

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BORİK ASİDİN, KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN  
ZnS FİLMLERİNİN KRİSTALİZASYONUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Özlem İŞILDAK CEVİZ**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

**2014/Şubat**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BORİK ASİDİN, KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN  
ZnS FİMLERİNİN KRİSTALİZASYONUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Özlem İŞILDAK CEVİZ  
115107003**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

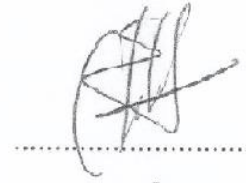
**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ**

**2014/Şubat**



**YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 115107003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Özlem İŞILDAK CEVİZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "BORİK ASİDİN, KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN ZnS FİMLERİNİN KRİSTALİZASYONUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.**

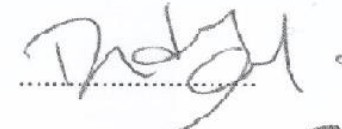
**Tez Danışmanı :** Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ  
Yalova Üniversitesi



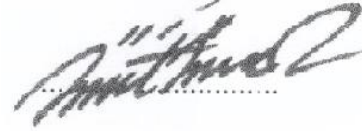
**Jüri Üyeleri :** Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ  
Yalova Üniversitesi



**Yrd. Doc.Dr. Didem OMAŞ**  
Yalova Üniversitesi



**Yrd. Doc. Dr. Ümit ÜNVER**  
Yalova Üniversitesi



**Teslim Tarihi :** 31 Ocak 2014

**Savunma Tarihi :** 19 Şubat 2014



## TEŞEKKÜR

Bu çalışmada beni yönlendiren, bilimsel katkılarını ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ' a sabır ve ilgisinden dolayı en içten saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemde hiç őüphesiz ki en büyük emeği ve katkısı olan; sevgi, destek ve yardımlarını hiçbir zaman üzerimden esirgemeyen çok değerli aileme, sabır ve yardımlarından dolayı biricik eőime ve oğluma teőekkürlerimi sunarım.

OCAK 2014

Özlem IŞILDAK CEVİZ





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
KISALTMALAR .....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xi
ŞEKİL LİSTESİ .....	xiii
ÖZET .....	xv
SUMMARY .....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. YARIİLETKENLER .....	3
2.1 Yarıiletkenler .....	3
2.2 ZnS Bileşiğinin Özellikleri .....	4
2.3 Yarıiletken İnce Filmler .....	5
2.3.1 ZnS Filmleri .....	6
2.3.2 Bor Elementi .....	7
2.4 Katılarda Bant Oluşumu .....	8
2.5 Elektriksel İletkenlik ve Mobilite .....	10
3. YARIİLETKEN İNCE FİLM ÜRETME TEKNİKLERİ .....	13
3.1 Vakumda Buharlaştırma .....	13
3.2 Kimyasal Banyoda Çöktürme (CBD) .....	14
3.3 Metalorganik Kimyasal Buhar Çöktürme (MOCVD) .....	14
3.4 Moleküler Demet Epitaksi (MBE) .....	14
3.5 Spray Pyrolysis (SP) .....	14
4. ZnS FİMLERİN ELDE EDİLMESİ.....	15
4.1 Giriş.....	15
4.2 Spray Pyrolysis Yöntemi.....	15
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	21
5.1 Giriş .....	21
5.2 Film Oluşturma Sistemi.....	21
5.3 Püskürtme Sistemi .....	22
5.4 Isıtıcı .....	22
5.5 Sıcaklık Kontrol Sistemi.....	22
5.6 Zaman Ayarlayıcı.....	22
5.7 Alt Taban Hazırlanması .....	23
5.8 Püskürtme Çözeltisi Hazırlanması.....	24
5.9 ZnS İnce Film Örneklerinin Oluşturulması .....	24
5.10 ZnS Filmlerinin Kırınım Desenleri.....	25
5.11 Elektriksel Ölçümler .....	30
5.11.1 Özdirenç Ölçümü .....	30
5.11.2 Hall Mobilite Ölçümü.....	31
5.12 Optik Ölçümler .....	31
6. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	33
6.1 ZnS Filmlerinin Yapısal Özellikleri.....	33

6.2 ZnS Filmlerinin Optik Özellikleri .....	37
6.3 Hall Mobilite ve Özdirenç Ölçümü.....	41
7.SONUÇ .....	43
KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	47

## KISALTMALAR

<b>A<sup>0</sup></b>	<b>Angstrom</b>
<b>Q</b>	<b>Ohm</b>
<b>UKP</b>	<b>Ultrasonik Kimyasal Püskürtme</b>
<b>XRD</b>	<b>X-ışını kırınım deseni</b>
<b>n</b>	<b>Dalga sayısı</b>
<b>A</b>	<b>Dalgaboyu</b>
<b>d</b>	<b>Düzlemler arası uzaklık, film kalınlığı</b>
<b>e</b>	<b>Bragg açısı</b>
<b>2θ</b>	<b>Kırınım açısı</b>
<b>B</b>	<b>Maksimum şiddetli pikin radyan olarak yarı pik genişliği</b>
<b>D</b>	<b>Kristal tanesini çap olarak boyutu</b>
<b>o</b>	<b>Derece</b>
<b>ASTM</b>	<b>American Society for Testing Materials</b>
<b>UV</b>	<b>Mor ötesi</b>
<b>I/I<sub>0</sub></b>	<b>Geçen ışığın şiddetinin gelen ışığın şiddetine oranı</b>
<b>a</b>	<b>Lineer soğurma katsayısı</b>
<b>A</b>	<b>Absorbans</b>
<b>hν</b>	<b>Gelen fotonun enerjisi</b>
<b>T</b>	<b>Geçirgenlik</b>
<b>R</b>	<b>Yansım</b>
<b>eV</b>	<b>Elektron volt</b>
<b>P</b>	<b>Özdirenç</b>
<b>a</b>	<b>İletkenlik</b>
<b>J</b>	<b>Akım yoğunluğu</b>



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri.....	7
Çizelge 5.1: Hazırlanan ZnS filmlerinin ZnCl <sub>2</sub> , SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ve H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> katkısı oranı	24
Çizelge 6.1: ZnS filmlerinin Yapısal Özellikleri.....	37
Çizelge 6.2: ZnS Film Örneklerinin E <sub>g</sub> Değerleri .....	42
Çizelge 6.3: ZnS Film örneklerinin Hall Mobilite ve Özdirenç Değerleri .....	43



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Karbon (C) Kristalinde Enerji Bantlarının Oluşumu .....	8
Şekil 2.2 : Saf bir Yarıiletkenin Mutlak Sıcaklık ve Oda Sıcaklığında İletim ve Valans Bantları ve Isıl olarak Uyarılmış Elektron ve Holler .....	9
Şekil 4.1 : SprayPyrolysis yönteminde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği .....	17
Şekil 4.2 : SprayPyrolysis Deney Seti.....	19
Şekil 5.1 : Püskürtme Sistemi .....	20
Şekil 5.2 : Cam Tabanların Temizlenme İşlemi .....	23
Şekil 5.3 : X ışınlarının Kristal Tarafından Kırınımı .....	26
Şekil 5.4 : Laue Yöntemi için Deney Düzeneği .....	28
Şekil 5.5 : Döner Kristal Metodu için Deney Düzeneği .....	28
Şekil 5.6 : TozDeseninOrtayaÇıkışı .....	29
Şekil 5.7 : Özdirenç Ölçümü .....	30
Şekil 6.1.1 : KatkısızZnS Yarıiletken Filmin XDR Grafiği .....	33
Şekil 6.1.2 : %1 oranında Bor Katkılı ZnS Yarıiletken Filmin XDR Grafiği .....	34
Şekil 6.1.3 : %3 oranında Bor Katkılı ZnS Yarıiletken Filmin XDR Grafiği .....	35
Şekil 6.1.4 : %5 oranında Bor Katkılı ZnS Yarıiletken Filmin XDR Grafiği .....	36
Şekil 6.2.1 : KatkısızZnS Yarıiletken Filmin $(ah\nu)^2$ nin $h\nu$ ye Karşı Elde Edilen Grafiği .....	39
Şekil 6.2.2 : %1 oranında Bor Katkılı ZnS Yarıiletken Filmin $(ah\nu)^2$ nin $h\nu$ ye Karşı Elde Edilen Grafiği .....	40
Şekil 6.2.3 : %3 oranında Bor Katkılı ZnS Yarıiletken Filmin $(ah\nu)^2$ nin $h\nu$ ye Karşı Elde Edilen Grafiği .....	41
Şekil 6.2.4 : %5 oranında Bor Katkılı ZnS Yarıiletken Filmin $(ah\nu)^2$ nin $h\nu$ ye Karşı Elde Edilen Grafiği .....	42





## BORİK ASİDİN, KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLEN ZnS FİMLERİNİN KRİSTALİZASYONUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

### ÖZET

Bu çalışmada, II- VI grup ikili bileşiklerinden olan ZnS:B yarı iletken filmin elde edilme özelliği incelenmiştir. ZnS:B yarı iletken filmi 500<sup>0</sup> C alt taban sıcaklığında ZnCl<sub>2</sub>(0.05M), CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0.05M) ve %0, %1, % 3 ,%5 oranlarında H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (0,05M) püskürtme çözeltileri kullanılarak Sprey Pyrolysis (SP) metodu ile cam tabanlar üzerinde üretilmiştir. Belirtilen taban sıcaklığı ve Bor katkılı oranlarda elde edilen filmlerin X-ışını kırınım desenleri incelenerek Zns:B filmlerinin hekzagonal yapıda kristalize olduğu ve polikristal yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kristallerden oluşmuş taneciğin boyutu, elektriksel özellik olan özdirenci ve hall mobilitesi ile enerji bant aralığı değerleri belirlenmiştir. Elde edilen yarı iletken filmlerin karakterizasyonuna çeşitli oranlardaki Bor katkısının etkisi incelenmiştir.



