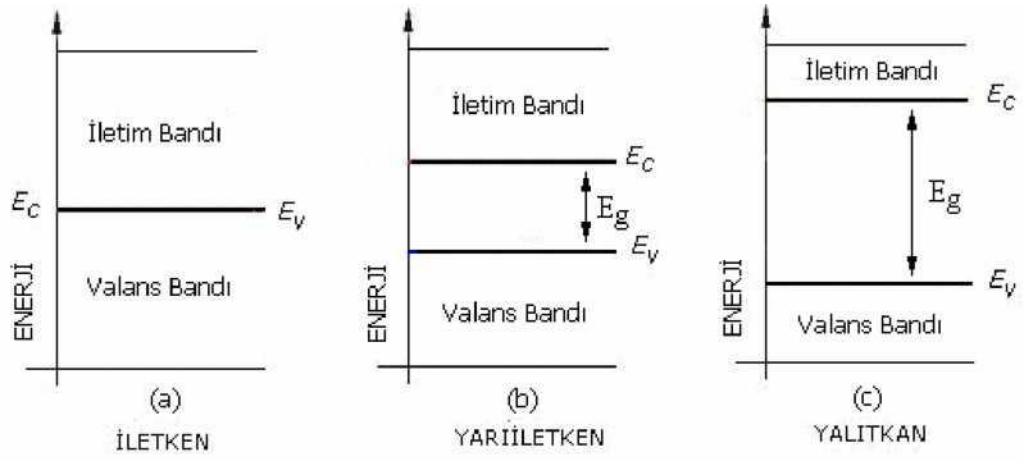
bulunurlar. Bazı yapıların serbest enerjileri arasındaki farklar çok küçük, hatta kuramsal olarak hesaplama yeteneğimizin dışında olabilirler [4].

Katıların bağlanmasında temel ilke, elektronların eksi yükleri ile çekirdeklerin artı yükleri arasındaki çekici etkileşmedir. Bağlanmada magnetik kuvvetlerin etkisi zayıftır ve kütle çekim kuvvetleri savsaklanabilir. Katının şekillenmesi ise en dıştaki elektronlara ve iyon dağılımındaki farklılıklara bağlıdır. Katıyı oluşturan atomlar uzaysal ortamda belirli doğrultularda periyodik olarak dizilerek-bağlanarak kristal yapıları oluşturmaktadırlar [9].

Bağlanma, katının ($E_k + E_p$) toplam enerjisinin, aynı sayıdaki özgür notral atomların birbirlerinden sonsuz uzaklıkta iken toplam enerjileri ile karşılaştırıldığında, eğer yalnız katının toplam enerjisi, kendisini oluşturan atomların ya da moleküllerin özgür durumdaki toplam enerjilerinden küçükse kararlı olabilir. Özgür atom enerjisi ile kristal içerisindeki enerjisi arasındaki bu farka bağlanma enerjisi denir ve bu fark kristalin malzeme niteliğini belirlemektedir [9].

Kristal yapılı bir katıdaki elektronlar, elektron yörüngelerinin bulunmadığı enerji bölgeleri ile ayrılmış enerji bandlarında bulunabilirler. Dalga yapılı elektron yörüngelerinin bulunmadığı bu bölgeler "Enerji Aralığı" ya da "Band Aralığı" olarak tanımlanmaktadır. Bir maddenin iletkenliğini belirleyen en önemli faktör, atomlarının son yörüngesindeki elektron sayısıdır. Bu son yörüngeye "Valans Yörünge", üzerinde bulunan elektronlara da "Valans Elektron" denir. Valans elektronlar atom çekirdeğine zayıf olarak bağlıdır [9].

Hareket halinde olması nedeniyle her yörünge üzerindeki elektronlar belirli bir enerjiye sahiptir. Eğer herhangi bir yolla elektronlara, sahip olduğu enerjinin üzerinde bir enerji uygulanırsa, ara yörüngedeki elektron bir üst yörüngeye geçer. Valans elektronuna uygulanan enerji ile de elektron atomu terk eder. Bu şekilde valans elektronunun serbest hale geçmesi o maddeye iletkenlik kazandırır. Ancak, valans elektronları serbest hale geçirecek enerji seviyeleri madde yapısına göre değişmekte olup iletkenler için düşük seviyeli bir enerji yeterli iken yarıiletkenlerde oldukça fazla enerji gereklidir. Yalıtkanlar için ise çok büyük enerji verilmelidir. Şekil 1.1 'de iletken, yarıiletken ve yalıtkanların band aralıkları şematik olarak gösterilmiştir [9].



Şekil 2.2 İletkenler, Yalıtkanlar ve Yarıiletkenler için band aralıkları gösterimi [9].

İletkenlerin, Şekil 2.1(a) 'da görüldüğü gibi, valans bandı enerji seviyesi ile iletkenlik bandı enerji seviyesi bitişiktir. Bu nedenle verilen küçük bir enerjiyle, pek çok valans elektron serbest hale geçer. Yarıiletkenlerde ise valans bandı ile iletkenlik bandı arasında Şekil 2.1(b) 'de görüldüğü gibi belirli bir yasak enerji aralığı bulunmaktadır. Katkısız yarıiletkenlerin iletken hale getirilebilmesi için en az yasak enerji aralığına eşdeğer bir enerji verilmesi gerekir. Katkılı yarıiletkenlerde ise yarıiletkenin iletkenlik göstermesi için E_g 'dan daha küçük enerjilerde yeterli olabilir [9]. Yalıtkanlarda, Şekil 2.1(c) 'de görüldüğü gibi yasak enerji aralığı yarıiletkenlere göre oldukça geniştir. Enerji bandlarının her birinin dolu veya bos olması kristalin yalıtkan davranışlı olduğunu göstermektedir [9].

Mutlak sıfır sıcaklığında tam bir yalıtkan gibi davranan yarıiletken materyalde kısmen dolu band yoktur. Yüksek sıcaklıklarda valans bandındaki elektronlar yeter miktarda enerji kazanarak uyarılırlar ve valans bandından sökülürler. Sökülen elektronlar iletim bandına geçerler. İletim bandına gecen bu elektronlara iletim elektronu adı verilir. Bu durumda iletim ve valans bandında (boşaltılan enerji durumlarından dolayı) iletim gözlenmeye baslar. Yarıiletkenlerde elektronların ve hollerin daha yüksek enerji düzeylerine geçmeleri akımı oluşturur. Geçişler sadece yasak enerji aralığının aşılması ile gerçekleşmektedir. Aralığın enerjisinin birkaç eV 'dan dan yüksek olması daha yüksek enerji alanlarına ihtiyaç duyulmasına neden olur. Bu durumda malzeme bir yalıtkan gibi davranır [12].

2.1.2 Yarıiletken Materyaller

Yarıiletkenler, yalıtkanlar ve metaller arasında elektriksel özelliklere sahip bir materyal grubudur. Sıcaklık değişimleri, optiksel uyarılma ve safsızlık içeriği ile bu materyallerin iletkenlikleri büyük oranda değiştirilebilir. Elektriksel özelliklerinin bu değişkenliği, elektronik cihaz araştırmaları için yarıiletken materyalleri doğal seçenekler haline getirir [13].

Yarıiletken materyaller, periyodik tablonun IV. sütunu ile bu sütuna komşu sütunlarda bulunurlar (Çizelge 2.1). IV. sütun yarıiletkenleri olan silisyum ve germanyum, tek bir cins atomlardan ibaret olduklarından dolayı, elementel yarıiletkenler olarak adlandırılırlar. Elementel materyallere ilaveten, III. ve V. sütun bileşikleri yarı-metal veya bileşik yarıiletkenleri oluştururlar [13].

Çizelge 2.1 Yarıiletken materyaller. (a) periyodik tabloda yarıiletkenlerin yer aldığı sütunlar (b) elementel ve bileşik yarıiletkenler [13].

| II | III | IV | V | VI |
|----|-----|----|----|----|
| Zn | B | C | P | S |
| Cd | Al | Si | As | Se |
| | Ga | Ge | Sb | Te |
| | In | Sn | | |

(a)

| Element | IV-IV Bileşimleri | III-V Bileşimleri | II-VI Bileşimleri | IV-VI Bileşimleri |
|---------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Si | SiC | AlAs | CdS | PbS |
| Ge | | AlSb | CdSe | PbTe |
| | | BN | CdTe | |
| | | GaAs | ZnS | |
| | | GaP | ZnSe | |
| | | GaSb | ZnTe | |
| | | InAs | | |
| | | InP | | |
| | | InSb | | |

(b)

Çizelge 2.1’de değişik gruplara karşılık gelen yarıiletken materyaller verilmektedir. Bu materyaller içinde silisyum (Si) transistörler, doğrultucular ve entegre devreler gibi yarıiletken aygıtların çoğunda kullanılır. Bileşik yarıiletkenler ise, genellikle ışığın soğurulmasını ve yayınımını gerektiren aygıtlarda kullanılırlar. Örneğin yarıiletken ışık yayıcılar çoğunlukla InP, GaAs, GaP gibi ikili bileşiklerden ve GaAsP gibi üçlü bileşiklerden yapılıdır. Televizyon ekranlarında kullanılan flüoresan materyalleri genellikle ZnS gibi II-VI grubu bileşik yarıiletkenleridir.

Işık detektörleri, genellikle InSb, CdSe veya PbTe ve PbSe kurşun tuzları gibi diğer bileşiklerle yapılırlar; aynı zamanda Si ve Ge kızılötesi ve nükleer radyasyon detektörleri olarak kullanılırlar. Önemli bir mikrodalga aygıtı olan Gunn diyodu, genellikle GaAs’ ten yapılıdır. Böylece yarıiletken materyaller özelliklerin çeşitliliği açısından aygıt ve devre mühendislerine elektronik fonksiyonların dizaynında geniş bir yelpaze sunar [13].

Yarıiletken materyallerin elektronik ve optik özellikleri, katı miktarları tamamen kontrol edilebilen katkı maddesi olarak tanımlanan safsızlıklardan güçlü şekilde etkilenirler. Örneğin, bir Si örneği içinde milyonda bir oranındaki safsızlık yoğunluk değeri, malzemeyi elektrik akımı için kötü bir iletkeniden iyi bir iletkeneye çevirebilir. Bu şekilde safsızlıkları kontrollü ekleme işlemi katkılama olarak isimlendirilirler [13].

Yarıiletkenlerin bu kullanışlı özelliklerini incelemek için materyallerin atomik yapısını bilmek gerekir. Eğer orijinal materyalin saflığındaki önemsiz değişiklikler elektriksel özelliklerinde etkili değişim meydana getiriyorsa, her bir yarıiletken içindeki atomların doğal ve özel düzenlenişinin kritik bir önemi olmalıdır.

2.1.3 Yarıiletkenlerin ve Filmlerinin Teknolojideki Önemi

Yarıiletkenlerin teknolojide geniş bir kullanım alanına sahip olmalarının temel nedeni iletkenlerle yalıtkanlar arasında geçiş yapabilecek özelliklere sahip olmalarıdır. Sıcaklık ve safsızlık gibi değişken koşullara sahip olmalarının yanı sıra katılandırılabilimleri farklı amaçlı değişik entegrelerin üretimini ve buna bağlı olarak ta farklı alanlarda kullanılan elektronik cihazların da amaca uygun dizaynını sağlamaktadır [9].

Yarıiletkenlerin üretimi, modern toplumdaki yüksek kullanım potansiyelleri nedeni ile önemi giderek artan bir alandır. Yarıiletken teknolojisindeki temel bilgi birikimi, bir yarıiletken yüzey veya ara yüzeydeki serbest yük taşıyıcılarının; sıcaklık, safsızlık, katkılılık v.b. gibi değişken durumlardaki davranışlarının incelenmesi üzerine gerçekleşmektedir. Farklı bileşiklerin gösterdiği yarıiletken davranışları da bu kapsamda olup; yarıiletken ile yalıtkan, metal ile yarıiletken, iki farklı yarıiletken ve bir yarıiletkendeki n tipi ile p tipi bölge arasındaki sınırlar serbest yük taşıyıcılarının davranışları konusunda önemlidir [6].

Periyodik tabloda dördüncü grupta bulunan Si ve Ge elementleri en çok kullanılan yarıiletken tipleri olup son zamanlarda II-VI. ve III-V. grup bileşikleri ile bunların üçlü, dörtlü ve son zamanlarda beşli bileşikleri olarak kullanılmaktadır. Kristal bir yapıya sahip olan yarıiletkenler, iletkenlik bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alan yarıiletkenler, normal halde yalıtkan olmalarına karşın ısı, ışık ve manyetik etki altında bırakıldığında veya gerilim uygulandığında bir miktar valans elektronu serbest hale geçerek iletkenlik özelliği kazanırlar [9].

Katkı maddeleriyle iletkenlikleri artırılan yarıiletkenlerin elektronikte ayrı bir yeri vardır. Bunun nedeni elektronik devre elemanlarının üretiminde kullanılmalarıdır. Yarıiletkenlerin özellikleri üzerine kurulan gereçlerin transistörler, doğrultucular, modülatörler, algılayıcılar, termistörler, mikro işlemciler, programlanabilir-silinebilir mantık işlemciler, ışık pilleri v.b. içermesi onların birçok yarıiletken teknolojisinde yoğun olarak kullanılmalarını sağlamaktadır [9].

Farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının yada moleküllerinin, filmi destekleyerek filmin oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan yarıiletken malzemeler geniş yüzeyli olarak üretildiklerinde her ne kadar üretim tekniklerinden kaynaklanan kusurlar söz konusu olsa bile uygun kalınlık, bileşim ve yüzeyde pürüzsüzlük gibi özellikler taşıdıklarında teknolojik olarak önemli bir yere sahiptirler. Bu yarıiletken filmler kalınlıklarına göre, 1 p,m 'den küçük ise ince film değil ise kalın film olarak anılmaktadırlar [9].

Elektronik ve optoelektronik endüstrisinin temelini oluşturan ince filmler; yarıiletkenlerin yada elektrolüminesans özelliği gösteren maddelerin elde edilen ince tabakalarından, tek katlı epitaksiyel (homoepitaksiyel), çok katlı epitaksiyel (heteroepitaksiyel) ve polikristal film olarak üretilmektedirler [14].

Düşük maliyetli olmaları sebebi ile bilimsel çalışmalarda optik ve elektriksel özellikleri nedeni ile polikristal filmlerin tercih edildiği günümüzde yüksek maliyetli filmler daha çok özellikli sivil ve askeri endüstriyel cihazlarına ait devre elemanlarının üretiminde kullanılmaktadırlar [15].

Polikristal filmler; büyük yüzeyli metal, cam, grafit, seramik gibi tabanlar üzerinde büyütülebilen, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanı olan, basit ve değişik yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken malzemeler olup teknolojik uygulama alanlarından birisi de fotovoltaik güneş pilleridir. Bunların üretiminde Si, Ge, GaAs gibi tek kristallerin yanı sıra CdS, CdTe, CdSe, Cu₂S, InP, GaP, AgInSe₂, CuInSe₂ ve Cd_{1-x}Zn_xS gibi polikristal yarıiletken tabakalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni ise amorf ve polikristal ince film güneş pillerinin Si ve Ge gibi tek kristal güneş pillerine göre üretiminin daha kolay ve ekonomik olmasıdır [9].

Polikristal ince filmlerin üretimi daha kolay ve ekonomik olmasına karşın düşük verimlilik ve uzun süreli kararsızlık gibi dezavantajları bulunmaktadır. Verimliliğin düşük olmasının sebebi seçilen malzemelerin tabakaları arasındaki örgü uyumsuzluğu ve bunun sonucunda ortaya çıkan, birleşme merkezleri ve tuzaklar olarak şekillenen ara yüzey durum yoğunluğunun artmasıdır. Kararsızlık problemi ise O₂ veya su buharı olan bir ortamla yarıiletkenin kimyasal reaksiyona girmesinden kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir. Üretim sırasında, tabakaları arasında örgü uyumsuzluğu problemi olmayan yarıiletken malzemelerin seçimine ve uygun çalışma ortamının oluşturulmasına dikkat edilmesi gerekmektedir [9].

Güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılan ince filmlerin elektriksel iletkenliklerinin ve optik geçirgenliklerinin yüksek olması gerekmektedir. Elde edilen bazı ince filmlerin optik geçirgenliğinin yüksek, elektriksel iletkenliğinin düşük olması durumunda uygun miktarlarda uygun katkı maddesi kullanılarak elektriksel iletkenlikleri artırılabilir [9].

Metallerin ince filmleri cam ve seramikler üzerine dekorasyon malzemesi olarak kullanılmasından çok sonraları, elektroliz yönteminin 1838'de, Grove "glove- discharge sputtering" yönteminin 1852'de, asal gaz içerisinde buharlaştırma yönteminin Faraday tarafından 1857'de, vakum kullanarak "Joule Isıtması" yönteminin Nahrwald tarafından 1887'de ve bir yıl sonra Kundt tarafından aynı yöntemin kullanılması ile metal filmler elde edilmesinden bu güne kadar yaşanan bilimsel ve teknolojik gelişmeler ve son yıllarda çeşitli alanlarda pencere materyali

olarak kullanılan bu filmlerin özellikleri üzerindeki çalışmalar, malzemelerin bilim ve teknolojideki geniş uygulama alanları nedeni ile büyük önem arz etmektedir [9].

2.2 Yarıiletken İnce Film Üretme

Yarıiletken ince filmler taban olarak kullanılan bir materyal üzerine başka bir malzemenin çok ince katmanlar halinde çöktürülmesi ile elde edilen, kalınlıkları 100Å ile birkaç μm arasında değişen malzemelerdir. Teknolojik ve bilimsel olarak önemi gittikçe artan yarıiletken ince filmleri elde etmek için çok çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Yarıiletken filmler kimyasal buhar çöktürme, vakum altında buharlaştırma, epitaksiyel, Magnetron Sputtering, kimyasal püskürtme, elektro çöktürme ve kimyasal banyo çöktürme gibi birçok farklı teknikle üretilebilmektedir [2].

Bilimde ve teknolojideki gelişmeler yeni üretim tekniklerinin ortaya çıkmasına, diğer tekniklerinde gelişmesine imkân vermektedir. Son yıllardaki bilimsel çalışmalar özellikle manüel kontrolü devre dışında bırakan tamamen bilgisayar tabanlı, basit ve ekonomik tekniklerle daha düşük boyutlu, karmaşık ve kaliteli malzemelerin üretimi ve incelenmesi üzerine yoğunlaşmıştır [2].

2.2.1 Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Film Üretimi

Kimyasal Püskürtme “Spray Pyrolysis-SP” yöntemi, üretiminde karmaşık aletler gerektirmeyen, kısa zamanda diğer yarıiletken üretme tekniklerine göre daha geniş yüzeyli (cm^2 boyutunda) filmler elde edilmesini sağlayan basit, ekonomik, vakumsuz bir teknik olduğunun da ifade edildiği bir yöntemdir. Ancak günümüzde yüksek kalitede yarıiletkenler olan yeterli verimliliğe sahip güneş pillerinin üretimine izin veren basit bir teknolojisi olup, sıvılarda eriyebilen tuz yapılı bileşiklerin iyonik çözeltilerinin kuru havanın temiz bir akıntı şeklinde kullanımı ile kimyasal veya ultrasonik yöntemlerle temizlenmiş ve belirli taban sıcaklıklarına ısıtılmış cam, seramik veya metal tabakalar üzerine püskürtülmesi işlemidir. Kullanılan çözeltinin atomizasyonu, taşıyıcı gaz olarak sıkıştırılmış hava yardımı ile püskürtme başlığı (atomizer) tarafından çok ince ve küçük damlacıklara dönüşmesi ile gerçekleşmektedir [9].

Kimyasal Püskürtme tekniği karmaşık aletler içermeyen kısa zamanda daha geniş yüzeyli (cm^2 mertebesinde) ince filmlerin elde edilmesini sağlayan ekonomik ve basit bir tekniktir [2]. Kimyasal Püskürtme (Spray Pyrolysis) tekniği elde edilecek ince film için belirli molaritelerde hazırlanan çözeltilerin belirli hacimlerde karıştırılarak ısıtılan tabanlar üzerine püskürtülmesiyle yarı iletken filmlerin üretilmesini sağlayan bir kimyasal çöktürme tekniğidir [2].

İlk defa 1966 yılında Chamberlin ve Skarman tarafından II-VI grup bileşiklerinden bu yöntemle elde edilen kadmiyum sülfür (CdS) filmleri, kadmiyum klorid [CdCl_2] ve tioure [$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$] sıvı çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki cam katmanlar üzerine püskürtülmesi ile hazırlanmıştır. Kimyasal püskürtme tekniği günümüzde II-VI grup bileşiklerinin sadece ikili değil, üçlü, dördü ve beşli alaşımlarının elde edilmesinde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır [9].

Kimyasal Püskürtme yönteminde yaygın olarak kullanılan taban materyalleri silikathı camlar ile alüminyum, titanyum, tungsten v.b. gibi metallerle kaplanmış çelik tabakalardan oluşan metal tabanlardır. Ancak silikathı camların yalıtkan olması; hem şeffaf hem de iletken bir tabakanın, yarıiletken tabaka çöktürülmeden önce kontağı sağlamak amacı ile cam ya da cam-seramik taban üzerine serilmesini zorunlu kılmaktadır [9].

Kimyasal Püskürtme tekniğinde püskürtme kabini $1 \times 1 \times 1$ m ebatlarında ve ahşap veya paslanmaz çelikten yapılmaktadır. Kabinin altında püskürtme esnasında oluşan atık gazlar içi su dolu kapalı bir kap içerisinden geçirilerek laboratuvar dışına temizlenmiş olarak atılmaktadır. Püskürtme başlığı taşıyıcı gazın yardımıyla çözeltinin parçalanmasını ve bir osilatör yardımıyla da damlacıkların daha iyi atomize olmasını sağlar. Püskürtme başlığı genellikle pyrex camdan veya paslanmaz çelikten yapılmaktadır [2].

Kimyasal Püskürtme tekniğinde önemli parametrelerden biri de püskürtme hızıdır. Püskürtme hızı; sisteme gönderilen toplam çözelti miktarının, püskürtme zamanına bölünmesiyle hesaplanabilir. Püskürtme hızı sistemde içinden çözelti geçen bir akış hızı ölçer (flow-meter) (1-20 ml/dk) vasıtası ile de ölçülmektedir. Püskürtme hızının fazla olması taban sıcaklığının kontrolünü zorlaştırmakta, film yüzeylerinde tortu oluşturmaktadır. Bu durum üretilen filmlerin fiziksel özelliklerini değiştirmektedir

[2].

Taban sıcaklığı bir ısıtıcı (5 kW) yardımıyla kontrol edilmekte, tabanlarının yüzey sıcaklığını ölçmek için kromel-alümel veya demir konstantan termokupl kullanılmaktadır. Kimyasal Püskürtme tekniğinde taban sıcaklığının çok iyi kontrol edilmesi gerekir. Yüksek veya düşük taban sıcaklıkları filmlerin kalınlıklarını ve taban yüzeylerine tutunmasını etkilemektedir. Tabanların yüzey sıcaklığının ölçülmesinde termokupl ile taban arasındaki teması sağlamak için çok az miktarda indiyum konulmaktadır [2].

Tabanlara ısı transferini sağlamak için 15x15x2 cm ebatlarında içerisinde rezistans bulunan bakır blok veya bronz blok kullanılmaktadır. Bu blokların üzeri zamanla oksitlenmekte ve yapılan temizlik sonucu kütlelerinde azalma olmaktadır. Bu durum da taban ısısının homojen olarak dağılmasını engellemektedir. Bu yüzden bu bloklar zamanla değiştirilmelidir [2].

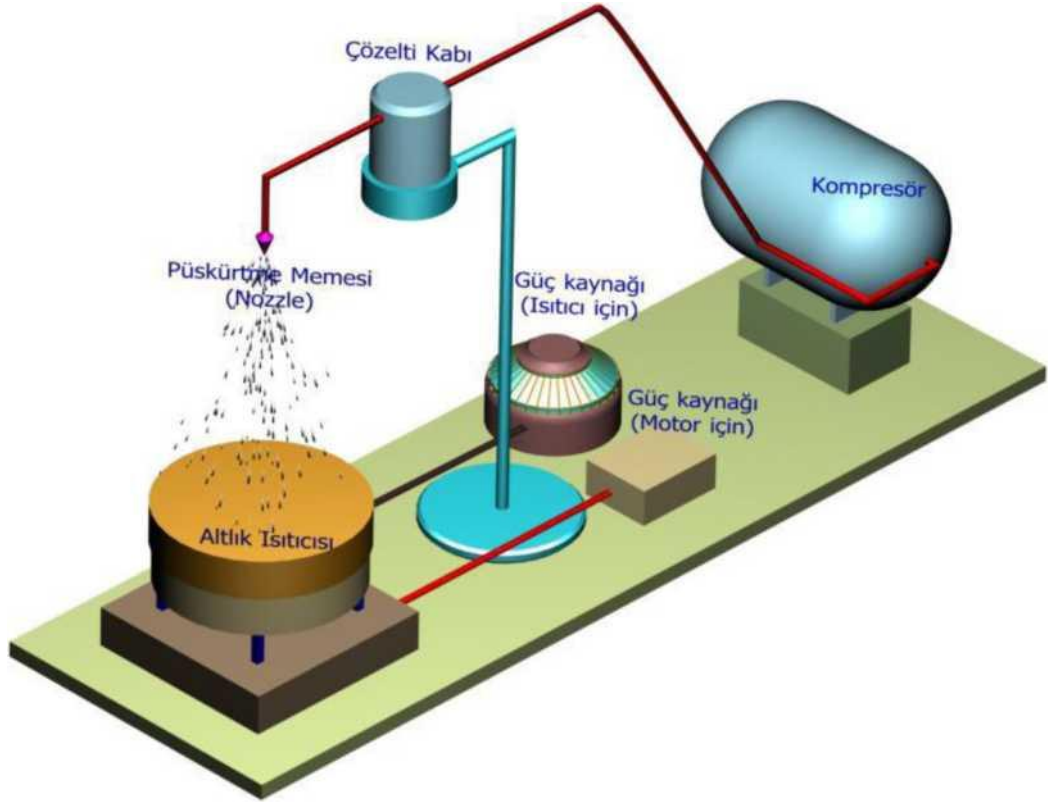
Kimyasal Püskürtme tekniğinde taban ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe elde edilen filmlerin fiziksel özelliklerini etkileyen bir başka parametredir. Bu uzaklık genellikle 30-40 cm arasında değişim göstermektedir. Bu mesafenin daha kısa tutulması kalın filmlerin ve taban yüzeyinde tortuların oluşmasına neden olur. Yüksek sıcaklıklarda ise erken buharlaşmadan dolayı tabana ulaşan damlacıkların sayısı ve tabana tutunma azalacaktır. Bu yüzden yüksek taban sıcaklıklarında bu mesafenin azaltılması gerekmektedir. Püskürtme başlığına gelen çözeltiyi atomize etmek için belirli basınçlarda azot gazı veya hava taşıyıcı gaz olarak kullanılır [2]. Kimyasal Püskürtme yöntemiyle elde edilen ve heteroeklem güneş pillerinde pencere

4 12

materyali olarak kullanılan CdS filmleri, 10 -10 Q.cm arasında değişen yüksek özdirence ve düşük mobiliteye sahiptirler. Bu filmlerin yüksek olan özdirençleri, tavlama ya da katkılama işlemleri yapılarak düşürülebilmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalarda tavlamanın H₂ ve N₂ ortamlarında, In, Sn, Al ve Zn ile katkılanması ile özdirençlerinin düştüğü gözlenmiştir, ancak yapılan çalışmalarda In katkısının özdirenci düşürdüğü ancak polikristal yapıda istenmeyen niteliklerin ortaya çıktığı belirtilmektedir [9].

Kimyasal Püskürtme yöntemiyle metal ve tek kristal ince filmlerin elde edilememesi bu yöntemin dezavantajlarından biridir. n tipi ve p tipi katkı yarıiletken üretimi için oldukça uygun olan bu yöntemle ile birlikte vakumda buharlaştırma tekniği “thermal-vapor evaporation“ kullanılarak metal-yarıiletken-metal kontaktları ve hetero yapıda p-n eklemleri yapılabilmektedir [9].

Kimyasal Püskürtme yönteminin diğer dezavantajları ise elde edilen filmlerin yüzeylerinin homojen olmaması ve düşük verimliliğe sahip olmasıdır. Yüzeyin homojenliği püskürtülen damlacıkların büyüklüğünün yanı sıra dağılımına da bağlıdır. Damlacık büyüklüğü ultrasonik püskürtme başlığı kullanılarak giderilebilmektedir. Yine püskürtme başlığına filtre takılması ve çözeltinin buğu şeklinde dağıtılması ile boyutları istenmeyen büyüklükte olan damlacıkların süzülerek tekrar kullanılması ile homojenlik sağlanmaya çalışılmıştır. Düşük verimlilik ise damlacıkların tabana doğru taşınmasının kontrol edilmesi esasına dayanan kimyasal püskürtme ile çözülmüştür. Taşıma kontrolü, taban ile sisteme eklenen elektrotlar arasında oluşturulan elektrik alanda damlacıkların yüklenmesi ve elektriksel kuvvetlerin etkisi kullanılarak yapılmaktadır [9].



Şekil 2.3 Kimyasal püskürtme yönteminin şematik gösterimi.

Kimyasal püskürtme yönteminin dezavantajları yapılan çalışmalarla üretim sistemine eklenen belli frekansta ultrasonik dalgalar yayan osilator adı verilen güç vericisine bağlı püskürtme başlığı ile çözülmeye çalışılmış bu arada yöntem farklılaşmasından dolayı Ultrasonik Kimyasal Püskürtme olarak anılmaya başlamıştır. Ultrasonik dalgalar, püskürtülen çözeltinin daha çok atomize olmasını sağlayarak damlacıkların boyutlarının küçülmesini dolayısı ile homojen malzeme üretilmesini sağlamaktadır [9].

Kontrol altına alınmadıklarında üretilen filmlerin özelliklerini değiştiren; taban sıcaklığı, taban ile püskürtme başlığı arasındaki uzaklık, katkının cinsi ve miktarı, çözelti miktarı ve molaritesi, püskürtme hızı ve zamanı gibi deney parametrelerinin yanı sıra püskürtme şartlarının ayarlanması da önemlidir. Söz konusu bu parametrelere uyulamaması ya da değiştirilmesi durumunda filmin kalınlığı, elde edilen materyalin yasak enerji aralığı, elektrik ve optik özellikleri istenen özellikleri taşımayabilir [9].

Filmin kalitesi, alt taban sıcaklığı, püskürtme oranı ve filmin kalınlığı gibi deneysel parametrelerle değişir. Aynı zamanda püskürtme başlığının çapı, püskürtme başlığının alt tabandan uzaklığı, saf su oranı, çözeltideki ve hidroklorik asit gibi deneysel parametreleri de iyi kalitede film elde edilmesinde önemlidir [1]. Püskürtülen çözeltinin damlacık büyüklüğü, filmin kalitesi üzerine büyük bir etkiye sahiptir. Çökeltme işlemi ile damlacık büyüklüğü arasındaki ilişki şu şekilde özetlenebilir:

- 1- Çok iri damlacık büyüklüğü: Bu durumda, damlacığın alttabana yolculuğu sırasında, çevresinden alacağı ısısal enerji, ısınmış tabakaya ulaşmaya kadar buharlaşmaya yetmez. Damlacık yüzeyde bir süre kaldıktan sonra buharlaşır ve alt tabanda yöresel nokta ve kusurlar oluşturarak filmin kalitesinin düşmesine neden olur.
- 2- Orta büyüklükte damlacık: Damlacıktaki çözeltinin bir kısmı, alt tabana ulaşmadan önce buharlaşarak geriye buharlaşmadan sonra arta kalan parçacıklar kalır. Bu artık maddeler alt tabana çökerek burada erir, buharlaşır ve sonuçta yine kusurlu film oluşur.
- 3- İdeal damlacık büyüklüğü: Bu durumda çözeltinin tümü, alt tabana ulaşmadan önce tamamen buharlaşır. Daha sonra çöken parçacıklar (bunlar çökmesi istenen malzemenin parçacıklarıdır) alt tabanda erir, buharlaşır veya alt taban yüzeyine difüzyon ederler. Burada reaksiyona giren moleküller, soğurularak tabaka büyütme

işlemine yol açar. Artık işe yaramayan ürünler ise, yüzeyden dışarıya buharlaşarak uzaklaşır.