## **EFFECT OF THE BORIC ACID ON THE CHARACTERIZATION OF SPRAY -DEPOSITED ZnS:B FILMS SUMMARY**

**In this work, ZnS semiconductor films which belong to the II-VI group were prepared on glass substrate by of Spray Pyrolysis at substrate temperature 500 °C, by using ZnCl<sub>2</sub>(0.05M), CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0.05M) and 0%, 1%, 3%, 5% range H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (0,05M) solution. The structural properties of boron doped ZnS films have been investigated by (XRD) X-ray diffraction techniques. The X-ray diffraction spectra showed that boron doped ZnS films are polycrystalline and have a hexagonal (wurtzite) structure. The grain size, resistivity and hall mobilities which belongs to properties of electricity were defined and correlated with the substrate temperature (T<sub>s</sub>) at different range of Boric acid. The changes observed in the characterization of the films related to the different range of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> are discussed in detail.**



## 1. GİRİŞ

Teknolojik uygulamalarda yarı iletkenleri önemli yere sahiptir. Elektronikte ve bilgisayar bilimindeki ilerlemeler yarı iletkenlerin özelliklerinin araştırılması ile mümkün olmuştur ve teknolojik gelişmelerin hızlanmasına katkıda bulunmuştur.

1838 yılında elektroliz yoluyla ilk yarı iletken film elde edilmiş, daha sonra 1852 yılında Bunsen kimyasal tepkime ile yine 1852 yılında Grove glow-discharge sputtering yöntemi ile metal filmler elde etmişlerdir. Bu gelişmelerden sonraki çalışmalar ise şu şekildedir: 1857'de Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma ile ilk metal filmi, 1887'de Nahrwold Joule ısıtması ile Pt ince filmleri elde etmek için vakum kullandı ve 1888'de Kundt yine aynı yöntemi kullanarak metal filmler elde etti. Vakum cihazlarının gelişmesine kadar, buharlaştırılan ince filmler akademik araştırmalar olarak kalmıştır. (Zor 1982)

Son yıllarda çeşitli yöntemlerle elde edilen yarı iletken filmler, katıların yapısı ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi araştırmada ve entegre devreler, optik alanındaki aletler, anahtarlama ve manyetik bilgi depolayan aletler gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar

Yarı iletken ince filmler tek katlı epitaksiyel (homoepitaxial) filmler, çok katlı epitaksiyel (heteroepitaxial) filmler ve polikristal filmler olmak üzere üç farklı yöntem ile elde edilmektedirler. İlk iki yöntem ile elde edilen ince filmler, gelişmiş teknolojiye ihtiyaç duyduğu için maliyeti oldukça yüksektir. Polikristal filmler daha düşük maliyetli yöntemlerle elde edilebilirler ve elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle güneş pili, yarı iletken fotodetektörler gibi birçok uygulama alanlarına sahiptirler. Bu yönüyle bu tip filmler akademik araştırmalarda da yaygın olarak

kullanılırlar (Peker 1999).

Günümüzün kullanılması kaçınılmaz bir parçası haline gelen yarı iletkenler, periyodik tabloda Si, Ge gibi IV. grup elementlerinden, GaAs ye InSb gibi III-V grup bileşiklerinden ve kısmen de ZnS, CdS ye ZnO gibi II-VI grup bileşikleri ile bu bileşiklerin üçlü, dörtlü bileşiklerinden oluşmaktadırlar.

## 2. YARIİLETKEN FİLMER

### 2.1. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler, özellikleri bakımından iletkenlerden ve yalıtkanlardan farklılıklar gösteren katıların ayrı bir sınıfıdır. Günümüzde önemli bir yere sahip olan yarıiletkenler, diyot, transistör ve tümleşik devreler gibi devre bileşenlerinin yanı sıra anahtar, fotovoltaik pil, dedektör, termistör gibi aygıtların yapımında kullanılır.

84

Oda sıcaklığında, metallerin özdirençleri  $10^{-10}$  Qcm arasında,

29

yarıiletkenlerin özdirençleri  $10^{-10}$  Qcm arasında yalıtkanların özdirençleri ise  $10^9-10^{20}$  Qcm arasında değişmektedir. Özdirençleri  $10^9$  Qcm' den büyük olan maddeleri yalıtkan olarak adlandırdığımızda mutlak sıfırda saf yarıiletkenlerin çoğu yalıtkan olurlar (Ihcan, S). Fakat yasak enerji aralıklarının sahip olduğu değerden dolayı, ısıtılma ile elektriksel iletkenlik gösterirler.

Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça elektronlar ısıtılma yolu ile valans bandından iletim bandına geçerler. İletkenlik bandındaki elektronlar ile beraber elektronların valans bandında bıraktıkları boşluklar (holler) elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Sıcaklığın yükselmesiyle özdirençlerinin azalması yarıiletkenleri metallerden ayıran bir özelliktir.

Özellikleri en yaygın ve en çok kullanılan yarıiletkenler periyodik tablonun IV. grup elementleri olan silisyum ve germanyum elementleridir. Silisyum ve germanyum elmas kristal yapısına sahip olduklarından dolayı bazen elmas türü yarıiletken olarak adlandırılırlar. Elmasın kendisi yarıiletken olmayıp yalıtkandır. IV. grup elementleri kovalent kristallerdir. Element halindeki yarıiletkenlerden başka bileşik yarıiletkenler de vardır. Kimyasal formülü  $CD$  olan yarıiletken bir bileşikte, C elemanı üç değerliğe sahip ve D elemanı beş değerliğe sahip ise, bunlara III-V (üç-beş) bileşikleridir.

Buna örnek olarak indiyum antimonit ve galyum arsenit sayılabilir. III-V bileşikleri kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler. III-V bileşiklerindeki bağlanma tipi de ağırlıklı olarak kovalenttir. C iki değerlikli ve D altı değerlikli ise CD bileşiğine II-VI bileşik adı verilir. Bu grubun örnekleri çinko sülfür ve kadmiyum sülfürdür.

Yarıiletkenler element ya da bileşik halinde bulunabilirler. Günümüzde en çok kullanılan yarıiletkenler periyodik cetvelde dördüncü grupta bulunan Si ve Ge elementleridir. Yarıiletkenler, metallere ile yalıtkanlar arasındaki bölgede yer alan ve mutlak sıfırda yalıtkan olarak davranan malzemelerdir.

Yarıiletkenlerde akım geçişi sıcaklık, elektrik alan, aydınlatma gibi dış etkilerle sağlanabilir (Onaran, 1993). Örneğin sıcaklık etkisi uygulandığında, yarıiletkenlerde valans bandındaki elektronlar yeterli miktarda ısı enerjisi kazanarak iletim bandına uyarılırlar. Böylece valans bandında oluşan boş durumlar pozitif taşıyıcı gibidavranır ve bu boşluklara hol adı verilir. İletim bandına geçen elektronlar ile hollerin sayısı sıcaklıkla orantılıdır (McKelvey, 1996).

Yarıiletkenler has ve katkı yarı iletkenler olmak üzere iki gruba ayrılır. Has yarıiletkenlere katkısız yarı iletkenler denir. Bir yarıiletkende serbest hollerin ve serbest elektronların sayısı birbirine eşit ise, yarıiletken has yarı iletken olarak adlandırılır. Katkılı yarıiletkenler n-tipi ve p-tipi olmak üzere kendi içerisinde ikiye ayrılır. Buradaki amaç yarıiletken kristalini oluşturan atomların bazılarının yerine farklı atomlar yerleştirilerek elektriksel özelliklerini değiştirmektir.

## 2.2. ZnS Bileşiğinin Özellikleri

I-VI grup yarı iletken bileşiklerinden olan ZnS, yaklaşık olarak 3,6-3,7eV yasak enerji aralığına sahip bir yarıiletkendir. Geniş bant aralığına sahip olması özelliğinden dolayı bu yarıiletken görünür bölgede transparan özellik gösteren bir materyal olarak bulunur.



Diğer II-VI grup bileşiklerde olduğu gibi ZnS de hem hegzagonal wurtzite yapıda hem de zincblende yapıda kristalize olur. Her iki yapı için de valans bandın maksimumu kristal alanı ve spin-orbit etkilemesi nedeniyle A, B ve C olmak üzere üç seviyeye yarılr. Her iki yapının da bant yapıları birbirlerine çok benzemektedir (Madelung 1996).

Hegzagonal yapıda kristalize olan ZnS bileşiğinin oda sıcaklığında yasak enerji aralığı 3,67eV, yoğunluğu ise 4,09gr/cm<sup>3</sup> ve örgü sabitleri a=3,8140Å ve c=6,2576Å' dur. Kübik yapıdaki ZnS için yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 3,68eV, elektron mobilitesi 180 cm<sup>2</sup>/Vs, hol mobilitesi 5 cm<sup>2</sup>/Vs (400°C' de), örgü sabiti 5,4093Å ve yoğunluğu 4,079 gr/cm<sup>3</sup>'tür.(Kittel 1986; Lide 1998)

### 2.3. Yarı İletken İnce Filmler

Yarıiletken ince filmler yarıiletken cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yarıiletken filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplama yapılacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin bir taban üzerine ince bir tabaka halinde dizilmesi ile oluşturulan yarıiletken malzemelerdir (Bilgin, 2003; Akyüz, 2005). Tipik olarak ince filmlerin kalınlığı 1<sup>^</sup>m civarındadır. Kullanılan tabanın temizliği, fiziksel ve kimyasal yapısı filmin tabana tutunma derecesini önemli ölçüde etkiler.