4- Çok küçük damlacık: Damlacık, püskürtme başlığının ucundan alt tabana yolculuğu sırasında tamamen buharlaşarak tüm reaksiyonun bitmesine yol açar ve alt taban üzerinde film oluşmaz [1].

2.3 CdS (Kadmiyum Sülfür) Filmleri

Kadmiyum sülfür (CdS), periyodik tablonun II. grup elementlerinden kadmiyum (Cd) ile VI. grup elementlerinden kükürt (S)'ün birleşiminden oluşan bir II-VI grubu bileşiğidir. II-VI grubu ikili bileşikler, çeşitli optik ve elektronik cihazlardaki uygulamalarından dolayı büyük önem taşımaktadır [16].

Yarıiletken CdS bileşiği özellikle güneş pilleri, fotodetektörler ve alan etkin transistörler gibi aygıtlarda istenen elektrik ve optik özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptir [2].

CdS, hem kübik hem de hegzagonal fazda kristalize olan, direk bant aralığına sahip bir malzemedir. Yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 2,42 eV ve 0 K'de 2,56 eV tur. CdS, Al, Ga ve B ile katkılındığında n-tipi, Cu, Ag ve Au ile katkılındığında p-tipi , saf halde ise n-tipi iletkenlik gösterir [16].

II. grup elementleri ile VI. grup elementlerinden oluşan bir II-VI bileşiklerinden olan CdS, kubik ve hegzagonal yapıda olabileceği gibi yapısında her iki türü de bulundurabilen bileşiklerdendir. Doğrudan band geçişli ve n tipi fotoiletken yarıiletken malzeme olup hazırlanan ince filmlerinde optik geçirgenlik kayıplarından kaçınılabilen elektromagnetik spektrumun görünür bölgesinde yer alan dalga boyunun oda sıcaklığında 2,42 eV olan yasak enerji aralığına karşılık geldiği ve seçilen malzemeye göre düşük ya da yüksek özdirençleri ve elektriksel iletkenlikleri nedeniyle dar band aralığı ile iletim ve valans bantları ile taşıyıcı uyumluluğunun yanı sıra yüksek absorpsiyon katsayısına ve kolay ohmik kontak yapısına sahip CdTe (1,45 eV), InP (1,35 eV), Cu₂S (1,2 eV) ve CuInSe₂ (1,01 eV) gibi yarıiletkenlerle üretilen heteroeklem güneş pilleri için düşük maliyetli ve ışığa duyarlı polikristal pencere materyalidir [9].

CdS ince filmleri katı hal lazerleri, detektörler, güneş pilleri ve fotovoltaik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bant aralıklarının 2,42 - 2,58 e V civarında olması nedeniyle yeşil spektral bölgede ışık yayıcı özelliğe sahiptirler.

CdS filmleri, geniş bant aralığına, yüksek geçirgenliğe sahip olması ve düşük maliyetli tekniklerle üretiminin mümkün olması dolayısıyla heteroeklem güneş pillerinde pencere materyal olarak kullanılmaktadır [16].

CdS filmlerinin elektrik ve optik özellikleri kübik ve hegzagonal fazda olmasına göre değişir. Düşük özdirence sahip CdS ince filmlerinin ucuz tekniklerle elde edilmesi fotovoltaik uygulamalar için çok önemlidir [2].

CdS yarıiletken filmi, oda sıcaklığında geniş bir yasak enerji aralığına ve direk bant geçişine sahip n tipi bir fotoiletken yarıiletken malzemedir. CdS filminin yasak enerji aralığı değeri 2,42-2,5 eV arasında değişmektedir. Bu özelliklerinden dolayı CdS heteroeklem güneş pillerinde gelen ısınları toplayıp iletme sokan pencere materyali olarak tercih edilmektedir [2].

CdS dar bant aralığına sahip CuInSe₂ (1,01 eV), Cu₂S (1,2 eV), InP (1,35 eV) ve CdTe (1,45 eV) gibi yarıiletkenler ile birlikte heteroeklem güneş pillerinin üretiminde kullanılmaktadır [2].

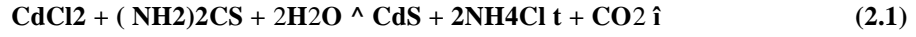
Güneş pillerinde pencere materyal olarak kullanılacak malzemenin düşük özdirence sahip olması gerekir. CdS, yüksek özdirence sahip bir malzeme olduğundan özdirenci, güneş pillerinin seri direncini kontrol etmek üzere içine bazı katkı maddeleri katkılanarak düşürülmektedir [16].

Örneğin CdS ince filmleri, CdTe, CuInSe₂, Cu₂S ve InP gibi yarıiletkenlerle birlikte heteroeklem güneş pillerinde pencere malzemesi olarak verimliliği arttırmak için kullanılmaktadır. CdS filmleri hangi teknikle elde edilirse edilsin yüksek geçirgenliğe ve yüksek elektriksel iletme sahiplerdir [14].

CdS ince filmlerindeki azınlık taşıyıcılarının ömrü güneş pillerinin üretiminde önemli bir parametredir. n-tipi yarıiletken materyallerde elektron yoğunlu hole yoğunluğundan büyük olacağından elektriksel iletkenliğe elektronlardan gelen katkı daha fazla olacaktır. Bu nedenle n-tipi yarıiletkenlerde elektronlara çoğunluk taşıyıcıları (nn) ve hollere ise azınlık taşıyıcıları (pn) denir [2].

CdS ince filmleri ilk olarak buharlaştırma, püskürtme ve Spray Pyrolysis teknikleri tarafından üretilmiştir. Daha sonraki yıllarda Kimyasal Banyoda Çöktürme (CBD), Metal Organik Kimyasal Buhar Çöktürme (MOCVD) ve Moleküler Demet Epitaksi (MBE) teknikleri de üretimde geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur [16].

Chamberlin ve Skarman ilk defa Kimyasal Püskürtme metodunu kullanarak CdS ince filmlerini, kadmiyum tuzları ve sülfür içerikli organik bileşimler kullanarak üretmiştir. Fakat üretimde kadmiyum klorür ($CdCl_2$) ve thiourea ($CS(NH_2)_2$)'nin kullanılması daha yüksek kalitede filmler oluşturmaktadır. Money ve Reading, kimyasal püskürtme (spray pyrolysis) metodunu kullanarak CdS'ün elde edilmesinde aşağıdaki kimyasal formülü çıkarmışlardır [14].



Bu denkleme göre, CdS için $CdCl_2$ Cd kaynağı ve $(NH_2)_2CS$ 'de S kaynağıdır. Ortalama $261 \pm ^\circ C$ taban sıcaklığında cam tabanlar üzerine bu çözeltiler püskürtüldüğünde CdS polikristal yapı oluşmaktadır [16]. CdS ince filmleri hangi teknikle elde edilirse edilsin yüksek geçirgenlik ve yüksek elektriksel iletme sahip olmaları istenir. Yarıiletken CdS ince filmleri yüksek derecede kararlı hegzagonal faz ve kübik faz olmak üzere iki farklı yapısal faz içerir [2].

X-Işını kırınım desenlerinden elde edilen örgü sabiti hegzagonal fazlı CdS için $a=4,136 \text{ \AA}$ ve $c=6,713 \text{ \AA}$; Kübik fazlı CdS için $a=5,825 \text{ \AA}$ ' dur. Literatürde hegzagonal ve kübik yapının yanı sıra karışık yapılı CdS filmlerinde üretildiği görülmektedir [2].

Güneş pillerinin üretiminde, uygun band aralıkları, optik absorpsiyonları ve her iki materyalin iyi örgü uyumundan dolayı n-CdS/p-CdTe ve n-CdS/p-CuInSe₂ heteroeklemleri uygun yapıdaki bileşiklerdir. Eklem bölgesindeki ara yüzey durumlarının ve tuzakların varlığı heteroeklem yapıların temel özelliği olup elektriksel özellikleri etkilemektedir. Ayrıca açık devre voltajında belirgin bir artışı sağlayan şeffaflık ta bu pillerin yapımında istenen bir özelliktir. 1950'li yıllarda laboratuvar koşullarında başlayan n-tipi CdS film üretiminde 1980'li yıllarda %10 verimliliğe ulaşılmıştır.

Günümüzde absorblama özelliği olan maddelerden yapılmış olan düşük değerli heteroeklem güneş hücrelerinin yapımı için yüksek verimliliği olan " $>> 15,8 \%$ " geniş yüzeyli bir pencere materyali olarak düzenlenen bu tip materyaller fotokondüktörler, laser elemanları, optoelektronik cihazların ve non-lineer optik araçların ve diğer akıllı fotonik materyallerin üretiminde kolaylık sağlamaktadır. Ayrıca gösterim sistemlerinde, düz TV ekranlarında, medikal ve endüstriyel bulguları gösteren ekranlama elemanlarında geniş uygulama alanları bulmaktadır [9].

Heteroeklem güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılan CdS ince filmleri doğrudan band geçişli ve n tipi fotoiletken yarıiletken malzeme olmasından dolayı verimlilikleri üzerinde etken olan azınlık taşıyıcıları hakkında çalışmalar yapılmaktadır [9]. İnce polikristal filmler ve polikristal bileşik yarıiletkenler geliştirme yönündeki çalışmalar maliyeti yüksek olmasına rağmen yapılmakta ve bu konuda endüstriyel perspektifi baz alan, malzemelerin kendilerini olduğu kadar performans sınırlarını da inceleyen çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır [9].

CdS filmlerin örgü sabiti ve kristalografik yapısı büyültme sıcaklığından önemli ölçüde etkilenir. Oda sıcaklığı ile 150°C arasındaki alt tabaka sıcaklıklarında CdS filmler kübik yapıdayken 170°C ve üzeri sıcaklıklarda hegzagonal yapıdadırlar. 150°C ile 170°C arası sıcaklıklarda ise kübik ve hegzagonal yapıdan oluşan iki farklı yapı elde edilmiştir. 200°C ve yukarı sıcaklıklarda ise tercihli yönelim etkileri görülür. CdS filmlerin tanecik ebatları sıcaklıkla artarken, yüzey pürüzlülüğü de sıcaklığın artması ile önce azalır ve 150°C'nin üzerinde tekrar artmaya başlar [17]. Kimyasal püskürtme yöntemi ile büyütülen CdS filmlerde, band aralığı ve temel optik soğurma kısmı mikro yapıdan etkilenmemiştir. Yayılım dağılımı film kalınlığı ile artarken büyültme sıcaklığının artması ile azalır. Çok yüksek sıcaklıklarda (500°C ve üzeri) ise filmler pürüzlü ve yarı saydam bir hale gelir [17]. Berg ve ekibi, spreylere piroliz ile büyütülen CdS filmlerin morfolojisinin ve tanecik yapısının, CdS band aralıklarınıninkinden daha uzun dalga boyları için geniş optik yayılım ve yüksek soğurma katsayıları ürettiğini gözlemlemişlerdir [17].

2.4 Bor Elementi

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom kütlesi 10,8 g, yoğunluğu 2,84 g/cm³, erime noktası 2200°C ve kaynama noktası 3660°C olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan oluşur. Bor kristal iken siyah renkli, sert ve katı haldedir. Amorf durumda ise toz halde ve siyah renklidir. Bor tabiatta serbest olarak bulunmaz. Bor elementi, doğada 150'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur [18].

Bor mineralleri, bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup, dünyada bor elementi kapsayan yüzlerce mineral bulunmasına rağmen ticari öneme sahip olanları çok azdır [18].

Borun saf elementi ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlı olmaktadır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta sülfürik asitle reaksiyona girer ve borik asit oluşur [19].

Endüstride yüksek saflıkta bor elde edilmesi zorlu işlemler gerektirir. Genellikle doğada tek başına bulunmayan bor, oksijenle bileşik halinde (bor oksit B_2O_3 olarak) bulunur. Bor oksit'in, Na, Ca, Mg gibi metal elementlerle yaptığı bileşiklere borat adı verilir. Boratlar dünyada en çok bulunan bor mineralleridir. Yüksek sıcaklıkta borun oksijen ile reaksiyonu sonucu borik asit (B_2O_3), nitrojen ile reaksiyonu sonucu bornitrit (BN), metaller ile magnezyumborit (MgB) ve titanyumdiboronit (TiB) diğer endüstride kullanılabilir ürünleri oluşmaktadır [20].

Bor bir yarı iletken olup sıcaklık arttıkça iletkenliği artar. Yarı iletkenlik şu şekilde açıklanabilir: Oda sıcaklığında elektronlar merkezi çekirdeğe sıkı bağlanmış olup serbest hale geçmeleri güçtür. Sıcaklık arttıkça serbest hale geçerek kristal içersinde harekete geçerler. Sıcaklık yükseldikçe kristal örgüsünün titreşiminin artmasından dolayı direnç artsa da serbest hale gecen elektron sayısı arttığından maddenin iletkenliği artar. Bor elementinin fiziksel özellikleri kısaca Tablo 3'de verilmektedir

[18] .Çizelge 2.2 Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri [18].

| Özellik | Değeri |
|---|---------------------------------------|
| Atom kütlesi | 10,8110 + 0,003 |
| Erime noktası | 2190 + 20 °C |
| Kaynama noktası | 3660 °C |
| Isıl genleşme katsayısı (25-1050 °C arası için) | $5 \times 10^{-6} - 7 \times 10^{-6}$ |
| Mohs sertlięi (elmas -15) | 11 |

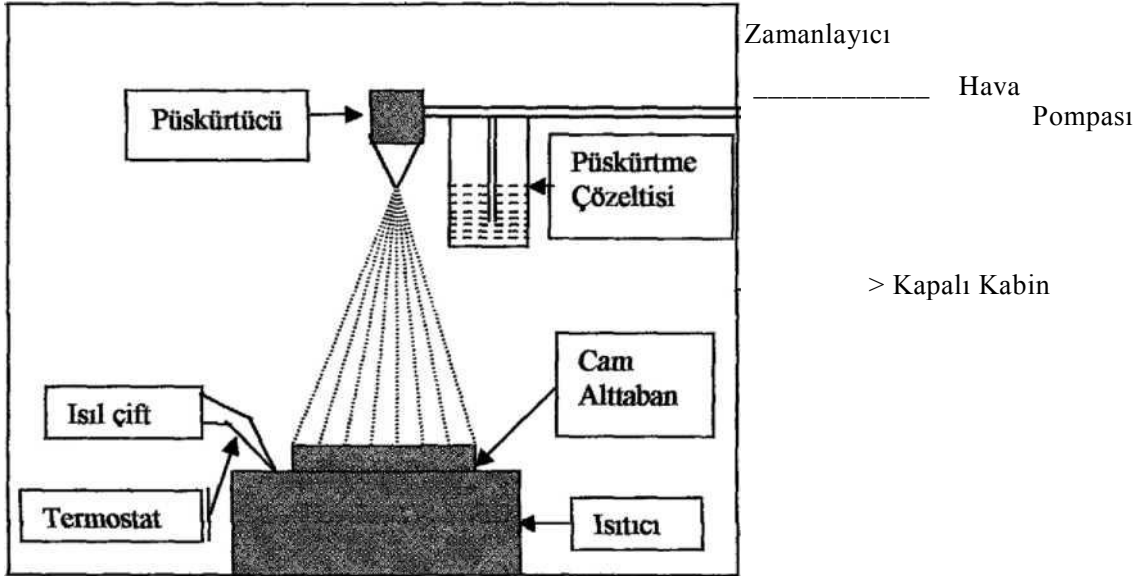
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Giriş

Bu bölümde, ilk önce Bor katkılı CdS ince filmlerinin oluşturulması daha sonra da elde edilen bu ince filmlerin elektriksel, optik ve yapısal özelliklerini belirlemek için kullanılan ölçüm yöntemleri açıklanacaktır.

3.2 Film Oluşturma Sistemi

Bu çalışmada, kimyasal püskürtme yöntemine dayalı atmosferik ortamda yarıiletken filmler oluşturmaya elverişli şematik görüntüsü Şekil 3.1' de verilen aşağıdaki sistem kullanılarak bor katkılı CdS filmleri oluşturulmuştur. Kullanılan sistem şekilde görüldüğü gibi, püskürtme sistemi, ısıtıcı, sıcaklık kontrol sistemi ve zaman ayarlayıcısından oluşmaktadır.



Şekil 3.1 Püskürtme Sistemi [13].

3.3 Püskürtme Sistemi

Bu sistem püskürtme eriyiğinde ısıtılmış cam alt tabanlar üzerine homojen ve damlacıklı bir yapıda püskürtme yapılabilmesi için kullanılmaktadır. Damlacıklar, kendilerini ve aynı zamanda taşıyıcı gaz akış oranını meydana getirmek için kullanılan püskürtücü ağzının geometrisine bağlı olarak farklı büyüklüklerde olabilir. Bu çalışmada, taşıyıcı gaz olarak hava kullanıldı ve püskürtme eriyinin akış oranı bir hava motorunun yardımıyla dakikada 5 ml püskürtme yapacak şekilde ayarlandı. Diğer taraftan, damlacıklar büyüklüğünü etkileyen başka bir faktör daha vardır. Bu da püskürtme ağzının alt taban yüzeyinden olan yüksekliğidir. Bu yükseklik ayarlanabilir ve en iyi kaliteye sahip örnekleri oluşturmak için uygun olan en iyi yükseklik deneysel olarak bulunur.

3.4 Isıtıcı

Üzerinde film oluşturulacak alt taban olarak kullanılan cam lamellerin ısıtılmasında kullanılır ve bir çelik plaka altına izole edilerek sarılmış rezistanstan oluşmaktadır. Isıtıcı gücü 2500 W olup 220 V ve 50 Hz' de alternatif akımla çalışmaktadır.

3.5 Sıcaklık Kontrol Sistemi (Termostat)

Kaliteli ince film örneklerinin oluşturulmasında filmin oluşumunu etkileyen en önemli faktörlerden biri alt taban sıcaklığının istenilen değerde sabit tutulmasıdır. Bu nedenle, film oluşturma sisteminde ısıtıcıyı istenilen sıcaklıkta sabit tutabilmek için

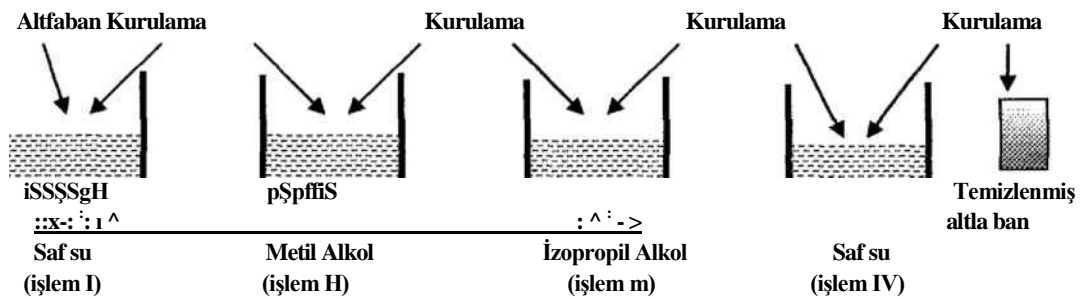
0 - 1200 C arasında ± 5 C duyarlılıkta sıcaklığı kontrol edebilen termostat sistemi kullanılmıştır. Sıcaklık kontrol sisteminin çalışma prensibi şu şekildedir; alt taban istenilen sıcaklığa ulaştığında ısıtma işlemi durur ve otomatik olarak hava motoru devreye girerek püskürtme işlemini başlatır. Püskürtme işlemi esnasında alt tabanda bir sıcaklık düşüşü olursa, hava motoru durur ve termostat sistemi tekrar devreye girerek ısıtma işlemini başlatır. Bu işlem ince film oluşumu tamamlanana kadar devam eder.

3.6 Zaman Ayarlayıcı

Sistemde püskürtme boyunca hava motorunun çalışma zaman aralığını (gaz akış zamanını) ayarlar. Bu zaman 1 saniyeden 9 saniyeye kadar ayarlanabilir. Termostatla uyumlu şekilde çalışır. Çalışmalarımızda püskürtme ve durma zamanları 3 saniye olarak seçilmiştir.

3.7 Alt Tabanların Hazırlanması

Üzerine yarıiletken film oluşturulacak olan alt tabanların fiziksel özellikleri, yarıiletken filmin kalitesi üzerinde en etkili olan faktörlerden biridir. Oluşturulan filmlerde kristalleşme alt tabanın kristal yapısına, $CdCl_2$ ve $SC(NH_2)_2$ tuzlarından elde edilen eriyiklerdeki Cd ve S iyonlarının oranlarına bağlıdır. Amorf tabanlar üzerinde kristalleşme oranı yüksek olduğu için ve cam amorf yapıya sahip olduğundan dolayı alt taban olarak cam kullanılmıştır. Kristalleşme, aynı zamanda cam alt tabanların yüzey düzgünlüğüne ve temizliğine de sıkı sıkıya bağlıdır. Bu nedenle, ince film oluşturulmadan önce cam alt tabanlar bir ön temizlemeye tabi tutulurlar. Bu işlem Şekil 3.2'de görüldüğü gibi dört aşamada gerçekleştirilir.



Şekil 3.2 Cam alt tabanların temizlenme işlemi [11].

Şekil 3.2' deki işlem sırasına göre tüm cam alt tabanlar temizlenir:

1. İşlem: Cam alt tabanlar üzerlerinde bulunabilecek tozların temizlenmesi için birinci kapta bulunan saf su içerisinde 15 dakika bekletilir. Daha sonra saf sudan çıkarılarak temiz bir ortamda kurutulur.
2. İşlem: Saf su ile temizlenmiş olan cam alt tabanlar üzerlerinde bulunabilecek yağ ve diğer lekelerden temizlenmesi için içerisinde metil alkol bulunan ikinci kapta 15 dakika bekletilir. İşlem tamamlandıktan sonra cam alt taban dışarı alınır ve temiz bir ortamda kurutulur.
3. İşlem: İkinci kapta metil alkolle temizlenmiş ve kurutulmuş olan cam alt tabanlar yüzeyinde oluşabilecek pürüzlerin giderilerek yüzey düzgünlüğünün sağlanması için içerisinde izopropil alkol bulunan üçüncü kapta 15 dakika bekletilir ve daha sonra kaptan çıkarılarak kurutulur.
4. İşlem: Bu aşama ön temizlemenin son aşamasıdır. Yukarıdaki işlemlerle temizlenmiş olan cam alt tabanlar üzerlerinde kalabilecek istenmeyen son kalıntıların da temizlenmesi için dördüncü kapta bulunan saf su içerisinde 15 dakika daha bekletilir ve daha sonra kurutularak ön temizleme işlemi tamamlanmış olur.

3.8 Püskürtme Çözeltisinin Hazırlanması

Bu çalışmada, kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak birçok bor katkılı CdS filmleri hazırlanmıştır. Bu yöntemle bor katkılı CdS film oluşturmak için kullanılan çözelti püskürtme çözeltisi olarak adlandırılır. İlk olarak, istenilen miktarlarda $CdCl_2$ ve $SC(NH_2)_2$ tuzları tartılır ve daha sonra her iki tuzda içerisinde 100 ml saf su bulunan bir kaba konulup karıştırmak suretiyle eritilir. Daha sonra %0, %1, %3, %5 oranlarında H_3BO_3 (borik asit) eklenir. Böylece püskürtme çözeltisi hazırlanmış olur.

3.9 CdS İnce Film Örneklerinin Oluşturulması

Bor katkılı CdS filmleri oluşturmak için ilk olarak, çözeltinin püskürtme hızı yaklaşık olarak 4-5 ml/dk olacak şekilde ayarlanır (bu işlem otomatik olarak yapılır) ve püskürtme ağzı alt tabakadan 20 cm yükseklikte sabitlenir. Daha sonra, hazırlanan püskürtme çözeltisinden 100 ml alınarak püskürtme içerisine konulur ve termostat 350 °C ayarlanarak ısıtıcının ısıtma işlemine geçmesi sağlanır. Cam alt taban sıcaklığı 350 °C ulaştığı zaman otomatik olarak ısıtıcı devreden çıkar ve hava basma sistemi devreye girerek püskürtme işlemini başlatır. Hava pompa sistemi zaman ayarlayıcı sistem yardımıyla püskürtme işlemini 20 saniye aralıklarla 3 saniye püskürtme yapacak şekilde ayarlanır.

Hazırlanan 100 ml çözelti, alt taban sıcaklığı 350 C olan cama tamamen püskürtülür. Bu süreç sonunda cam üzerinde katkısız CdS ve bor katkılı CdS filmler katı olarak cam üzerinde oluşur. Ayrıca bu teknikle elde edilen filmler polikristal yapıda olmaktadır.

Çizelge 3.1 Hazırladığımız CdS filmlerinin CdCl₂, SC(NH₂)₂ ve H₃BO₃ (Borik Asit)

Katkısı oranları.

| T (taban sıcaklığı) | CdCl ₂ (Kadmiyum Klorür) | SC(NH ₂) ₂ (tihorua) | H ₃ BO ₃ (Borik Asit Katkısı) |
|---------------------|--|--|--|
| 350°C | 1 g | 1 g | % 0 |
| | | | % 1 |
| | | | % 3 |
| | | | % 5 |

3.10 X- Işınları Kırınım Desenleri

Üç boyutlu uzayda periyodik olarak tekrarlanan bir desenin atomlarından meydana gelmiş bir katı olarak tarif edilebilen kristal yapı, materyali oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesi ile oluşur.

Kristal katıların yapısı hakkındaki bilgiler, numunenin dış görünüşünün makroskopik veya mikroskopik incelenmesi ile elde edilir. Görünür ışığın dalga boyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki boşluklarla kıyaslandığında oldukça büyük olduğundan, numunenin yüzeyini görünür ışıkla aydınlatılarak yapı hakkında bilgi elde edilemez. Materyale gönderilen ışığın dalga boyunun kristal içindeki boşluklarla aynı boyutta olması kristal hakkında bilgi elde etmeyi kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle dalga boyları atomik boyutla kıyaslanabilecek kadar küçük olan x-ışınları kullanılmaktadır.

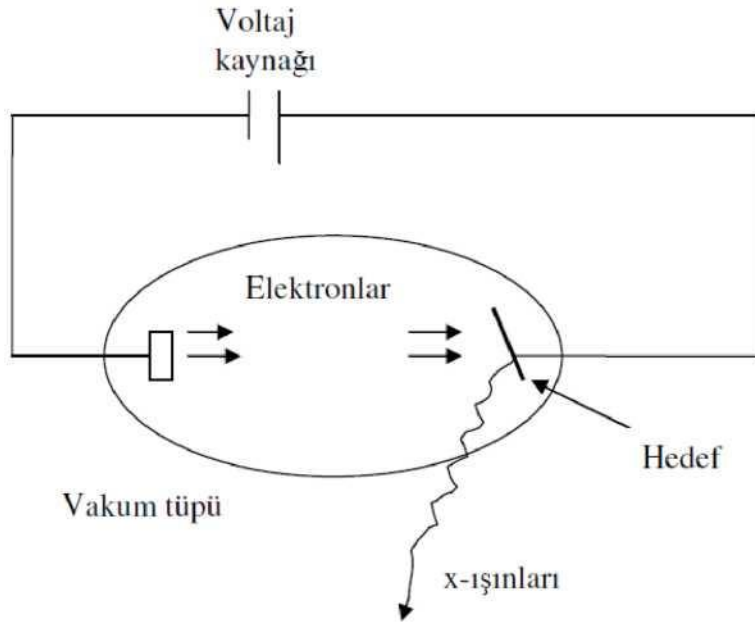
İlk olarak Max von Laue 1912 yılında bir kristali x-ışınları kullanarak incelemiştir. Dalga boyu x-ışının dalga boyu kadar küçük olan nötronlar veya elektronlar kullanılarak da kristalin yapısı hakkında bilgi sahibi olunabilir. Fakat en fazla kullanılan yöntem x-ışını kırınım desenleridir.

3.10.1 X- Işınlarının Özellikleri

X-Işınları 1895’de Alman fizikçi Roentgen tarafından keşfedilmiştir. Bu ışınlar adi ışıktan farklı olarak görünür bölgede bulunmazlar. Görünen ışıktan çok daha fazla nüfuz edicidir. İnsan vücudu, tahta, oldukça kalın metal parçaları ve diğer saydam olmayan cisimler içinden kolayca geçebilirler [16].

X-Işınları, ışıkla tamamen aynı tabiatta fakat çok daha kısa dalga boylu elektromanyetik radyasyonlardır. Difraksiyonda kullanılan x-ışınlarının dalga boyu 0,5- 2,5 Å° arasındadır. Oysaki görünen ışığın dalga boyu 6000 Å° mertebesindedir [16].

X-Işınları, yüksek hızdaki elektronların bir metal hedefe çarpması sonucu oluşur. X-ışınlarını elde etmek için x-ışını tüpü kullanılır. Sekil 3.1.’de x-ışın demetini elde etmek için basit bir deneysel düzenek görülmektedir [16].



Şekil 3.3 X-Işınlarının elde edilmesine ait diyagram(x-ışını tüpü).

Şekil 3.1'deki diyagrama göre, vakum tüpünün katodundan gelen elektronlar, tüpün bir ucundan diğer ucuna büyük bir voltaj uygulanarak hızlandırılır. Hızlandırılan yüksek kinetik enerjili elektronlar bu enerjiyle metalik hedefe çarparlar ve bu çarpışmada durdurulan veya yavaşlatılan elektronlar maksimum enerjili fotonları yani minimum dalga boylu x-ışınlarını meydana getirirler. Hedefe çarpan elektronların kinetik enerjilerinin çoğu ısıya, %1'den daha azıda x-ışınlarına dönüşür. Hedefe çarpan ışınlar analiz edildiğinde bu ışınların farklı dalga boylarının bir karışımı olduğu görülür. Ayrıca ışık şiddetinin dalga boyu ile değişiminin, tüpün voltajına bağlı olduğu gözlenmiştir [16].

3.10.2 X- Işınları Kırınımı

Kırınım teknikleri, kristal yapılarının incelenmesinde kullanılır. Kristal üzerine düşürülen ışın demetinin kırınım örneği incelenerek, kristal yapısı belirlenmektedir. Kristal yapısı fotonlar, nötronlar ve elektronların kırınımı yoluyla incelenir [16].

Bir X-ışını fotonun enerjisi dalga boyuna bağlı olarak

Burada, h Planck sabiti olup değeri $h=6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s'dir. Denklem 3.1'de yer alan sabit değerlerin yerine yazılması ile dalga boyu X için aşağıda verilen denklem elde edilir:

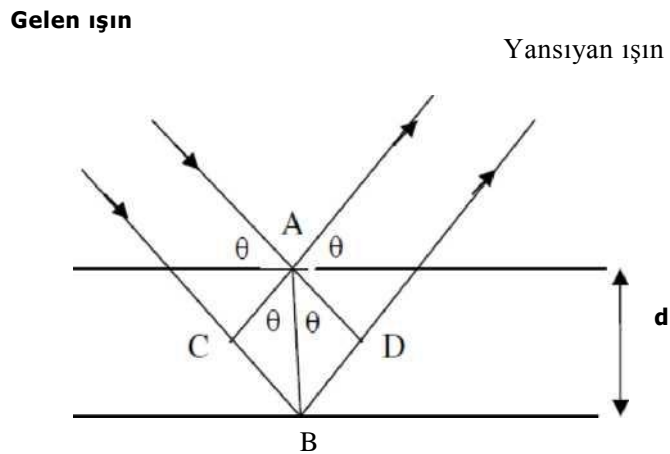
Bragg Yasası X ve θ 'nin uyumunu gerektirir. Üç boyutlu bir kristale herhangi bir açıyla çarpan X dalga boyuna sahip tek renkli X-ışınları, genel olarak kristal tarafından yansıtılmayacaktır. Bu kristalde Bragg yansımaları gerçekleştirmek için, dalga boyunun veya açının taranması gerekir. Kırınım yöntemleri özellikle bunları gerçekleştirmek için düzenlenmiştir [13].

5000 Å 'a kadar optik dalga boylarında bir ışının kristal atomlarının her birinden saçılması sonucu bildiğimiz optik kırınım meydana gelir. Fakat görünür ışığın dalga boyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki aralıklara kıyasla oldukça büyük olduğundan, materyalin yüzeyini görünür ışıkla aydınlatarak yapı hakkında iyi bilgi edinilemez. Gelen ışının dalga boyu örgü sabiti boyutlarında veya daha küçük ise, bu kez kırınım olayı çok farklı doğrultularda oluşabilir [16].

Materyallerin kristal yapıları ile ilgili çalışmalarda x-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. Bir x-ışınının enerjisi, dalga boyu ile ters orantılıdır ve enerjisi $E = h c / X$ 'dir. Dalga boyu ise 0,1 Å ile 100 Å arasında değişir. Kristal çalışmalarında 0,2 Å ile 2,5 Å arasındaki dalga boylu x-ışınları kullanılır [21].