Yarıiletken ince filmler yapısal mükemmellik derecelerinin azalmasına bağlı olarak; tek katlı (homoepitaksiyel), çok katlı (heteroepitaksiyel) ve polikristal filmler olmak üzere üç ana grupta toplanır (Koelmans, 1971). İnce film üretilmesinde taban olarak mikroskop camı, seramik, metal ve grafit gibi malzemeler kullanılabilir (Kittel, 1996). Yarıiletken filmleri üretmek için vakumda buharlaştırma, kimyasal buharla çöktürme, epitaksiyel, rf sputtering ve kimyasal püskürtme tekniği gibi teknikler kullanılabilir (Sze, 1981; Krishnakumar et.al.,1987).

İnce filmler güneş pillerinde n-tipi ve p-tipi malzemeler olarak kullanılmaktadır.

Bu malzemeler güneş pillerinde temel tabakalar olup, pencere materyali ve soğurucu tabaka görevi yaparlar.

Güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılacak ince filmlerin elektriksel öz direncinin düşük ve optiksel geçirgenliğinin yüksek olması, soğurucu tabakanın ise yüksek soğurma özelliğine sahip olması gerekmektedir. Bu özelliklere sahip filmler elde edebilmek için uygun madde ile uygun miktarda katkı yapılmaktadır. Farklı yarıiletken malzemelerin üretimi, bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi ve bu filmlerin fotovoltaik güneş pillerinde ve bazı optoelektronik cihazlarda kullanımları hakkında yapılan çalışmalar literatürde sıkça yer almaktadır.

### 2.3.1. ZnS Filmleri

ZnS filmleri, filtrelerde ve fotoelektrik pillerde geniş uygulama alanına sahiptir (Afifi et al., 1995). ZnS filmleri polikristaldir ve bu filmlerin düzlemdeki kristalografik yönelimleri rastgeledir. ZnS geniş bant aralığına sahip olma özelliğinden dolayı optoelektronik cihazlardaki uygulamalarda kullanılmaktadır. Opto-elektronik cihazlarının lüminesans verimliliği, polikristal ZnS ince filmlerinin grain büyüklükleri arasında bir bağlantı vardır . Bundan dolayı büyük grainlerle yüksek kalitede kristallerin büyütülmesi teknolojik gelişim açısından beklenmektedir (Kanata et al., 1988).

Metal iyonları ile katkı ZnS filmleri, oldukça yüksek lüminesans özelliğine sahiptirler. Stokiyometrik alaşımlarla ZnS'ün çeşitli karakteristikleri, Zn konsantrasyonunun değişimiyle gerekli uygulamalara bağlı olarak değiştirilmekte ve yeniden düzenlenmektedir. Bu durumda ZnS'ün latis parametresi, kristal yapısı ve materyalin optik bant aralığı değiştirilebilmektedir (Karar et al., 2004). Örneğin, Mn katkılı ZnS turuncu, Eu katkılı ZnS yeşil, Cu katkılı ZnS mavi renkte fotolüminesans sağlar. Bu farklı fotolüminesans özellikleri katkılama oranına göre değişim gösterir(Su et al., 2004).

### 2.3.2. Bor Elementi

Bor, ametal (metal olmayan) sınıfında B harfi ile gösterilen bir kimyasal elementtir. Aslında metal ile ametal arasındaki bir sınırdadır. Bor ilk defa 1808 yılında Gay- Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf bor, ancak bromit veya klorit formlarının tantalyum filamentini vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir. Bor ismi borun tuzu olan boraks dan türetilmiştir .

Bor mineralleri, içeriğinde değişik oranlarda bor oksit ( $B_2O_3$ ) içeren mineraller olup, dünyada bor elementi kapsayan yüzlerce mineral bulunmasına rağmen ticari öneme sahip olanları çok azdır (Demir C, 2006).

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Çok küçük boyutlardaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girmesine rağmen bor kristali kolay reaksiyona girmez. Bor elementi yüksek sıcaklıkta sülfürik asitle reaksiyona girerek borik asit oluşturur(Arslan M, 2007 ).

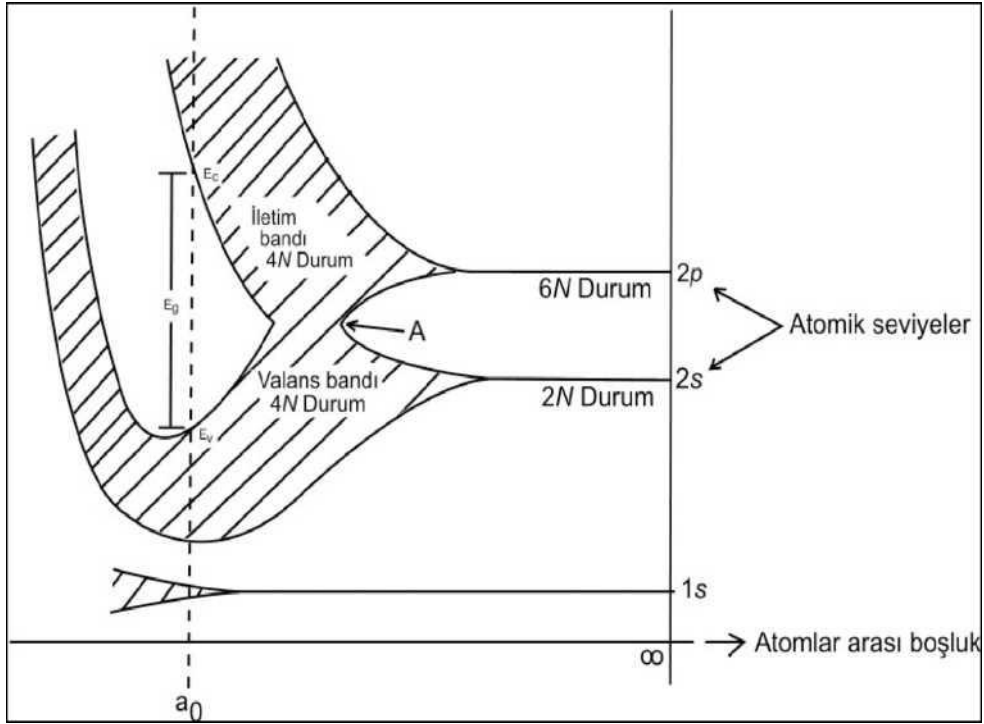
Bor elementinin fiziksel özellikleri kısaca çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1: Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri(Demir C, 2006 ).

Özellik	Değeri
Atom ağırlığı :	10.811 ± 0.005 g/mol
Kaynama noktası:	2500° C
Yoğunluğu :	2.34 g /cm <sup>3</sup>
Oksidasyon sayısı :	3
Elektronegatifliği :	2.0
Elektronegatifliği :	2.0
İyonlaşma enerjisi :	191 k cal /g atom
Sertliği :	9.3 Mohs
Kristal Yapısı :	Hexagonal

#### 2.4. Katılarda Bant Oluşumu

Atomlar birbirlerini etkilemeyecek kadar uzak mesafelerde bulunuyorlar ise her atomun kendisine ait elektronik enerji seviyeleri vardır. Bu atomlar birbirine yaklaştırıldıklarında etkileşmeye başlarlar. Diğer bir deyişle, atomlardakielektronların enerji seviyelerine yerleşmeleri için kullanılan Pauli dışarlama ilkesi etkisini göstermeye başlar. Bu ilkeye göre nasıl bir atomda aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz ise, katı içindeki elektronlardan aynıkuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz. Böylece birbirlerine yeteri kadar yaklaştırılan atomların atomik enerji düzeylerinde bu ilkeye göre yarılmalar meydana gelecektir.

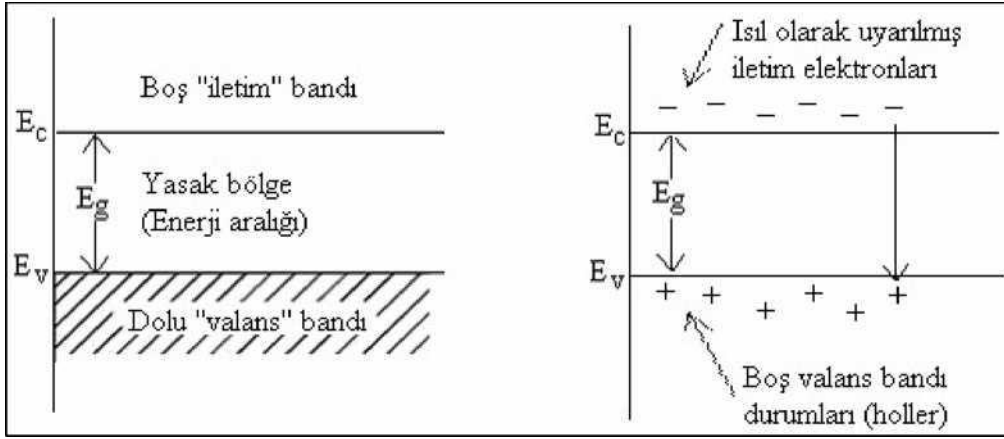


Şekil 2.1 : Karbon (C) kristalinde enerji bantlarının oluşumu.