X-Işınlarının kristalde kırınımına uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekmektedir. Bir kristale x-ışını gösterildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Böylece, kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalga boyunda ışın yayınlırlar. Kristaldeki her atomun bütün elektronları, x-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışın yaparlar. Aynı frekansta ışın yapan bu örgü noktalarındaki atomlar birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışınlar bazı yönlerde ise zayıflatırlar. Yani, bu ışınlar kuvvetlendirici ve zayıflatıcı girişim yaparlar. Girişim ile kuvvetlenmiş ışınlar, fotoğraf filmi üzerinde desen oluştururlar [21].

X Işınlarının dalga boyu, kristallerin örgü sabiti boyutunda olduğu için kristal yapılarının anlaşılmasında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bir kristaldeki kırınım olayının basit bir açıklaması, W.L.Bragg tarafından yapılmıştır. Kristal yapısının incelenmesinde Bragg yasasından yararlanılır. Gelen bir ışının kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan yansımalarının bir düzlem aynadaki gibi olduğunu varsayarsak her tabaka ayna gibi, gelen ışının bir kısmını yansıtacaktır. Gelme açıları belli değerlere sahip olduğu zaman yansıma meydana gelir. Bu değerler, kristalin dalga boyu ve örgü sabitlerine bağlıdır. Gelen ışın demeti, bu düzlemlerden kısmen de olsa yansır ve yansıtılan ışınlar eş zamanlı olarak dedektörde toplanır ve bize kristal yapısı hakkında bilgi verir [16]. Şekil 3.2.'de x- ışınlarının kristal tarafından kırınımı görülmektedir.



Şekil 3.4 X ışınlarının kristal tarafından kırınımı.

Şekil 3.4’de görüldüğü gibi, paralel örgü düzlemlerinin d aralıklarla sıralandığını varsayarsak, komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur ve θ gelen ışının düzlemlerle yaptığı açıdır. Yapıcı girişim olayı için, ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farklarının dalga boyunun tam katları olması gerekir.

Buna göre yol farkı;

$$CB + BD = n\lambda \quad (3.3)$$

ile ifade edilir. Bağlantı düzenlenecek olursa;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. Bu bağlantı Bragg yasası olarak bilinir. Bağlantıda d , kristal düzlemleri arasındaki uzaklık, λ gelen ışığın dalga boyu ve n , yansıtma mertebesidir. Bragg yansımasının gerçekleşebilmesi için $\lambda < 2d$ olması gereklidir. Görünen ışık kullanılmasının nedeni budur. Bir tek düzlemden yansımanın düzlem ayna gibi olmasına rağmen, ancak belirli θ açılarında tüm paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar yapıcı bir girişim sonucu kuvvetli bir yansıma yol açar. Her düzlem ideal bir yansıtıcı olsaydı sadece birinci düzlemden yansıma olur ve her dalga boyunda yansıma gerçekleşirdi [16].

Burada;

d , kristal düzlemleri arası uzaklığı,

n , tam sayıyı

λ , ışının dalga boyunu göstermektedir.

X-Işınları kristalografisinde genellikle $n=1$ alınır. Çünkü kırınıma uğrayan ışının şiddeti hızla azalmaktadır.

X-Işını kırınım verileri çeşitli yöntemler kullanılarak belirlenir. Bu yöntemler arasındaki farklılıklar, kullanılan numune ve ışıktan kaynaklanmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan toz yönteminde, toz haline getirilmiş kristal örnekleri pek çok sayıda olacak şekilde bir arada toplanır. Sonra üzerlerine belirli bir doğrultudan tek dalga boylu x-ışını demeti düşürülür. Bragg açısı değişkendir [21]. Bu çalışmada, toz yöntemi kullanılarak x-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir.

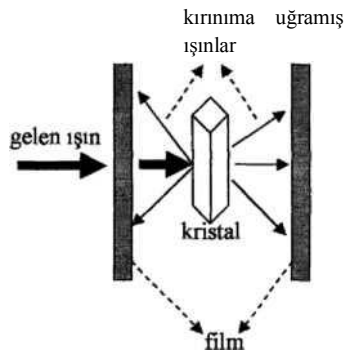
Kristal yüzeyine gönderilen x-ışınlarının, kristal atomlarının oluşturduğu düzlemlerden yansımaları sonucunda, yansıtılan ışınların dedektörde toplanmasıyla x ışınlarının kırınım desenlerini elde ederiz. X-ışını kırınım desenlerindeki piklerin şiddeti ve yarı pik genişlikleri bize filmlerin kristalleşmesinin iyi ya da kötü olduğu hakkında bilgi verir. Pikler, keskin ve şiddetli ise kristalleşmenin iyi, geniş ve şiddetleri düşük ise kristalleşmenin iyi olmadığı sonucuna varılır [16].

$2d\sin\theta = n\lambda$ Bragg kanunu gerçekleşince kırınım meydana gelir. Bu denklem, herhangi bir kristal için λ ve θ üzerine bazı sınırlamalar getirir. Bragg kanununun gerçekleşmesi için deney devamınca ya λ 'yı ya da θ 'yı sürekli olarak değiştirmek gerekir. λ ve θ 'nın değiştirilme tarzına göre üç esas kırınım metodu vardır. Laue metodu ve Döner kristal metodu tek kristallerin incelenmesinde kullanılır. Toz metodunda ise polikristaller incelenir [16].

| | λ | θ |
|----------------------|-----------|----------|
| Laue metodu | Değişken | Sabit |
| Döner kristal metodu | Sabit | Değişken |
| Toz metodu | Sabit | Değişken |

3.10.3 Laue Metodu

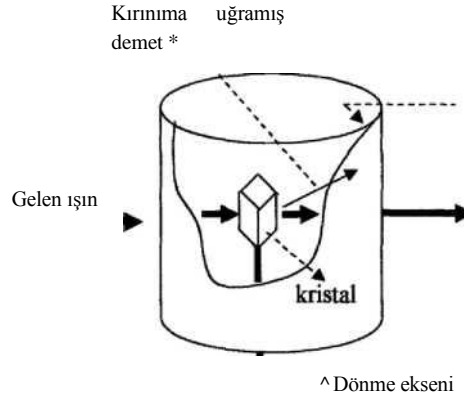
Laue yönteminde, sürekli dalga boylu X-ışını ya da nötron ışınımı demetinde tekli bir kristal hareketsiz durur. Bu kristal, Bragg Yasası'nı sağlayan d aralıklı ve θ gelme açılı düzlemler için λ 'nın kesikli değerlerini seçer ve saçılmaya uğratar. Geniş dalga boyu aralığında $0,2 \text{ \AA}$ a kadar X-ışını verecek şekilde bir kaynak kullanılır [13].



Şekil 3.5 Laue yöntemi için deneysel düzenek.

3.10.4 Döner Kristal Metodu

Tek kristal, tek renkli X-ışını veya nötron demetinin yolu üzerine sabit bir eksen etrafında kolayca dönebilecek şekilde yerleştirilir. Dönme eksenini ile aynı eksenli silindirik iç yüzeyine fotoğraf filmi yerleştirilir. Gelen ışın bir süzgeçten geçirilerek veya bir kristalden yansıtılarak tek renkli (tek dalga boyu) hale getirilir. Burada, kristalin belirli düzlemlerinden birinin dönme eksenine paralel hale getirilmesine dikkat edilir [13].



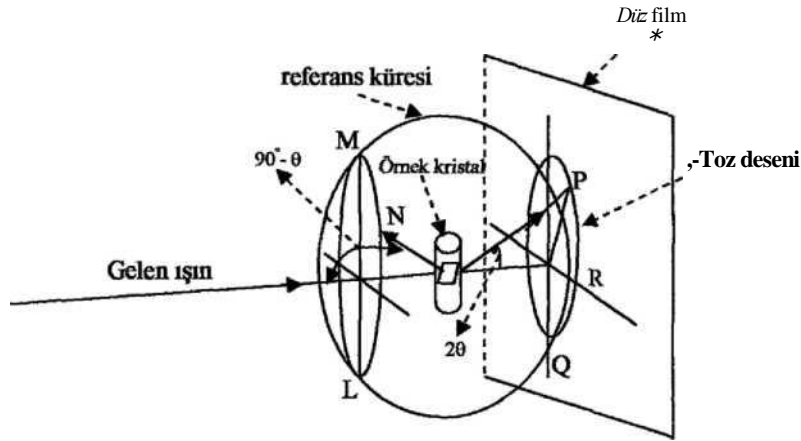
Şekil 3.6 Döner Kristal Metodu için deneysel düzenek.

Kristal, eksenini etrafında döndürüldükçe değişik düzlemler Bragg Yansıması için uygun konumlara gelirler. Gelen demetteki ışınların dalga boyu sabit olduğundan, ışının düştüğü paralel düzlem takımı için gelme açısı θ ve düzlemler arası d uzaklığı Bragg Yasası'nı sağladığı zaman kırınım meydana gelir. Düşey dönme eksenine paralel bütün düzlemlerden yansıyan ışınlar, yatay düzlem içinde meydana gelen sıfır tabaka çizgisini oluşturacak şekilde kırınım verir. Diğer tabakalar ise yansıma verirler. Değişik kristal yönelimleri için açılar ve şiddetler kırınım deseninden çıkarılarak birim hücredeki atomların yerleri ile birim hücrenin şekli ve büyüklüğü tayin edilir [13].

3.10.5 Toz Metodu

Bu yöntemde, toz haline getirilmiş örnekler kullanılır. Toz örnek, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüpün içine konulur. Tek renkli ışın, bu tüpün dönme eksenine dik olarak gelecek şekilde yeteri kadar ince bir demet şeklinde olmalıdır. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme eksenine paralel olarak silindirin iç yüzeyine yerleştirilmelidir.

Çok sayıda küçük kristal taneleri tüpte rastgele yöneldiğinden, her zaman Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bundan dolayı kırınıma uğramış ışın saçılır. θ ve 2θ 'nin her ikisi birden ölçülebildiğinden, düzlemler arası d uzaklığı hesaplanabilir. Tüpün içindeki örnek tüp ile beraber döndürülürse, her yeni durum için başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Böylece, aynı dalga boylu ışın için farklı her düzlem uzaklığına karşılık gelen bir kırınım oluşur. Kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabiti büyük bir duyarlılıkla tayin edilir.



Şekil 3.7 Toz deseninin ortaya çıkışı.

3.11 Elektriksel Ölçümler

Bu çalışmada Van der Pauw metodu kullanılarak püskürtme yöntemiyle hazırlanmış olan ince film örneklerinin öz direnç, iletkenlik ve Hall mobilite değerlerini bulmak için kullanılan yöntemler ve bunlara ait teorik bilgiler verilecektir.

3.11.1 Özdirenç Ölçümü

Bir iletkenin direnci

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3.5)$$

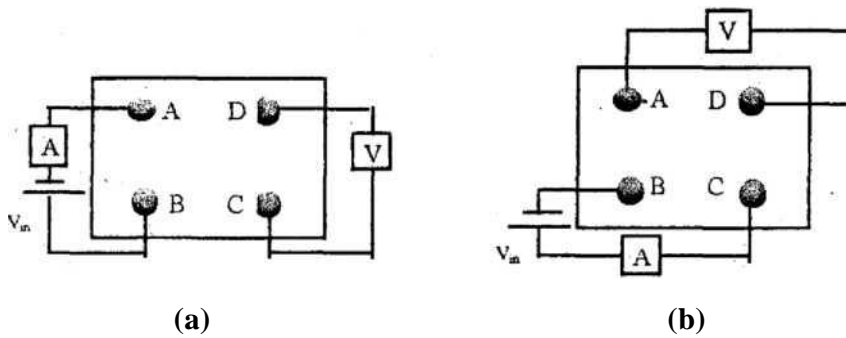
Burada, L iletkenin uzunluğu ve A ise kesit alanıdır. Bu ifadeye göre, iletken boyunca akım yoğunluğu J nin sabit olduğu (iletkenin her noktasında aynı değere sahip) kabul edilmiştir.

Şimdi, iletkenin sabit alanına (bazı kısımları geniş, bazı kısımları dar) sahip olmadığını kabul edelim. Bu durumda yukarıda verilen direnç ifadesi geçerli olmaz. Genel olarak, ölçülen özdirenç iletkenin hacmi üzerinden özdirençlerin ağırlıklı ortalamasıdır. “Ağırlık” akım yoğunluğunun karesi ($J^* J$) alınarak hesaplanır.

Akım, iletken içinde bir bağlantı noktası içerirse numune içindeki akım yoğunluğu, bağlantı noktası altında aniden artar. Akış yönündeki akım, hızlı bir şekilde yayılır ve her noktada oldukça sabit olur. Akım, çıkış bağlantısında tekrar toplanmalıdır. Etkin

numune direnci, sabit olmayan akım yoğunluktan dolayı ($R - p \sim$) ile ifade edilmez ve hesaplaması oldukça zordur.

Yukarıda anlatılan problem dört-nokta ölçümü ile çözülebilir. Dört-nokta ölçümünde, akım yoğunluğunun değişmez olduğu ilerleme yönündeki (akımın ilerleme yönü) voltaj düşmesi ölçülür. Direnç, voltaj probleminin ayrılma aralığı kullanılarak numune özdirençinin hesaplanmasıyla bulunabilir.



Şekil 3.8 Özdirenç ölçümü [11].

3.12 Hall Mobilitesi Ölçümü

Çoğunluk taşıyıcılarının (elektronların) Hall mobilitesini hesaplamak için şu yol izlenir. İlk olarak, örneklerin öz dirençleri dört nokta prob yöntemiyle ölçüldükten sonra, yine aynı yöntem uygulanarak Hall mobilitesi ölçümü gerçekleştirilir. Bu uygulama sırasında değişiklik, içteki iki prob akım yönüne paralel iki kenar arasındaki voltajı ölçecek şekilde yerleştirilmesi ile gerçekleştirilir. Sadece ortadaki iki probun yerlerini değiştirmek suretiyle yapılır.

3.13 Optik Ölçümler

Örneklerin bant aralığı enerji değerini belirlemek için, farklı dalga boylu fotonlara karşılık örneğin soğurma katsayılarını bilmek gerekir. Bu amaçla, 500-1100 nm. dalga boyu aralığında çalışan bir spektrometre, geçiş ve soğurma ölçümleri için kullanılmıştır. Soğurma ölçümleri yapılırken, spektrometredeki çift ışığın birinin önüne ince film örneği diğerinin önüne de kaplanmamış alt taban cam konularak alt taban camından kaynaklanan soğurma etkisi ortadan kaldırılmıştır. İlk olarak, spektrometre kullanılarak farklı dalga boylarına karşılık geçiş değerleri (I / I_0) bulundu. Daha sonra farklı dalga boylarına karşılık gelen soğurma katsayısı a , örneğin kalınlık değerini ve geçirgenlik değerlerini aşağıdaki denkleme koymak suretiyle hesaplandı.

Burada d , örneğin optik yol uzunluğudur.

3.14 Yapısal Ölçümler

Hazırlanan örneklerin yapısal özelliklerinden olan kristalleşme ve doku oluşmalarını incelemek için XRD yöntemi kullanılmıştır. XRD ölçümleri için dalga boyu $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ olan CuK α radyasyonu veren X-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Bütün örneklerin XRD şablonları $20^\circ < 2\theta < 35^\circ$ aralığında olacak şekilde alınmıştır. CdS filmlerinin ve bor katkılı CdS filmlerinin kristal yapılarını belirlemek amacıyla X-ışını kırınım tekniği kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 CdS Filmlerin Yapısal Özellikleri

Bir malzemenin kristal yapısını incelemek için yaygın olarak kullanılan tekniklerden birisi X-ışını kırınımı (XRD) tekniğidir. Polikristal yapıya sahip malzemelerin incelenmesinde toz metodu kullanılır. Bu metotta kristal toz veya ince film halindeki kristal yapı taşıyan filmlerin içine monokromatik X-ışınları demeti gönderilir. Malzeme üzerine gönderilen X-ışınları, Bragg kanununa ($n\lambda = 2d\sin\theta$) göre belirli açılarda kırınıma uğrar. Böylece kırınım deseni, saçılan ışının şiddetinin kırılma açısı 2θ 'ya göre değişimiyle elde edilir [22].