Yarılma olan bu enerji düzeyleri arasındaki fark  $10^{-19}$  eV civarındadır. Birbirlerine bu kadar yakın enerji düzeylerinin bir aradaki haline enerji bantları adı verilir. Yarılma enerji düzeyleri aralarındaki farkın çok

küçük olması nedeniyle sürekli bir tam olarak kabul edilir. Atomlar arası uzaklığa bağlı olarak, karbon (C) kristaline ait bant yapısının oluşumu Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Bir katıda oluşan enerji bantlarının arasındaki enerji düzeylerinde elektron bulunamaz. Buna göre bir enerji ekseninde hem elektronların bulunabileceği enerji bölgeleri, yani enerji bantları hem de elektronların bulunamayacağı enerji bölgeleri bulunmaktadır. Elektronların bulunmadığı bantlara izinsiz veya yasak enerji bantları adı verilir. Yasak enerji bantları genel olarak yasak enerji aralığı olarak ifade edilir.



(a)

(b)

Şekil 2.2 : Saf bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta (0 K) ve (b) oda sıcaklığında (300 K) iletim ve valans bantları ve ısıl olarak uyarılmış elektron ve holler(McKelvey 1966).

Şekil 2.2'de bir yarıiletkenin mutlak sıfırdaki ve oda sıcaklığındaki en basit bant yapısı gösterilmektedir. Burada elektronlar ile tamamen dolu olan banda valans bandı ve yasak enerji aralığı ile ayrılmış, valans bandın üzerindeki tamamen boş banda ise iletim bandı adı verilir. Bir yarıiletkende mutlak sıfır sıcaklığında valans bandın tamamen elektronlar ile dolu olması nedeniyle bu durumda elektriksel iletim, yani elektronların iletim bandına geçmesi söz konusu değildir.

Valans bandındaki elektronlar ışık veya ısı yolla uyarılmaları ile iletim bandına geçerler ve geride hol (hole) adı verilen boşluklar bırakırlar.

Böylece, elektriksel ilettime hem iletim bandındaki elektronlar hem de valans banttaki holler katkıda bulunurlar.

Kristal yapıdaki katıların bant yapısı, kristalin içerisindeki serbest bir elektronun ya da serbest bir holün davranışı hakkında bilgi verir. Böylece, bir katının bant yapısının bilinmesi, o katının elektriksel ve optik özellikleri hakkında bilgi vermesi açısından oldukça önemlidir.

## 2.5. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite

Yarı iletken materyallerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar (n) ve valans bandındaki holler(p) ile sağlanır. Elektronların ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu taşıyıcıların yük yoğunlukları ile hızlarının çarpımlarıdır. E elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende oluşan toplam akım yoğunluğu

$$\vec{J} = \rho_e \vec{v}_e + \rho_h \vec{v}_h = -en\vec{v}_e + ep\vec{v}_h \quad (2.1)$$

ifadesi ile verilir. Bu bağıntıda,  $p_e$  ve  $p_h$  sırasıyla elektronlar ve holler için yük yoğunlukları,  $v_e$  ve  $v_h$  ise elektronların ve hollerin yarı iletken

içerisindeki sürüklenme hızlarıdır. Yarıiletken E elektrik alanı uygulanması halinde elektronlar uygulanan elektrik alanına zıt ve holler ise elektrik alan yönünde hareket ederler. Elektronların ve hollerin sahip olduğu sürüklenme hızları, uygulanan elektrik alan büyüklüğü ile orantılı olacaktır. Bu orantı sabiti mobilitedir. Böylece, birim elektrik alan başına yüklü parçacığın hızı mobilite olarak adlandırılır. E elektrik alanı varlığında bir yarıiletkende elektron ve hol mobiliteleri aşağıdaki ifadeler ile verilir (Göde F, 2007).

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} \quad (2.2)$$

$$\mu_h = \frac{v_h}{E} \quad (2.3)$$

Mobilite, yarı iletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığa bağlıdır. Yarı iletkende iyonlaşmış katkı atomlarının ve fononların bulunması, serbest yüklerin ortalama serbest yollarını küçültür ve çarpışma sayısını artırır. Bu nedenle bu durum mobilitenin azalmasına sebep olur.

E elektrik alan uygulanan bir yarıiletkenlerde toplam akım yoğunluğu,

$$J = e(nv_e + pv_h)E \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadede,  $p_e$  ve  $p_h$  sırasıyla elektron ve hol mobiliteleridir. Elektriksel iletkenlik  $\sigma$ , birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlanır ve

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2.5)$$

ifadesi ile verilir. Bu denklemden (2.18) akım yoğunluğu ifadesi yerine yazılırsa elektronların ve hollerin oluşturduğu elektriksel iletkenlik  $\sigma$ ,

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadeden de anlaşıldığı gibi, elektriksel iletkenlik taşıyıcıların yoğunluklarına ve mobilitelerine bağlıdır.

Has yarıiletken materyallerde taşıyıcı yoğunlukları birbirine eşit ( $n=p=n_i$ ) olduğundan has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik  $\sigma_i$ ,

$$\sigma_i = \sigma_{oi} e^{-\left(\frac{E_g}{2kT}\right)} \quad (2.7)$$

bağıntısı ile verilir.

Katkılı yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik ifadesi  $\sigma_k$ ,

$$\sigma_k = \sigma_{ok} e^{-\left(\frac{E_k}{2kT}\right)} \quad (2.8)$$

olarak elde edilir. Denklemden,  $E_k$  katkı yarıiletkenlerde katkı atomlarının enerji seviyesini ve  $\sigma_{ok}$  ise katkı yarıiletkene bağlı bir sabiti ifade etmektedir.

Bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik  $\sigma_T$ ,

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_k = \sigma_{oi} e^{-\left(\frac{E_g}{2kT}\right)} + \sigma_{ok} e^{-\left(\frac{E_k}{2kT}\right)} \quad (2.9)$$

şeklinde bir bağıntı olarak elde edilir. Bu ifadeye göre farklı sıcaklıklarda farklı terimler etkili olur. Yüksek sıcaklıklarda ilk terim etkin olur ve yarıiletken has yarıiletken özelliğindedir. Düşük sıcaklıklarda ise ikinci terim baskındır ve yarıiletken katkı yarıiletken özelliğindedir.



### 3. YARIİLETKEN İNCE FİLM ÜRETME TEKNİKLERİ

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

#### 3.1. Vakumda Buharlaştırma

Vakumda buharlaştırma metodunda ince filmi oluşturacak olan materyalin tozları belirli sıcaklık altında buharlaştırılır. Buharlaştırılmış materyal daha önceden ısıtılmışcam taban üzerine  $10^{-5}$  veya  $10^{-7}$  torr düşük basınç altında çöktürülür. Filmler yüksekvakumda elde edildiklerinden, ortamdaki yabancı atomlarla etkileşimleri çok azdır. Bu sebepten dolayı oldukça kaliteli filmler elde edilir (Kumar, et al. 2004).

#### 3.2. Kimyasal Banyoda Çöktürme(CBD)

Kimyasal banyoda çöktürme metodunda yarıiletken film oluşturmak üzere istenilen materyalin solüsyonu ve kimyasal reaksiyonu sağlayacak diğer solüsyonlar oda sıcaklığında  $100^{\circ}\text{C}$ 'ye istenilen sıcaklıkta kimyasal solüsyonun homojen dağılımı temin edilene kadar sürekli karıştırılır.

Solüsyonun içine daha önce daldırılmış alt tabanlar üzerine ince film çöktürmesi gerçekleştirilir. Bu metot, basit ve maliyeti düşük bir metot olmasından dolayı istenilen materyalin ince filmini oluşturmak üzere yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Castro-Rodriguez et al. 2004).

### 3.3. Metalorganik Kimyasal Buhar Çöktürme (MOCVD)

MOCVD, heteroepitaksi için sıklıkla kullanılan film üretme tekniklerinden biridir. Film oluşumu, ısıtılmış alt taban yüzeyindeki kimyasal reaksiyonun meydana gelmesine bağlıdır. Bu tekniğin avantajı, bölgesel alanda büyütme işlemi için yanal sıcaklık kontrolünün kullanıldığı bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesidir.

MOCVD reaktörlerinin birçok çeşidi vardır. Atmosferik MOCVD'deki büyütme çemberinde atmosfer basıncı kullanılır. Düşük basınçlı MOCVD'de basınç daha düşük oranlarda muhafaza edilir. Büyütme oranı, MBE'den daha düşüktür. MOCVD ekipmanlarının kullanımı için, çok ciddi güvenlik önlemleri alınmalıdır. Kullanılan gazlar yüksek miktarda toksit içermektedir (Singh, 2003).

### 3.4. Moleküler Demet Epitaksi (MBE)

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

### 3.5. Spray Pyrolysis(SP)

Spray Pyrolysis metodu çalışmamızda yarıiletken ince filmleri ürettiğimiz tekniktir. Kısaca açıklamak gerekirse çok kompleks ölçü aletleri kullanmaksızın, kısa zamanda ince filmlerin geniş yüzeylere hazırlanmasını sağlayan çok avantajlı bir tekniktir (Afify et al. 1991). Bu metotta ilk olarak istenilen materyalin çözeltisi hazırlandıktan sonra belirli bir süre bu çözelti homojen dağılımı oluşuncaya kadar karıştırılır. Daha sonra bu çözelti önceden ısıtılmış tabanlar üzerine püskürtülür. Taşıyıcı gaz olarak hava ya da azot gazı kullanılır. Bu metodun dezavantajı film üretme aşamasında vakum ortamı olmadığı için yüksek saflıkta malzemelerin üretilmemesidir. İlerleyen bölümlerde daha detaylı incelenecektir.

## 4. ZnS FİLMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

### 4.1. Giriş

Teknolojide elektrolüminesans aletleri gibi kısa dalgaboyluoptoelektronik aletlerin kullanımında önemli bir potansiyel oluşturan ZnS ince filmlerinin elde edilmesinde sputtering, metallo-organic chemical vapour deposition (MOCVD), molecular beam epitaxy gibi çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Vapour deposition metodu karmaşık gereçleri ya da vakum koşullarını gerektirir. Bunun aksine thermal decomposition ve spray pyrolysis metotları gibi chemical non-vapour metotları oldukça basit ve ekonomik yöntemlerdir (Kavaguchi ve Maruyama 1990).

Spray Pyrolysis (SP) yöntemi kimyasal püskürtme, çözelti püskürtme veya sıcak püskürtme yöntemi olarak da adlandırılır.(Pamplin 1979) Çeşitli yarıiletken bileşiklerin elde edilmesi için kullanılan SP yönteminin çalışma prensibi, oluşturulacak bileşiğin uygun çözelti karışımlarının ısıtılmış bir taban üzerine azot (N<sub>2</sub>) gazı ya da hava yardımıyla atomize edilerek püskürtülmesidir.(Zor 2000).

Bu yöntem ile ikili (binary) bileşiklerin elde edilmesine 1940'lı yıllarda başlanmıştır. Bu yıllarda SP yöntemi ile iletken ve saydam SnO<sub>2</sub> yarıiletken filmi elde edilmiştir. Daha sonraki yıllarda Skarmen ve Chamberlin tarafından yapılan çalışmalarda geniş yüzeyli CdS ve CdSe yarıiletken filmleri elde edilmiştir. SP tekniği ile ilk güneş pilleri CdS/CdTe Ma, Fahrenburch ve Bube tarafından yapılmıştır. İkili bileşiklerin yanı sıra üçlü (ternary), dortlü (quaternary) ve son yıllarda da beşli (quinary) yarıiletken filmler üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

Bu çalışmada II-VI ikili yarıiletken bileşiklerinden olan ZnS yarıiletken filmleri spray-pyrolysis tekniği kullanılarak elde edilmiştir.

### 4.2.Spray-Pyrolysis Yöntemi

Bir önceki kısımda da açıklandığı gibi SP tekniğinde elde edilmesi istenilen yarıiletken film için uygun çözeltiler hazırlanarak bu çözelti sıcak cam tabanlar

üzerine azot gazı (N<sub>2</sub>) ya da hava yardımıyla atomize edilerek belirli bir sürede püskürtülür. Yüksek taban sıcaklıklarında (100°C'den daha büyük) filmlerin sulu çözeltileri kullanılır. Hazırlanacak çözeltilerde çözücü olarak destile ya da deiyonize su ile bazı durumlarda da etil alkol (ethanol) kullanılabilir. Taban sıcaklığı aralığına göre çözeltiler seçimi yapılır. Etil alkol 200°C taban sıcaklığına kadar kullanılabilir. Bununla birlikte, daha yüksek taban sıcaklığı değerleri için çözücü olarak deiyonize su kullanılmalıdır. (Bougnot ve ark. 1986). Ayrıca filmlerin yapısında meydana gelecek oksitlenmeyi önlemek ya da en aza indirebilmek amacıyla, püskürtme gazı olarak azot gazı tercih edilmektedir.

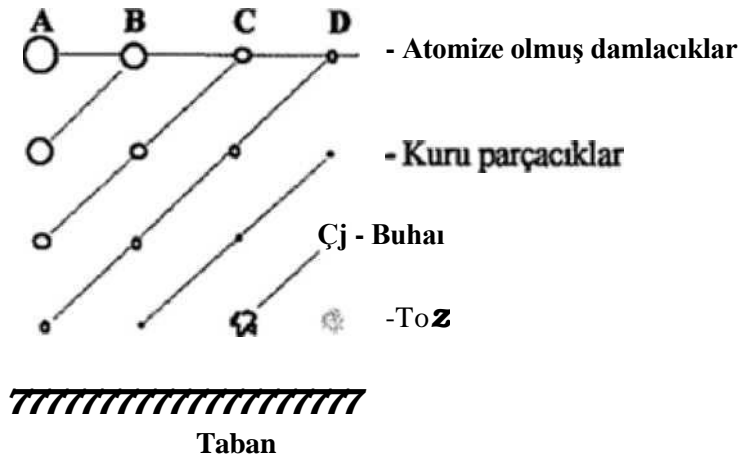
SP tekniği yapısındaki kolaylık, vakum ortamına gereksinim duyulmaması ve ekonomik bir yöntem olması gibi avantajları nedeniyle tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra istenilen yarıiletken filmlerin kısa zamanda elde edilebilmesi de SP tekniğini diğer yöntemlerden ayrı kılar.

SP tekniği ile elde edilen yarıiletken filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini çeşitli parametreler etkiler. Bu parametreler taban sıcaklığı, püskürtme hızı ve zamanı taban ile püskürtme başlığı -atomizer (spray-head) arasındaki mesafe, püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözeltiler damlacıklarının aerodinamiği, püskürtülen toplam çözeltiler miktarı, etrafı çeviren atmosfer, taşıyıcı gaz, çöktürmeden sonraki soğutma hızı ve de başlangıç çözeltilerinin anyon-kasyon oranlarıdır (Peker 1999).

Bu teknikte püskürtülen çözeltiler damlacıklarının aerodinamiği oldukça önemlidir. Çözeltiler damlacıkları tabana yaklaştıklarında tamamen buharlaşmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır. Damlacıkların ısı davranışları kütlelerine bağlı olması nedeniyle, damlacıkların boyutuna göre farklı depozisyon durumları olacaktır (Şekil 4.1).

A durumunda, damlaların boyutu oldukça büyüktür, ancak çevreden absorblanan ısı damlacığın tabana ulaşmaya kadar buharlaşması için yeterli olmayacaktır. Bu durumda damlacık buharlaşmadan tabana çarpar ve tabanda çökelti oluşur. Böylece filmin oluşması için gerekli kimyasal reaksiyon oluşmaz. B durumunda, damlacık boyutu A durumundaki

damlacık boyutundan daha küçüktür. Damlalar tabana ulaşmadan önce kurur ve yüzeye çarpar. Damlacıkların bir kısmı buharlaşır ve bir kısmı da yoğunlaşır. Parçacıkların buharlaşması ısı kaybına yol açar, ancak bu ısı kaybı A sürecindeki gibi aynı miktarda değildir. Bununla birlikte tabana ulaşmadan önce de parçacıkların buharlaşması söz konusudur ve böylece de parçacıklar öncekilerle reaksiyona girerler. Bu süreçte yüzeyde delikler, çatlaklar ya da kavlamalar oluşur.



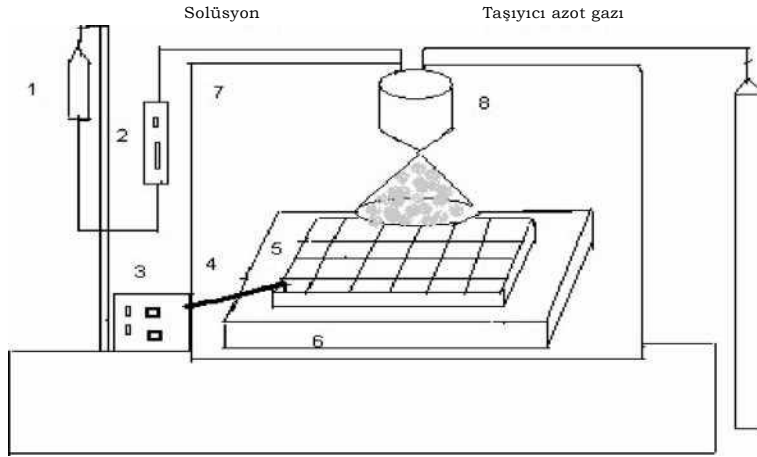
Şekil 4.1: Spray Pyrolysis yönteminde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği (Siefert 1984).

C sürecinde parçacıkların boyutu A ve B durumlarındakilere göre daha da küçüktür. Bu süreç en iyi filmin elde edilmesini sağlayan kimyasal buhar depolama yöntemidir. Damlacıklar yüzeye ulaşmadan önce buharlaşarak heterojen bir reaksiyon oluştururlar ve yüzeye yapışırlar. Bu heterojen reaksiyon yüzeyde oluşan moleküllerin difüzyonu, yüzeyde bazı moleküllerin adsorbe (yüzeye yapışma) veya desorbe (yüzeyden bırakılma) edilmesi, örgü içerisinde yerleşim ve difüzyon gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir. D durumu, en küçük damlacıkların davranışını açıklar. Bu durumda damlacıklar tabana ulaşmadan önce erir ve buharlaşırlar. Buhar fazında homojen bir reaksiyon meydana gelir. Moleküller tabana toz

halinde tutunurlar. Ancak, bu tutunma filmlerin fiziksel olarak yapılarını bozar.