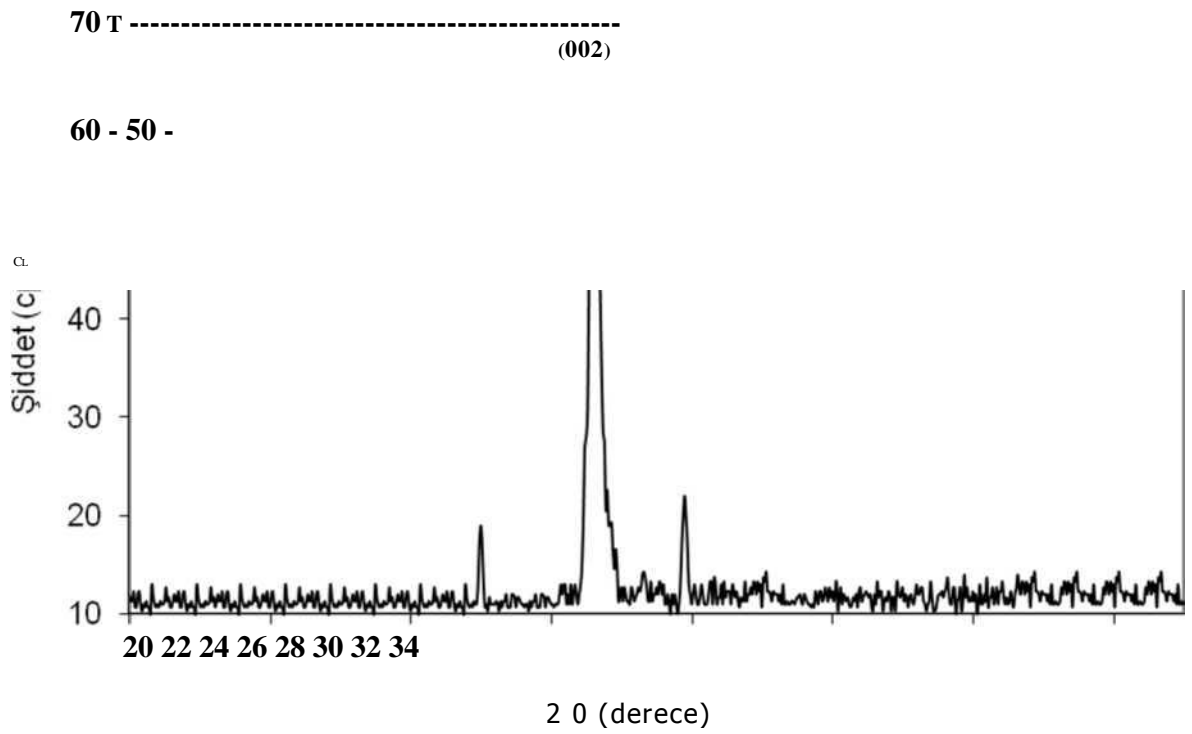
Bilinmeyen bir alaşımın kırınım deseni ve ASTM (American Society for Testing Materials) kartları kullanılarak bu cisim tayin edilir. Üstelik bu difraksiyon desenlerinden şiddetli pik ve bu pikin genişliklerine bakılarak malzemenin kristalleşme seviyesi ile ilgili bilgiler elde edilebilir. Kristalleşmenin iyi olması için pik şiddetinin keskin, yüksek, genişliğinin dar olması gerekmektedir. Eğer tam tersi ise kristalleşmenin kötü olduğu söylenir [23].

Katı malzemelerin mikro yapılarına bakıldığında, birçok taneden meydana geldiği görülür. Tane, malzeme içerisinde atom dizilimlerinin özdeş olduğu bir kısımdır. Buna rağmen atomların yönelimi her komşu tane için farklıdır. Bu durum malzemenin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri üzerinde tanelerin büyüklüklerinin çok büyük bir etkisi olduğunu göstermektedir.

XRD sonuçlarına göre elde edilen kırınım desenlerindeki piklerin şiddetlerinin büyük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin küçük olması kristalleşmenin iyi olduğu anlamına gelir. Pik şiddetlerinin küçük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin geniş olması ise malzemenin kristalleşmesinin bozulduğunu ve amorf yapıya doğru gittiğini gösterir.

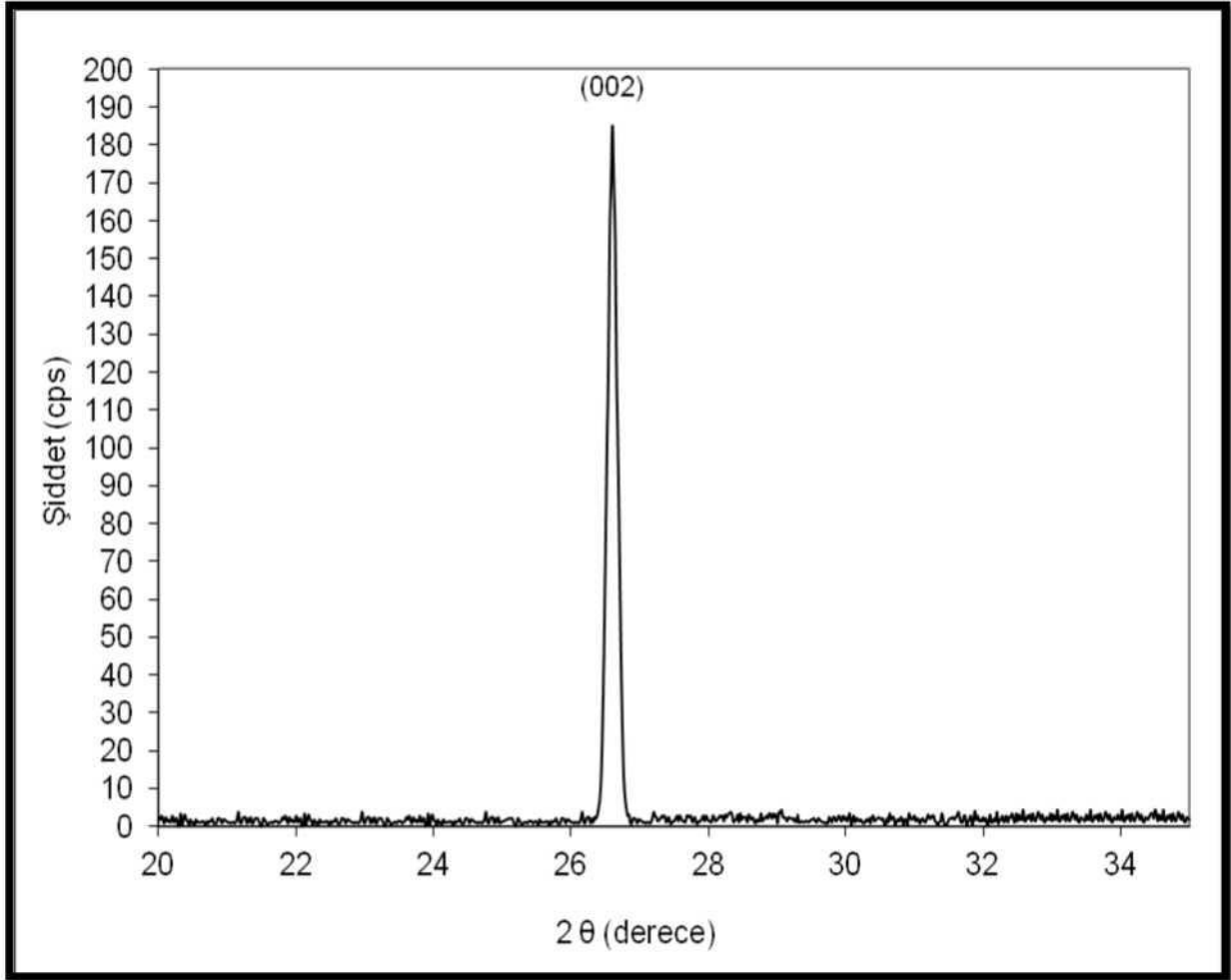
Şekil 4.1-4'de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen bor katkılı CdS filmlerine ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Kırınım desenlerinde hegzagonal yapıda ve CdS kristaline ait tek yönelimi (002) yönünde gözükmektedir. Bu demektir ki bor katkılı CdS filmleri (002) doğrultusunda kristalize olmuştur.

Şekil 4.1'de % 0 bor katkılı CdS yarıiletken filminin X-ışını kırınım deseni verilmektedir. Bu kırınım deseninde farklı şiddet ve genişliklere sahip olan keskin pikler görülmektedir. Bu desende 29 ~ 26,58°'de gözlenen şiddetli CdS piki hariç, diğer pikler düşük şiddetlidir. (002) düzlemi boyunca görülen yönelimin şiddeti takriben 63 cps değerindedir. Bu kırınım desenine göre film (002) düzlemi doğrultusunda kristalize olmuş diyebiliriz.



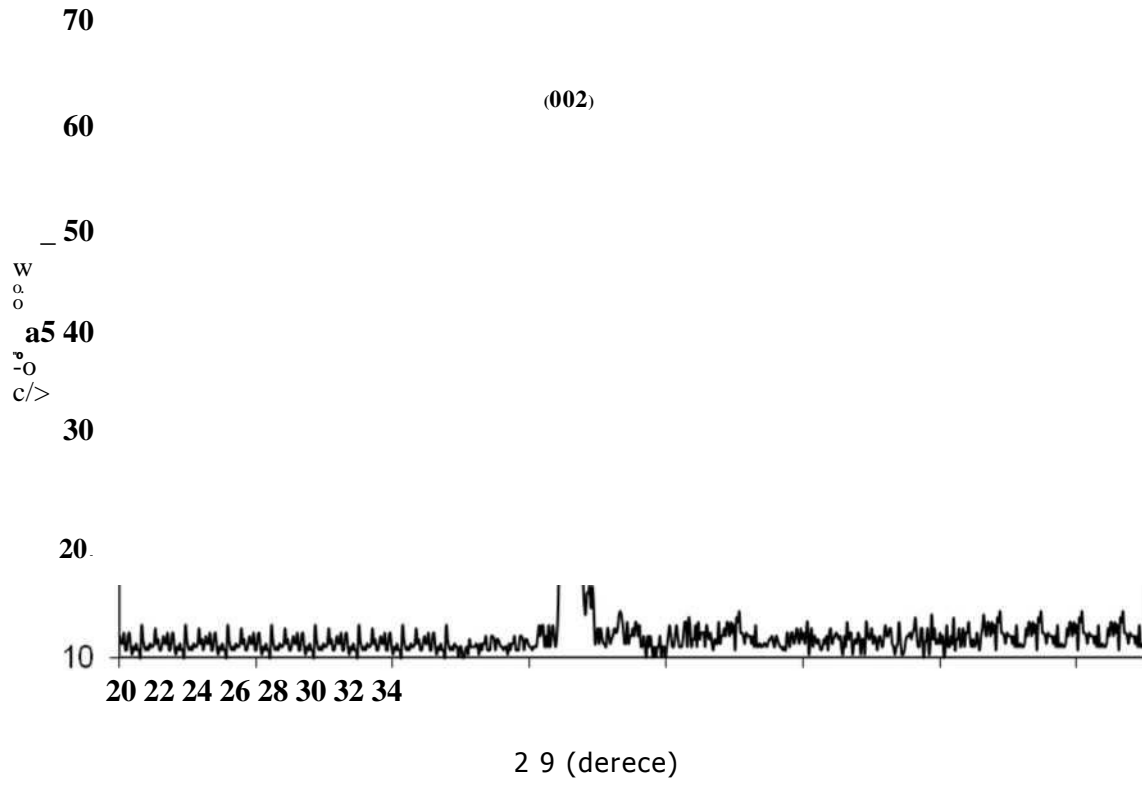
Şekil 4.1 Katkısız CdS yarı iletken film XRD grafiği.

Şekil 4.2’de % 1 bor katkılı CdS yarıiletken filminin X-ışını kırınım deseni verilmektedir. Bu desende 29 ~ 26,60°’de gözlenen şiddetli bor katkılı CdS filminin piki (002) düzlemi boyunca görülen yönelimin şiddeti takriben 185 cps değerindedir. %1 bor katkılı hazırlanan CdS yarıiletken filmin en iyi tanımlı yönelmesiyle daha iyi kristalleşme oluşumunun varlığını işaret etmektedir.



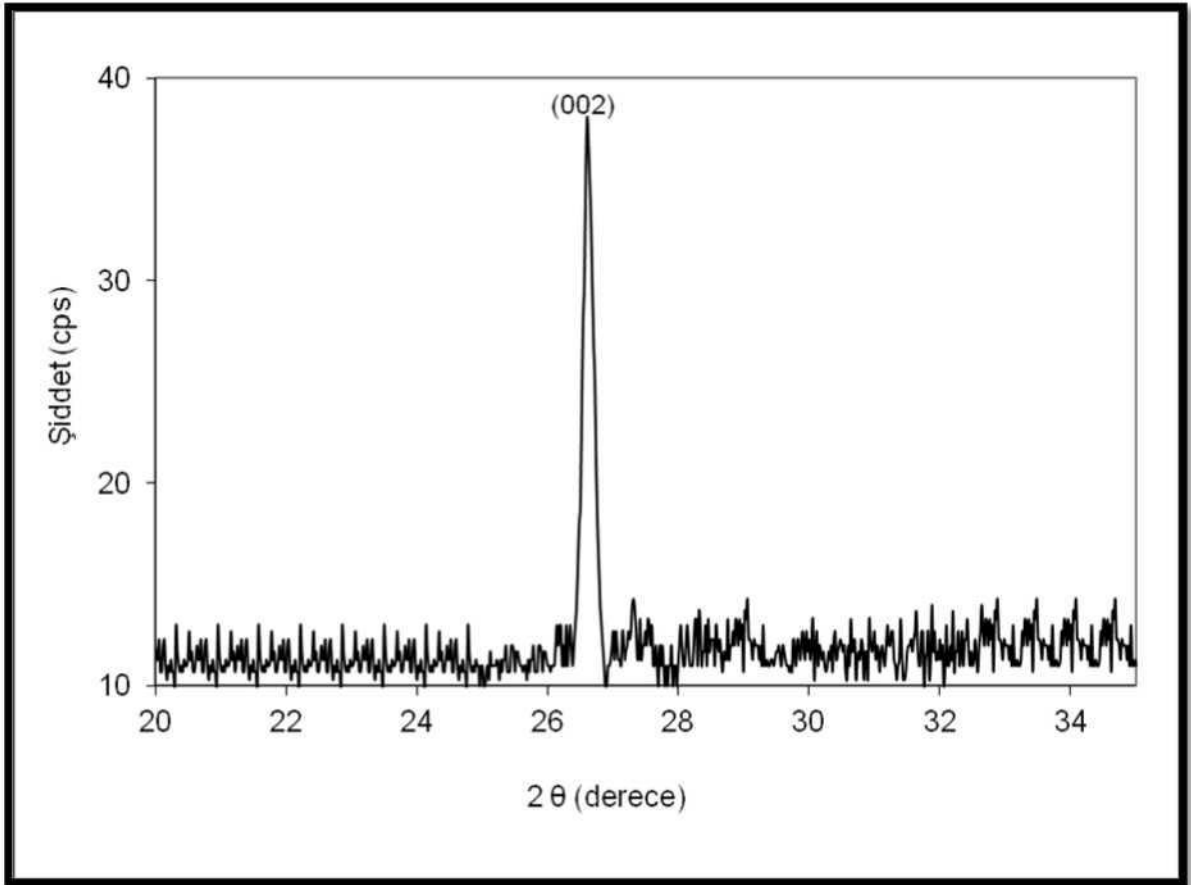
Şekil 4.2. %1 oranında Bor katkılı CdS yarı iletken film XRD grafiği.

Şekil 4.3'de % 3 bor katkılı CdS yarıiletken filminin X-ışını kırınım deseni verilmektedir. Bu desende 29 ~ 26,58° de gözlenen şiddetli bor katkılı CdS filminin piki (002) düzlemi boyunca görülen yönelimin şiddeti takriben 58 cps değerindedir. Eklenen bor miktarı arttıkça şiddette azalma olduğunu bu değerden anlayabilmekteyiz.



Şekil 4.3. %3 oranında Bor katkılı CdS yarı iletken film XRD grafiği.