Polikristal film elde edilen bu dört süreç içerisinde en ideal film C durumunda oluşmaktadır. Fakat C durumu için kesin olarak koşullardan emin olmak mümkün değildir. Burada homojen reaksiyondan heterojen reaksiyona bir geçiş vardır. Çünkü çözeltilerin atomizasyonu iyi değildir. Çoğu damlacıklar yüksek bir depozisyon verimine erişmek amacıyla C sürecine maruz kalmalıdır (Siefert 1984).

Spray Pyrolysis tekniğinde püskürtme işlemi, cam veya paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlığı (spray head) ile yapılır. Püskürtme işlemi sırasında püskürtme başlığına bağlı taşıyıcı gaz girişi kullanılarak solüsyonun atomize edilerek cam tabanlar üzerine biriktirilmesi sağlanır. Taşıyıcı gaz olarak azot ya da hava kullanılır. Fakat basınçlı hava kullanılması oksit fazını meydana getirir (Afifi et al., 1995). Bu durum, yüksek saflıkta ince film oluşumunu olumsuz yönde etkileyeceğinden azot gazının kullanılması tercih edilmektedir. Alt taban sıcaklığı, elektrikli ısıtıcı tarafından sağlanmıştır ve spray süresi boyunca bir ısı-çift (termokupl) tarafından kontrol edilmiştir. Çözeltinin akış hızı ise ayarlanabilir akış ölçer (flowmetre) tarafından kontrol edilir.



Şekil 4.2: Spray Pyrolysis Deney Seti.

Şekil 4.2’de spray pyrolysis tekniğinde kullanılan deney setinin şematik diyagramı görülmektedir. Spray Pyrolysis sisteminin temel kısımları; (1)çözelti kabı , (2)akış ölçer, (3) alt taban ısıtıcısı, (4) ısıl- çift, (5) cam tabanlar, (6) bakır blok, (7) püskürtme çemberi, (8) püskürtme başlığı ve (9) azot tüpünden oluşur.

Spray-pyrolysis tekniğinde, üzerinde film oluşturulmak üzere silisyumlu camlar ve çelik, titanyum gibi metal tabanlar kullanılmaktadır. Ayrıca payreks cam, seramik, plastik ve polimer tabanlar da kullanılmaktadır (Kose 1993).





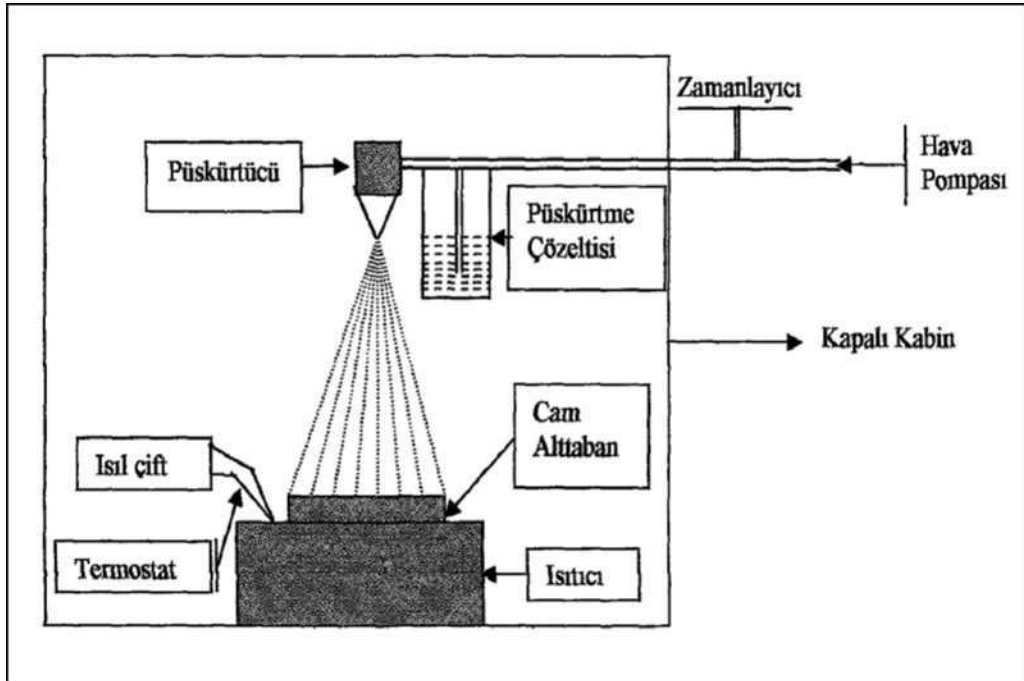
## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Giriş

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

### 5.2. Film Oluşturma Sistemi

Bu çalışmada, ZnS yarıiletken film üretmek için kimyasal püskürtme yöntemine dayalı şematik görüntüsü Şekil 5.1' de verilen aşağıdaki sistem kullanılmıştır. Kullanılan sistem aşağıdakişekilde görülen bölümlerden oluşmaktadır.



Şekil 5.1 : Püskürtme Sistemi.

### 5.3. Püskürtme Sistemi

Bu sistemin kullanım amacı ,ısıtılmış halde bulunan cam yüzeylerin üzerine homojen bir şekilde yarıiletken film kaplaması sağlamaktır.

Bu çalışmada, taşıyıcı gaz olarak hava kullanıldı ve püskürtme eriği bir hava motoru yardımıyla dakikada 5 ml olacak şekilde cam yüzeyler üzerine püskürtüldü.Püskürtme başlığının alt taban yüzeyinden olan yüksekliği damlacıkların büyüklüğünü etkilemektedir.Bu yükseklik yapılan deneyler sonucunda kaliteli örnekler verecek şekilde ayarlanmıştır.

### 5.4. Isıtıcı

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

### 5.5. Sıcaklık Kontrol Sistemi (Termostat)

Alt taban sıcaklığının sabit olması kaliteli ince film oluşumunda oldukça önemli yere sahiptir. Bu nedenle, film oluşturma sisteminde ısıtıcıyı istenilen sıcaklıkta sabit tutabilmek için 0 - 1200 C arasında  $\pm 5$  C duyarlılıkta ısıyı kontrol edebilen termostat sistemi kullanılmıştır. Sıcaklık kontrol sisteminin çalışma prensibine göre alt taban sıcaklığı istenilen değere geldiği zaman otomatik olarak ısıtma işlemi durur ve hava motoru devreye girerek püskürtme işlemini başlatır.Eğer ki alt taban üzerine yapılan püskürtme işleminde bu alt tabanda sıcaklık düşüşü gerçekleşmesi durumunda, hava motoru durur ve otomatik bir şekilde ısıtıcı tekrar devreye girerek ısıtma işlemini başlatır. Bu durum ince film oluşumu tamamlanana kadar devam eder.

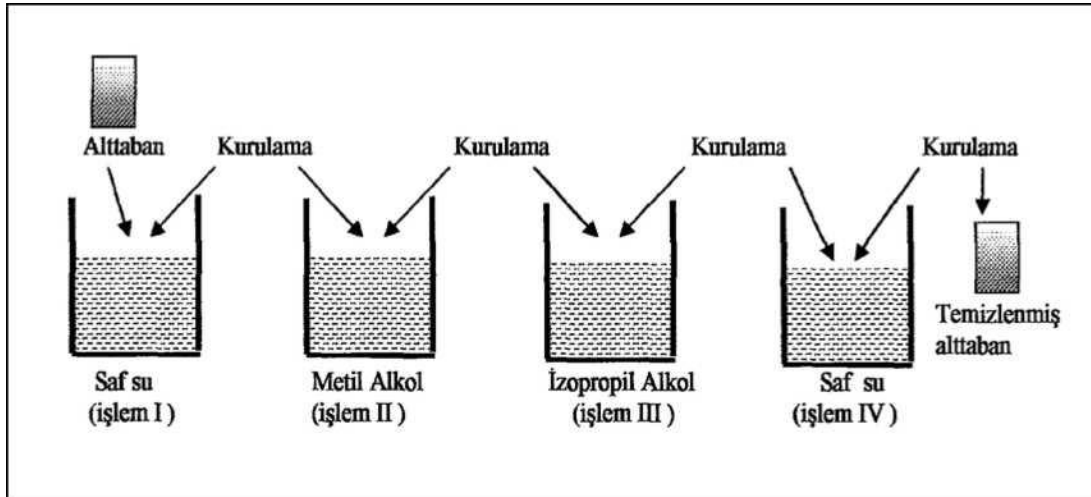
### 5.6. Zaman Ayarlayıcı

Zaman ayarlayıcı sistemde püskürtme boyunca gaz akış zamanını ayarlar. Bu sistemde gaz akış zamanı 3 saniye olarak belirlenmiştir.

### 5.7. Alt Tabanların Hazırlanması

Yarıiletken filmin kaliteli bir şekilde oluşması için alt tabanının fiziksel özellikleri oldukça önemlidir. Oluşturulan filmlerde kristalleşme alt tabanın kristal yapısına,  $ZnCl_2$  ve  $SC(NH_2)_2$  tuzlarından elde edilen eriyiklerdeki Zn ve S iyonlarının oranlarına bağlıdır. Kristalleşme oranının en yüksek olduğu bilinen amorf yapıya sahip cam levhalar kullanılmıştır.

Kristalleşmenin iyi olması için dikkat edilmesi gereken bir diğer parametre ise cam alt tabanların düzgünlüğü ve temiz olmasıdır. Bütün bu nedenlerden dolayı, ince film oluşturulmadan önce cam alt tabanlar ön temizlemeye tabi tutulmuştur. Bu işlem Şekil 5.2’de görüldüğü gibi dört aşamada gerçekleştirilir.



Şekil 5.2 : Cam alt tabanların temizlenme işlemi(Öztaş M, 1996).

Şekil 5.2’ 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.

#### 5.8. Püskürtme Çözeltisinin Hazırlanması

Bu çalışmada, kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak %0, %1, %3, %5 bor katkılı ZnS filmleri hazırlanmıştır. Püskürtme çözeltisi hazırlamak için öncelikle belirlenen miktarlarda  $ZnCl_2$  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.

#### 5.9. ZnS Film Örnekleri Oluşturulması

Bor katkılı ZnS filmleri oluşturma prosesinde, çözeltinin püskürtme hızı yaklaşık olarak 4-5 ml/dk olacak şekilde ayarlanır ve otomatik olarak püskürtme gerçekleşir. Püskürtme ağzı alt tabakadan 20 cm yükseklikte olacak şekilde ayarlanır. Tüm bu işlemlerden sonra, püskürtme çözeltisinden 100 ml alınarak püskürtme içerisine konulur ve termostat 500 °C ayarlanarak ısıtıcının ısıtma işlemine geçmesi sağlanır. Cam alt taban sıcaklığı 500 °C ulaştığı zaman otomatik olarak ısıtıcı devreden çıkar ve hava basma sistemi yardımıyla püskürtme işlemini başlatır. Püskürtme işlemini 20 saniye aralıklarla 3 saniye püskürtme yapacak şekilde ayarlanır. 100ml'lik püskürtme çözeltisi, alt taban sıcaklığı 500° C olan cama tamamen püskürtülür. Sonuç olarak cam üzerinde katkısız polikristal yapıda ZnS ve bor katkılı polikristal yapıda ZnS filmler oluşur.

Çizelge 5.1: Hazırlanan ZnS filmlerinin  $ZnCl_2$ ,  $SC(NH_2)_2$  ve  $H_3BO_3$ (Borik Asit) Katkısı oranları

T(taban sıcaklığı)	$ZnCl_2$	$SC(NH_2)_2$	$H_3BO_3$ Borik Asit Katkısı
500°C	1 g	1 g	% 0
	1 g	1 g	% 1
	1 g	1 g	% 3
	1 g	1 g	% 5

#### 5.10. ZnS Filmlerin Kırınım Desenleri

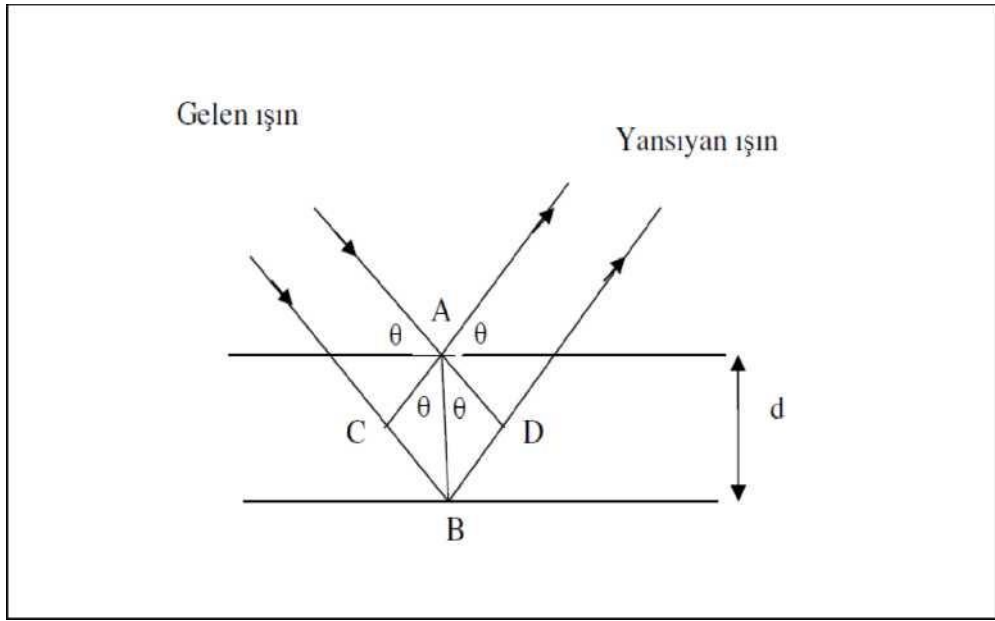
Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerin katıya özgü olacak şekilde ve belli bir geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur. İlk kez Max van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların x-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir (Cullity 1966).

Katıların kristal yapıları ile ilgili araştırmalar 1895 yılında Konrad van Röntgen tarafından x-ışınlarının keşfedilmesi ile başlamıştır.  $0,1\text{Å}$  ile  $100\text{Å}$  arasında olan x-ışınlarının dalga boylarının kristal yapıdaki birim hücre boyutları ile aynı boyutta olması katıların kristal yapısı hakkında bilgi edinmeyi mümkün kılar. Bu durum x-ışınları için kristalin üç boyutlu kırınım ağı gibi davranacağı anlamına gelir. X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar.

X-ışınları katı yüzeyinden görünür ışığın bir aynanın yüzeyindeki gibi fakat (yaklaşık bir derecenin altında) çok daha küçük geliş açıları ile yansımaya benzer olarak tam yansımaya uğrarlar. Ancak x-ışınlarının katılardaki saçılması ve görünür ışığın aynadan yansımaya benzer olmalarına rağmen bazı fiziksel farklılıklar söz konusudur. Kristal yapıda oluşan saçılmalar kırınım olarak adlandırılır. Kırınım çok sayıda atomu içeren saçılma olayı olarak tanımlanır. Katı içerisinde bulunan atomlar periyodik olarak yerleşmiş

olduklarından saçılan ışınlar arasında belirli bir faz bağlantıları vardır. Bu faz bağlantıları nedeniyle saçılma doğrultularının çoğunda yıkıcı girişim fakat çok az doğrultuda ise yapıcı girişim meydana gelir ve kırınım demetleri oluşur. Burada önemli olan girişimi oluşturan x-ışınları ve periyodik olarak yerleşmiş saçıcı merkezlerdir (Cullity 1966).

X- ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Yasası ile açıklanır. Bragg yasası paralel örgü düzlemleri tarafından saçılan yapıcı girişim için gerekli olan koşulu öngörür.



Şekil 5.3 : X ışınlarının kristal tarafından kırınımı.

Şekil 5.3’de görüldüğü gibi, paralel örgü düzlemlerinin  $d$  aralıklarla sıralandığını varsayarsak, komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $2d\sin\theta$  olur ve  $\theta$  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;

$$CB + BD = n\lambda \quad (5.1)$$

ile ifade edilir. Bağlantı düzenlenecek olursa;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5.2)$$

şeklinde ifade edilir. Bu bağıntı Bragg yasası olarak bilinir. Bağıntıda  $d$ , kristal düzlemleri arasındaki uzaklık,  $\lambda$  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  $\theta$  açılarında tüm paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar yapıcı bir girişim sonucu kuvvetli bir yansımaya yol açar. Her düzlem ideal bir yansıtıcı olsaydı sadece birinci düzlemden yansıma olur ve her dalga boyunda yansıma gerçekleşirdi (Orhan N, 2006).

Burada;

$d$ , kristal düzlemleri arası uzaklığı,

$n$ , tam sayıyı

$\lambda$ , ışının dalga boyunu göstermektedir.

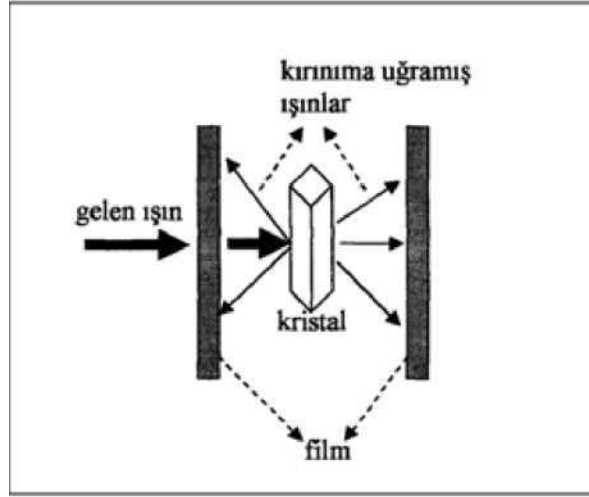
X-ışınları kristalografisinde genellikle  $n=1$  alınır. Çünkü kırınıma uğrayan ışının şiddeti hızla azalmaktadır.

Kristal yüzeyine gönderilen x-ışınlarının, kristal atomlarının oluşturduğu düzlemlerden yansıması 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 (Orhan N,2006).

$2d\sin\theta = n\lambda$  Bragg kanunu gerçekleşince kırınım meydana gelir. Bu denklem, herhangi bir kristal için  $\lambda$  ve  $\theta$  üzerine bazı sınırlamalar getirir. Bragg kanununun gerçekleşmesi için deney devamınca ya  $\lambda$ 'yı ya da  $\theta$ 'yı sürekli olarak değiştirmek gerekir.  $\lambda$  ve  $\theta$ 'nın değiştirilme tarzına göre üç esas kırınım metodu vardır Laue metodu ve Döner kristal metodu tek kristallerin incelenmesinde kullanılır. Toz metodunda ise polikristaller incelenir (Orhan N, 2006).