Şekil 4.4'de % 5 bor katkılı CdS yarıiletken filminin X-ışını kırınım deseni verilmektedir. Bu desende 29 ~ 26,58°'de gözlenen şiddetli bor katkılı CdS filminin piki (002) düzlemi boyunca görülen yönelimin şiddeti takriben 38 cps değerindedir. Eklenen bor miktarını %3'ten % 5'e çıkardığımızda şiddetin daha da azaldığını görmekteyiz. %5 bor katkılı yarıiletken filmin katkısız CdS yarıiletken filminden daha düşük şiddette pik vermesi, bor oranı arttıkça film yapısının bozulduğu kanaatini vermiştir.



Şekil 4.4. %5 oranında Bor katkılı CdS yarı iletken film XRD grafiği.

Dört farklı, katkısız ve bor katkılı CdS filmleri için elde edilen XRD grafiklerinde görüldüğü gibi, CdS filmlerinin tek yönelim pikini gösteren kırınım desenleri, bize filmlerin hekzagonal yapıda olduğunu ve sadece (002) düzleminden gelen yansımadan kaynaklandığını göstermektedir. (002) yönü, kadmiyum sülfür yapısının sıkı-paket yapısıdır. Alt taban sıcaklığı sabit (350 °C) tutularak elde edilen filmlerde ortaya çıkan pik şiddetlerinden gördüğümüz kadarıyla %1 Bor katkılı film en iyi tanımlı yönelmesiyle daha iyi kristalleşme oluşumunun varlığını işaret etmektedir. Bor oranı arttıkça şiddette bir azalma görülmektedir. Hatta %5 oranında Bor katkılı CdS filmin şiddeti, katkısız CdS filmin şiddetinden daha az olduğunu rahatça görebilmekteyiz. Bunun nedeni kısmi ayrışma denilen kristal yapıdan uzaklaşma olayı olarak açıklanabilir. Yani polikristal olan bor katkılı CdS:B filmlerinin doku büyüklüğünün küçülmesi ve bu küçülmeye bağlı olarak doku sınırlarının büyümesiyle filmlerin yapısının bozulmasıdır. XRD sonuçlarında görüldüğü gibi, bor oranının değişimi hem XRD pik şiddetini, hem de yarı maksimum genişliğini (FWHM) değerini etkilemektedir. Bu durum filmlerin doku büyüklüğünü etkilemektedir. Yani yarı maksimum genişliği küçük, XRD pik şiddetinin büyük olması daha büyük doku büyüklüğünü ve filmlerin daha iyi kristal yapıya sahip olması anlamına gelir. Eğer olayın tersi gerçekleşirse, yani yarı maksimum genişliği büyür, XRD pik şiddeti küçülürse, bu durumda küçük doku büyüklüğünü ve filmlerin kristal yapısının bozulduğunu gösterir. Bu sonuçlara göre filmlerin yapısal parametrelerinin bor oranına sıkı sıkıya bağlı olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.1 CdS filmlerin yapısal büyüklükleri.

| T(sıcaklık) | Borik Asit Katkısı | Grain Size (nm) |
|-------------|--------------------|-----------------|
| 350°C | % 0 | 125 |
| | % 1 | 185,0 |
| | % 3 | 155,0 |
| | % 5 | 115,0 |

Çizelge 4.1’de CdS yarıiletken filmlerin yapısal tane büyüklükleri görülmektedir. Filmlere %1 bor katkı yapıldığında tane boyutunda büyüme görülüyor. Tane boyutunun artması birer kusur olarak davranan tane sınırlarının sayısını azaltacağı için kristalleşme düzeylerinin iyileşeceğini gösterir. Bu yüzden söyleyebiliriz ki, en ideal değer %1 bor katkılı CdS yarıiletken filmidir. %3 oranı ve daha yüksek oranlar için ise tane boyutunu küçülmesi sonucu tane sınırlarının boyutları artacak ve yüksek oranlardaki bor katkılı filmlerin kristalleşmesinin ise bozulacağını söyleyebiliriz.

4.2 CdS Filmlerin Optiksel Özellikleri

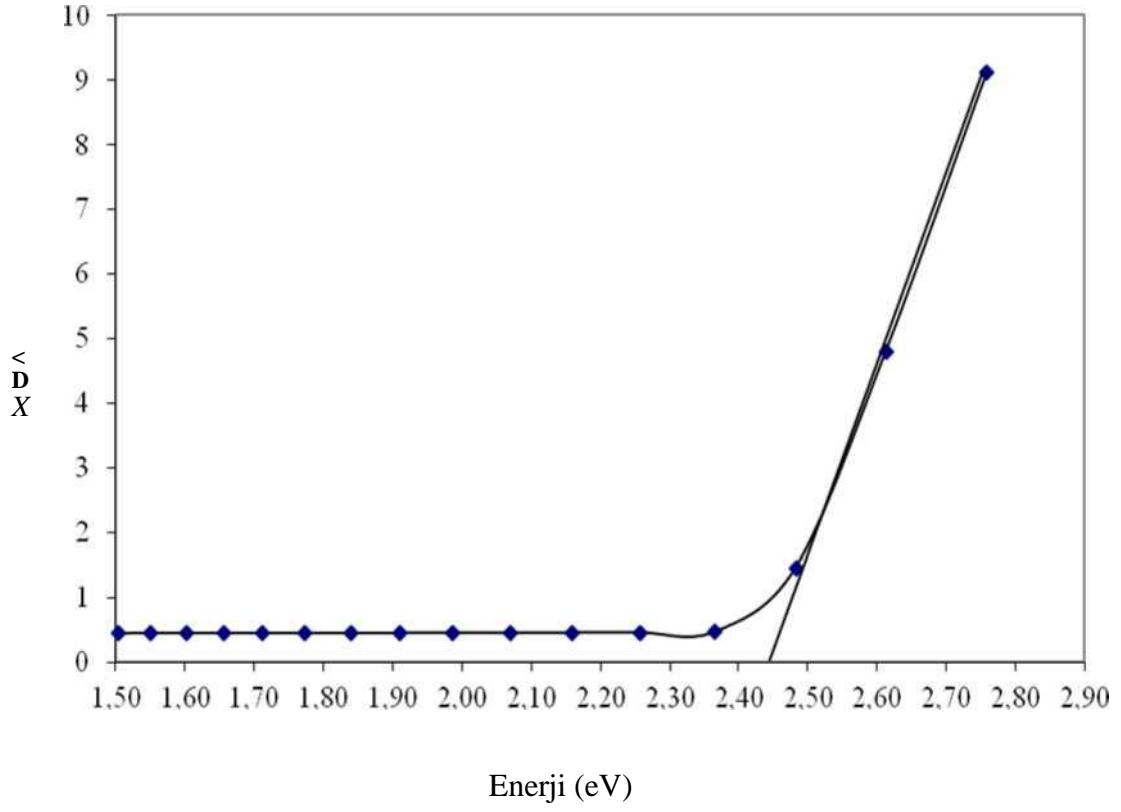
Yarıiletkenlerin bant yapılarının belirlenmesinde en çok kullanılan yöntem optik absorpsiyon yöntemidir. Bu yöntemle yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi edinilebilmektedir. Absorpsiyon yarıiletkene gelen elektromagnetik dalgaların materyalden geçerken soğurulması olayıdır. Bir foton bir elektronla etkileştiğinde eğer fotonun enerjisi, elektronun daha üstteki bir enerji seviyesine geçmek için ihtiyacı olan enerjiye eşitse elektron fotonu soğurarak üst enerji seviyesine uyarılabilir. Yani kullanılan ışığın frekansı elektron geçişleri için uygun olduğundan absorpsiyon daha fazla olacaktır. Böylece, absorpsiyon spektrumuna bakılarak yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi sahibi olunur. Soğurma ölçümleri geniş bir dalga boyu aralığında yapılırsa, ortam tarafından soğurulan ışınların bağıl şiddetleri ile dalga boyları arasındaki ilişki soğurma spektrumunu verir. Her bir malzemenin hassas olduğu dalga boyu farklıdır. Malzemelerin bu özelliği kullanılarak bir yarıiletken malzemenin bant yapısı incelenebilir ve malzemenin yasak enerji aralığı hesaplanabilir. Eğer malzeme üzerine bir ışık düşürülse, ışığın taşımış olduğu fotonların enerjisine göre malzemenin valans bandındaki elektron uyarılır ve iletim bandına geçer. Bu gerçekleşen olay soğurma işlemidir. Yarıiletken malzemede soğurma işleminin oluşması için, malzeme üzerine gelen fotonun enerjisinin yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük olması gerekir. Yani; $h\nu > E_g$ gerçekleşmesi gerekir. Bu eşitlikte $h\nu$ fotonun sahip olduğu enerjiyi gösterir ve E_g ise yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığını göstermektedir.

Bu çalışmada elde edilen bor katkılı CdS filmleri valans bandı ile iletim bandı arasındaki direkt geçişlerdir. Direkt bant geçişlerinde a ve gelen fotonun enerjisi $h\nu$ ile E_g arasındaki ilişki;

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.1)$$

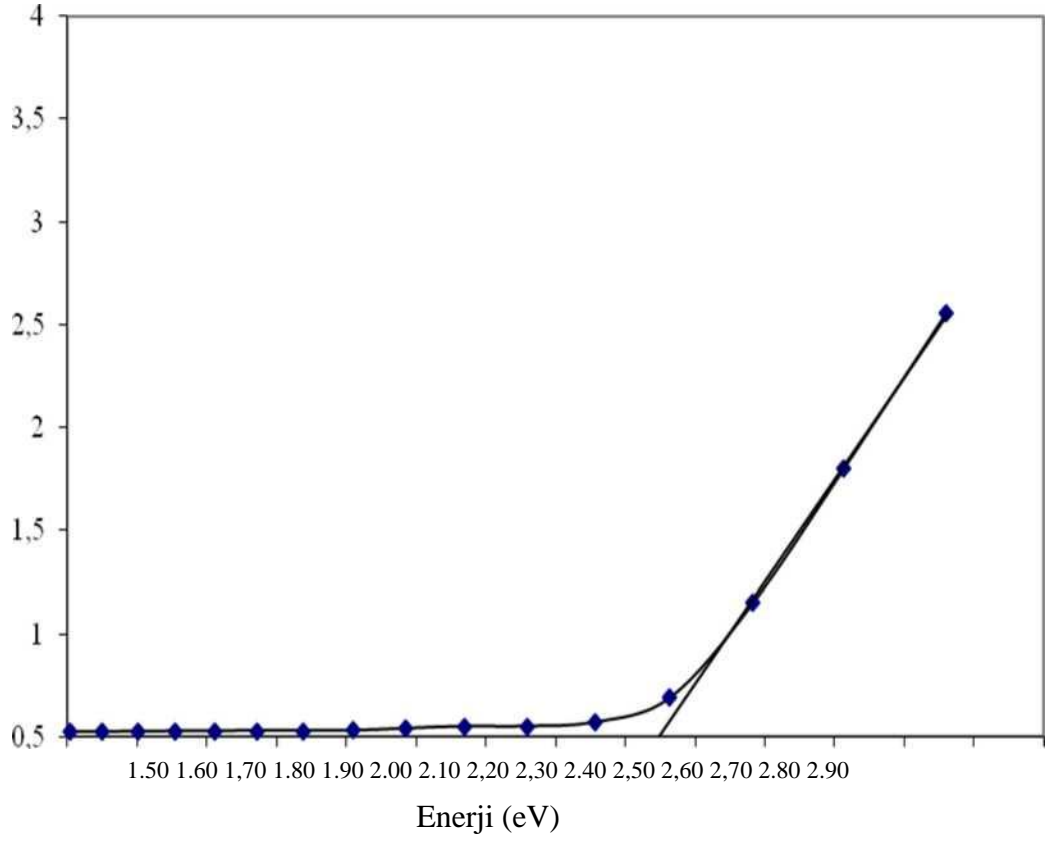
ifadesi ile verilir.

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde, temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu) \sim h\nu$ değişim grafiğinden belirlenmiştir. Bu değişim grafiğinde görülen lineer kısmının doğrultusunun enerji eksenini kestiği nokta malzemenin yasak enerji değerini verir. Şekil 4.5.(a-b-c-d)' de hazırlanan çözeltilerden elde edilen film örneklerinin $(\alpha h\nu)$ ' nin $h\nu$ ' ye karşı elde edilen grafikleri verilmiştir ve Çizelge 4.2 de ise bulunan tüm yasak enerji aralığı değerleri gösterilmiştir. Aynı zamanda bu grafikler geçişlerin direkt geçişler olduğunu göstermektedir.



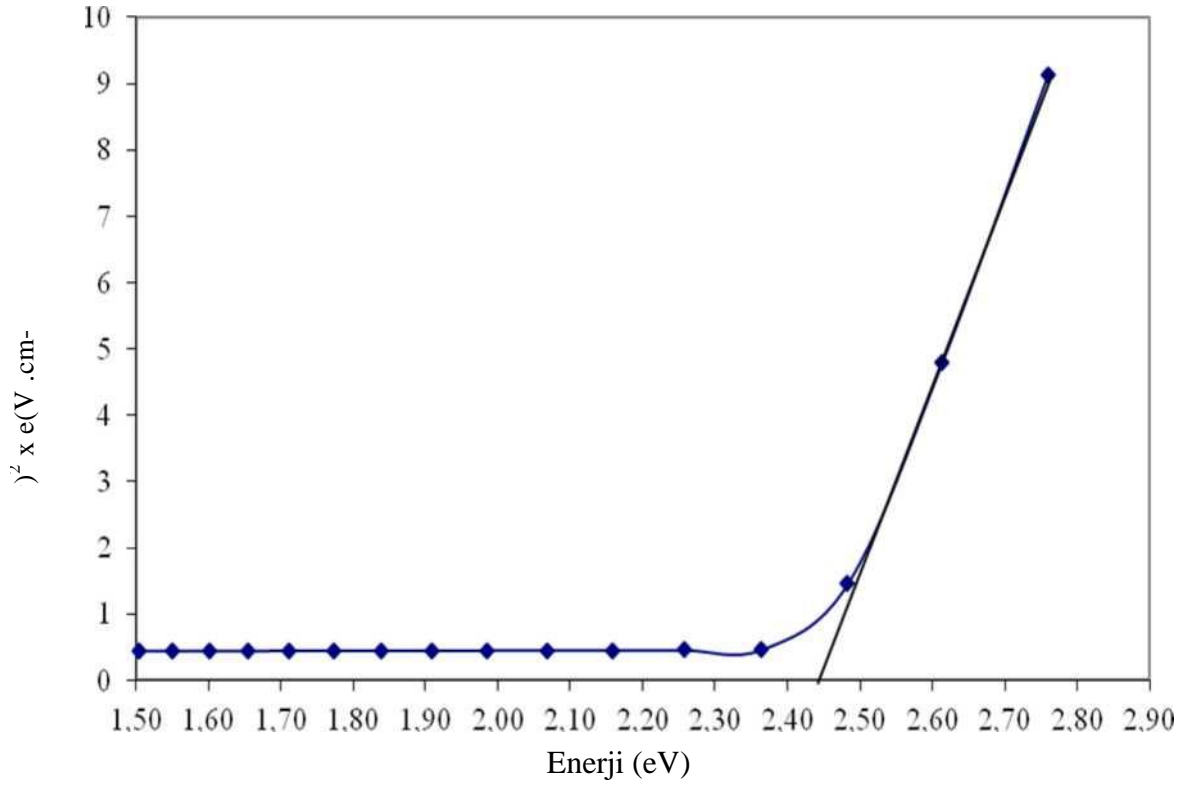
Şekil 4.5(a). Katkısız CdS yarı iletken filmin $(ah\nu)$ ' nin Enerji' ye karşı elde edilen grafiği.

Şekil 4.5.(a)'da % 0 bor katkılı CdS yarıiletken filminin $(ah\nu)$ ' nin enerji' ye karşı elde edilen enerji grafiği verilmektedir. Örneğin enerji bant aralığı değerleri, yukarıda şekilde verilen eğriye bir teğet çizmek suretiyle bulunur. Bulunan değer 2,44 eV olarak tespit edilmiştir.



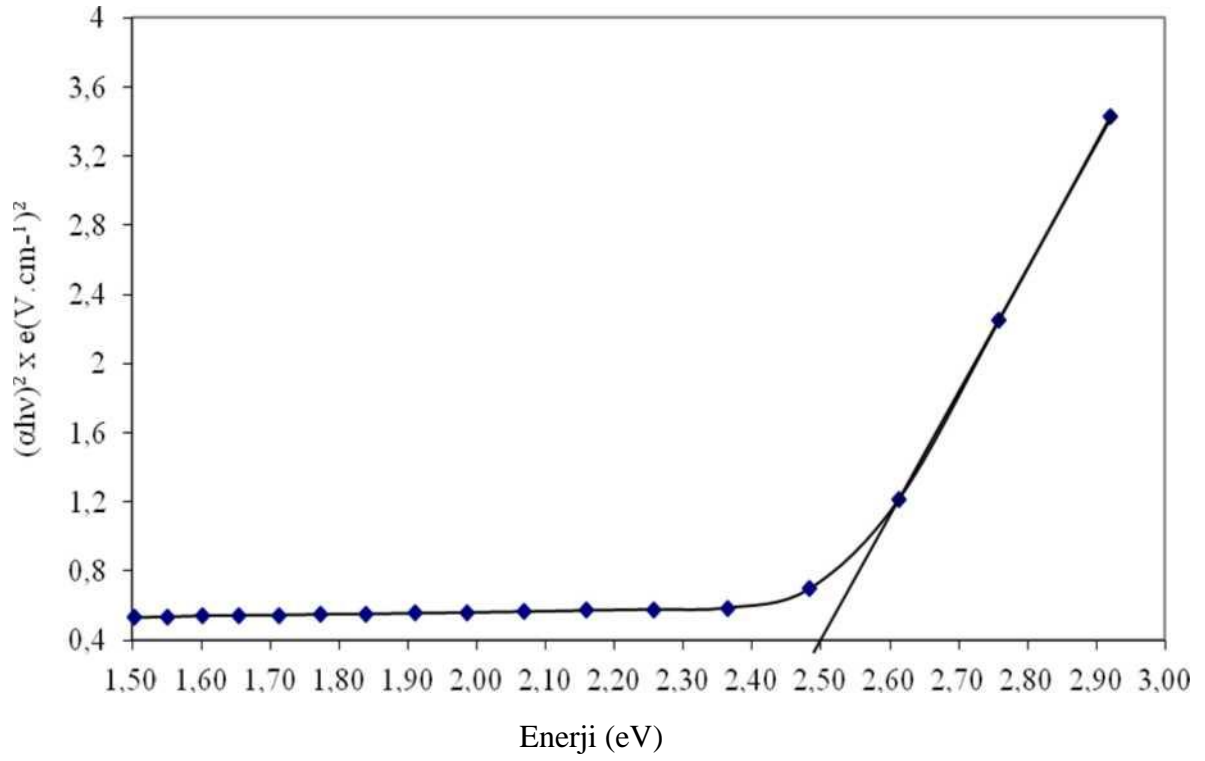
Şekil 4.5(b). % 1 oranında Bor katkılı CdS yarı iletken filmin $(ah\nu)^0$ ' nin enerji' ye karşı elde edilen grafiği.

Şekil 4.5.(b)' de % 1 bor katkılı CdS yarıiletken filminin $(ah\nu)^0$ ' nin enerji' ye karşı elde edilen enerji grafiği verilmektedir. Örneğin enerji bant aralığı değerleri, yukarıda şekilde verilen eğriye bir teğet çizmek suretiyle bulunur. Bulunan değer 2,35 eV olarak tespit edilmiştir. Bor katkısıyla beraber enerji bant aralığı değerinde azalma gözlenmiştir. Bu da direncin düştüğü ve iletkenliğin yükseldiği anlamına gelir.



Şekil 4.5(c). % 3 oranında Bor katkılı CdS yarıiletken filmin $(\alpha h\nu)^0$ 'nin enerji' ye karşı elde edilen grafiği.

Şekil 4.5(c)' de % 3 bor katkılı CdS yarıiletken filminin $(\alpha h\nu)^0$ 'nin enerji' ye karşı elde edilen enerji grafiği verilmektedir. Örneğin enerji bant aralığı değerleri, yukarıda şekilde verilen eğriye bir teğet çizmek suretiyle bulunur. Bulunan değer 2,44 eV olarak tespit edilmiştir. Yani bor katkısız CdS yarıiletken filmiyle aynı değer elde edilmiştir. Direnç tekrar yükselmiş ve iletkenlik düşmüştür.



Şekil 4.5(d). % 5 oranında Bor katkılı CdS yarıiletken filmin $(\alpha hv)^2$ 'nin enerji' ye karşı elde edilen grafiği.

Şekil 4.5(d)' % 5 bor katkılı CdS yarıiletken filminin $(\alpha hv)^2$ 'nin enerji' ye karşı elde edilen enerji grafiği verilmektedir. Örneğin enerji bant aralığı değerleri, yukarıda şekilde verilen eğriye bir teğet çizmek suretiyle bulunur. Bulunan değer 2,50 eV olarak tespit edilmiştir. Direncin en yüksek olduğu değer bu örnekte ölçülmüştür. Bu istemediğimiz bir durumdur. Çünkü iletkenlik değeri, bor katkısız CdS yarıiletken filmin iletkenlik değerinden daha azdır.

Çizelge.4.2 CdS film örneklerinin E_g değerleri.

| T(sıcaklık) | Borik Asit Katkısı | E_g (eV) |
|-------------|--------------------|------------|
| 350°C | % 0 | 2,44 |
| | % 1 | 2,35 |
| | % 3 | 2,44 |
| | % 5 | 2,5 |

Çizelge 4.2’ de görüldüğü gibi, CdS yarıiletken film örneklerinin enerji bant aralığı değerleri 2,35 eV ile 2,50 eV arasında değişmektedir. Bor katkısı yapılmadan elde edilen film örneğinin bant aralık değeri 2,44 eV iken % 1 oranında bor eklendiği zaman 2,35 eV değerine düşüyor. Yani direncin düştüğünü buna mukabil iletkenliğin yükseldiğini söylemek mümkündür. Bunun yanında bu durum aynı zamanda filmlerin tane boyutunun da büyüdüğü anlamına gelir. Yani sonuç olarak söyleyebiliriz ki malzemelerin kristalleşmesi bu orana kadar iyileşiyor. Bor katkı oranını % 3’e çıkardığımızda bant aralık değerinin tekrar 2,44 eV değerine çıktığını, % 5’e çıkardığımızda 2,50 eV değerine çıktığını görüyoruz. Bu da demek oluyor ki, bor katkısı için en ideal değer % 1’dir. % 1’den sonra yükseltilebilir bor değerleri yapı üzerinde olumsuz etki yapmaktadır.

Yaptığımız çalışmada doku oluşumunun en iyi olduğu, iletkenliğin en yüksek ölçüldüğü örnek % 1 bor katkılı CdS yarıiletken film örneğidir. Elde edilen CdS:B yarıiletken filmlerinin yasak enerji bant aralıkları B(bor) katkısı ile değişmektedir.

4.3 Hall Mobilite ve Özdirenç Ölçümleri

Deneysel çalışmalar bölümünde açıklandığı gibi, Hall Mobilite hesaplamaları için ilgili deney seti kurularak oda sıcaklığında ölçümler yapılmıştır. Ölçümler esnasında CdS filmlerin yüzeyine dik olarak 0,45 mT’lık bir manyetik alan uygulanmıştır. Ölçümlerden elde edilen sonuçların ilgili denklemlerin kullanılması suretiyle Hall Mobilite değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 CdS film örneklerinin Hall Mobilite ve Özdirenç değerleri.

| T(sıcaklık) | Borik Asit Katkısı | Özdirenç ($\times 10^5$) | Hall Mobilite ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) |
|-------------|--------------------|-------------------------------|--|
| 350°C | % 0 | 15,0 | 35,00 |
| | % 1 | 8,0 | 49,00 |
| | % 3 | 21,0 | 37,00 |
| | % 5 | 29,0 | 25,00 |

Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi, hall mobilite değerleri aynı sıcaklıkta farklı bor katkılı CdS filmleri için hesaplanmıştır. Bor oranın %0 olduğu örnekte hall mobilite değeri $2235 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ iken, bor oranı %1 olduğunda hall mobilite değeri $49 \times \text{cm}^2/\text{Vs}$ ölçüldüğünü yani artış gösterdiğini görmekteyiz. Bor oranındaki artış örneğin metalik özelliklerini artırmaktadır. Ancak bor oranı %3 ve %5 olduğunda değerlerin düştüğünü görmekteyiz. Yani optimum değer %1 oranındaki bor katkılı örnekte görülmüştür. Özdirenç sonuçlarıyla hall mobilite değerleri karşılaştırıldığında, özdirençteki artışın hall mobilitesinde azalışa neden olduğu özdirençteki azalışın ise hall mobilitede artışa neden olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar beklenen değerler olup literatürdeki sonuçlarla uyum içindedir.

Ölçümler sonucu %1 bor katkı oranına kadar filmlerin özdirencinin azaldığı ve bor katkı oranı %1’i geçtiğinde ise filmlerin özdirencinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum şöyle açıklanabilir; tane boyutu ile özdirenç arasında bağlantı kurularak, bu oranın üzerinde tane boyutunun azaldığı görülmektedir, bu durum filmleri yüzeyinde akım taşıyıcılar için birer tuzak gibi davranan lokalize durumlar oluşturur ve film kusurlarını arttırır ve bu yüzden filmlerin özdirencinin arttığı gözlemlenir. Ayrıca filmlerin özdirencini artmasının bir nedeni ise filmlerin hava ortamında yapılmasından dolayı filmlerin yüzeyinde oksijenin kimyasal yolla absorblanarak tane sınırlarında bir yüzey engeli oluşturması düşünülmektedir [24].

5. SONUÇ

Bu çalışmada, bor katkılı CdS filmleri üretim için kolay ve ekonomik olan, vakum gerektirmeyen, geniş yüzeylere film çöktürme imkânı olan kimyasal püskürtme tekniği kullanılmıştır. Tüm filmler 350°C taban sıcaklığında farklı bor konsantrasyonlarında cam tabanlar üzerinde elde edilmiştir. Filmlerin katkılanması için başlangıç püskürtme çözeltisine %0, %1, %3 ve %5 oranlarında borik asit çözeltisi eklenmiş ve en iyi filmin %1 borik asit eklenerek oluştuğu gözlenmiştir. Elde edilen bu filmlerin X-ışını kırınım desenlerinden farklı oranlarda eklenen borik asitlerin yapısının kristalleşmesine etkisi gözlenmiştir. 0%, %1, %3 ve %5 oranlarda elde edilen filmlerin X-ışını kırınım desenlerinde elde edilen piklerin şiddetlerinin %1 orana kadar büyük ve genişliğinin azaldığı görülüyor, bu durum kristalleşme seviyesinin iyileştiğini ve tane boyutunun büyüdüğünü, filmlerin direncinin azaldığını göstermektedir. Fakat bu oran %1 fazla olunca elde edilen piklerin şiddetlerinin küçük ve genişliklerinin ise büyük olduğu görülmektedir. Bu durum kristalleşmenin bozulduğunu ve tane boyutlarının küçüldüğünü, filmlerin direncinin arttığını, tane sınırlarının arttığını göstermektedir. Ayrıca elde edilen bütün bor katkılı CdS filmlerinin polikristal ve hekzagonal yapıda olduğu görülmüştür.

Elde edilen CdS:B filmlerinin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumlarından ($ah\nu$) nin $h\nu$ 'ye göre değişimi çizilmiş ve CdS:B yarıiletken filmlerinin direkt bant geçişine sahip olduğu belirlenmiştir. Çizilen bu grafikler yardımıyla belirlenen yasak enerji aralığı değerlerinin literatürde yer alan değerle uyum gösterdiği görülmüştür. Bu malzemenin yasak enerji aralığı %1 borik asit oranına kadar azaldığı ve daha sonra arttığı görülmüştür.

Bu çalışmada üretilen filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi sonucunda, seçilen katkı oranları içinde en olumlu etkinin %1 oranında borik asidin katkılanması halinde elde edildiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu filmlerin fotovoltaiik güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılabileceğini düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

- [1] Mansur F., 2007, Püskürtme Yöntemi ile Hazırlanan SnO₂ İnce Filmlerin Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi
- [2] Süvüt H.H., 2005, Değişik Yöntemlerle Elde Edilen CdS'ün Optik ve Elektriksel Özelliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi
- [3] Omar, M.A.,1975, Elementary solid state physics: Principles and applications, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 669p.
- [4] Kittel, C., 1996, Katı hal Fizikine Giriş, (Çev. B. Karaoğlu), Bilgi Tek Yayınları, İstanbul, 434s.
- [5] MC Kelvey, J.P., 1966, Solid State and Semiconductor Physics, Harper&Row Ltd., London, 512p.
- [6] Hook, J.R. and Hall, H.E., 1999, Katıhal Fizigi, (Çev. F. Köksal), Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- [7] Neaman, D.A., 1997, Semiconductor Physics and Devices, Richard D. Irwin, a Times Mirror Higher Education Group, Inc. Company, USA, 618p.
- [8] Smith, W.F., 1990, Principles of Materials Science and Engineering, Mcgraw-Hill, Inc.,USA, 864p.

- [9] Özkan Ş., 2007, Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Elde Edilen CdS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora tezi
- [10] Akkaya E., 2012, İnce Film Büyütme Teknikleri ve Nadir Toprak Katkılı İnce Filmler, Yüksek Lisans Seminer Çalışması
- [11] Öztaş M., 1996, Investigation of the Structural and Elektro-Optical Properties of Chemically Deposited ZnS and CdS thin Films and tha Thermoluminescence Properties of ZnS Thin Films, Ph.D. Thesis
- [12] Onaran, K., 1993, Malzeme Bilimi, 4.basım, İstanbul Bilim Teknik Yayınevi, syf:368
- [13] Aksoy F., 2005, Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen InP İnce Filmlerinin Elektrik, Optik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi
- [14] Koelmans, H., 1971, Application of Semiconducting Thin Films, Thin Solid Films, Vol. 8, 19-33.
- [15] Soriaga, M.P., 2002, Thin Films : Preparation, Characterization, Applications, Kluwer Academic / Plenum Publishers, NY / USA (Editor)
- [16] Orhan N., 2006, Cd_{1-x}Zn_xS Filmlerinin Optik Ve Yapısal Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi
- [17] Yüksel Ö.F. İnce Film Güneş Pili Yapımında Kullanılan Yarı İletken Malzemelerin Özellikleri

- [18] Demir C.. Bor Minerallerinden Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi
- [19] Arslan M., 2007, Emet Borik Asit Ürününün Üretim Sürecinin İyileştirme Analizi, Yüksek Lisans Tezi
- [20] Evyapan M., 2012, Bor İçerikli Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Elektrik Özelliklerinin ve Organik Buharlara Karşı Duyarlılıklarının İncelenmesi, Doktora Tezi
- [21] Ilıcan S., 2001, Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilen In Katkılı CdZnS Filmlerinin Özellikleri, Doktora Tezi
- [22] Smith, W.F., 1990, Principle of materials science and engineering, McGaw Hill, Inc., USA, p:864.
- [23] Cutillity, B.D., 1969, X-ışınları difraksiyonu (Çeviri, A.Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [24] Yazıcı, A.N., Öztaş,M., and Bedir, M., 2003, Effect of sample producing conditions on the thermoluminescence properties of ZnS thin films developed by spray pyrolysis method, Journal of Luminescence, 104 (2003) 115-122

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Muhammed Tarık DURMUŞ

Doğum Yeri ve Tarihi: Ankara 1983

E-Posta: tarikdurmus@hotmail.com

Lisans: Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği

Yüksek Lisans: Yalova Üniversitesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller: 2011-2013 Üretim Mühendisi

1983 yılında Ankara’da yedi çocuklu bir ailenin birinci çocuğu olarak dünyaya gelmiştir. Babası emekli öğretim üyesi, annesi ise ev hanımıdır. İlkokulu İstanbul’da, ortaokulu Kütahya’da, liseyi Kütahya’nın ilçesi olan Tavşanlı’da Anadolu Lisesinde okumuştur. Yüksek öğrenimine Kocaeli Üniversitesinde başlamış ve 2011 yılında Kimya Mühendisliğinden mezun olmuştur. 2012 yılında İstanbul Üniversitesi İktisat bölümünde lisans eğitimine başlamış ve eğitimi devam etmektedir.

Lisans eğitimi bittikten sonra özel bir yemek şirketinde üretim sorumlusu olarak çalışmıştır. Üniversite eğitimi ile beraber başlayan süreçte birçok sivil toplum kuruluşunda toplum yararına gerçekleştirilen faaliyetlere iştirak etmiş, yurt içi ve yurt dışı gönüllü faaliyetlerde görev almıştır.