	X	0
Laue metodu	Değişken	Sabit
Döner kristal metodu	Sabit	Değişken
Toz metodu	Sabit	Değişken

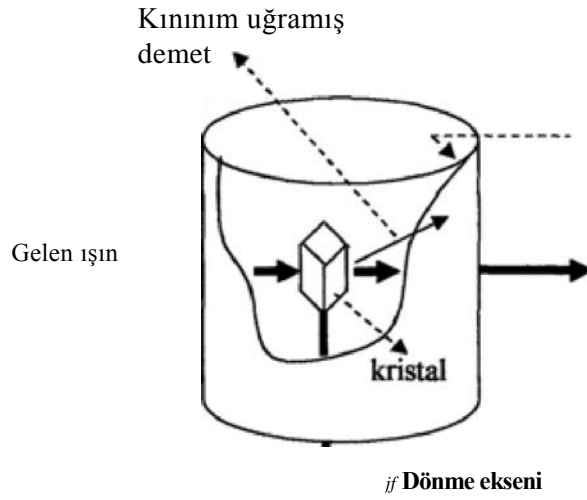
İlk kullanılan metot olan Laue metodunda, dalga boyu **X**değişkendir ve Bragg açısı **0** sabit tutulur. Bu yöntemde 0,2Å dan 2Å a kadar dalga boylu x-ışınları bir tek kristal üzerine düşürülür.



Şekil 5.4 :Laue yöntemi için deneysel düzenek.

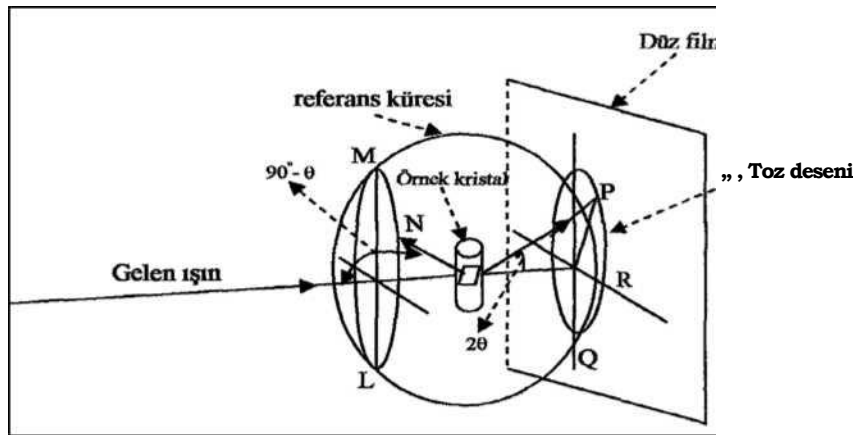
Döner kristal yönteminde ise sabit dalga boylu ışınlar yine tek kristal üzerine değişen açılarda düşürülür. Silindirik bir film kristalin etrafına eksenlerin çakışacak şekilde konur ve kristal sabit bir eksen etrafında ve sabit dalga boylu ışın altında döndürülür. Döner kristal metodu ve değişik şekilleri özellikle bilinmeyen kristal yapıları belirlemede kullanılır





Şekil 5.5 :Döner Kristal Metodu için deneysel düzenek.

T oz yönteminde incelenecek kristal polikristal yapıdadır ve çok ince toz haline getirilir. Bu yöntemde de ,döner kristal yönteminde olduğu gibi, dalga boyu  $\lambda$  sabittir ve Saçısı değişkendir. Polikristal yapıları belirlemede kullanılan tek yöntemdir. Toz yöntemi ile elde edilen kırınım desenleri, ışınların şiddetine ve değişen açılara bağlı olarak elde edilirler. Elde edilen piklerin açı değerlerine göre, d mesafesi hesaplanarak kristal yapı belirlenir. Kristallenmenin iyi olması keskin ve dar pik şiddetleri ile belirlenir.



Şekil 5.6 :Toz deseninin ortaya çıkışı.

Spray-Pyrolysis yöntemi ile farklı oranlarda Borik asit ilavesi ile elde edilen ZnS filmlerinin kristal yapıları, toz yöntemi ile oluşturulan x- ışını kırınım desenlerinden belirlenmiştir.

#### 5.11. Elektriksel Ölçümler

Bu çalışmada Van der Pauw metodu ile oluşturulan filmlerin özdirenç, öziletkenlik ve Hall mobilite değerlerini hakkında bilgiler verilecektir.

##### 5.11.1. Özdirenç Ölçümü

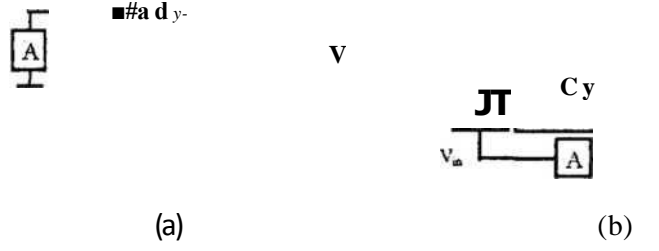
Bir iletkenin direnci

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (53)$$

Bu ifadeye göre, iletken boyunca akım yoğunluğu  $\mathbf{J}$  nin sabit olduğu (iletkenin her noktasında aynı değere sahip) kabul edilmiştir. Eğer, iletkenin sabit alana (bazı kısımları geniş, bazı kısımları dar) sahip olmadığını kabul edersek, yukarıda verilen (5.3) eşitliğindeki direnç ifadesi geçerli olmaz. Genel olarak, ölçülen özdirenç iletkenin hacmi üzerinden özdirençlerin ağırlıklı ortalamasıdır. “ Ağırlık” akım yoğunluğunun karesi ( $\mathbf{J}^2$ ) alınarak hesaplanır (Öztaş M, 1996).

Akım, iletken içinde bir a 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 yoğunlundan dolayı  $R = \rho L/A$  ile ifade edilmez ve hesaplaması oldukça zordur (Öztaş M, 1996).

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 özdirencinin hesaplanmasıyla bulunabilir (Öztaş M, 1996).



Şekil 5.7: Özdirenç ölçümü (Öztaş M, 1996).

### 5.11.2. Hall Mobilitesi Ölçümü

Çoğunluk taşıyıcılarının (elektronların) Hall mobilitesi ve özdirençleri dört nokta prob yöntemiyle gerçekleştirilir.

### 5.12. Optik Ölçümler

Filmlerin bant aralığı enerji değeri soğurma katsayısı belirlenerek gerçekleştirilir, bunun için, 500-1100 nm. dalga boyu aralığında çalışan bir UV/VIS DOUBLE- BEAM JASKO 7800 Model Spektrometre kullanılmıştır. Soğurma ölçümleri yapılırken, spektrometredeki çift ışığın birinin önüne ince film örneği diğerinin önüne de kaplanmamış alt taban cam konulmuştur. Burdaki amaç alt taban camından kaynaklanan soğurma etkisi yok etmektir. Spektrometreyi kullanılarak farklı dalga boylarına karşılık gelen geçiş değerleri ( $I / I_0$ ) bulundu. Daha sonra (5.4) de bulunan denklem yardımıyla soğurma katsayısı  $\alpha$  hesaplandı.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5.4)$$

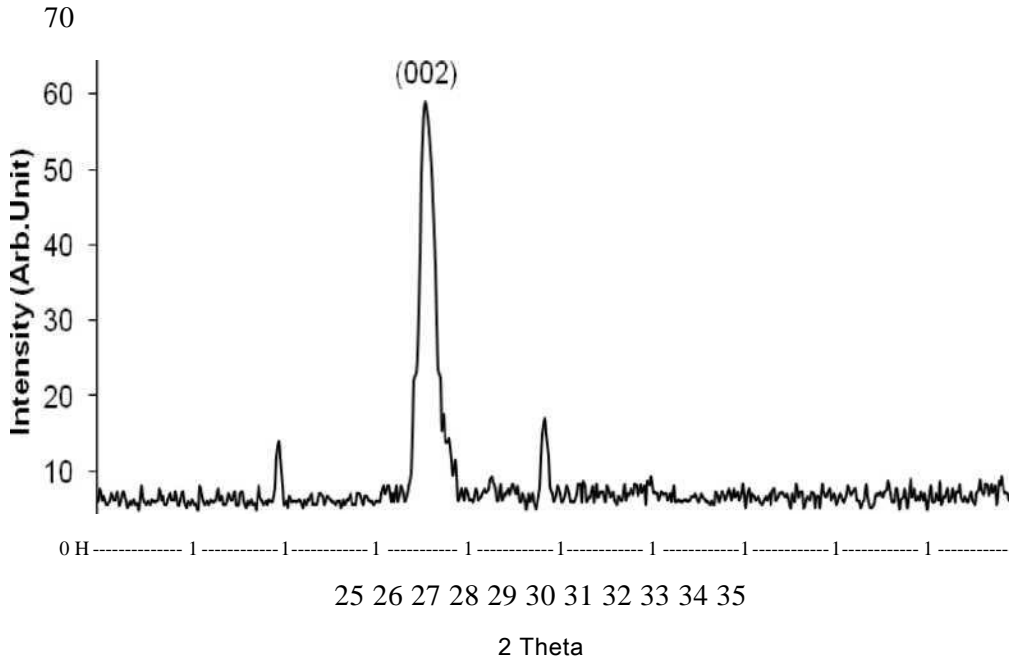
d: örneğin optik yol uzunluğu



## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 6.1. ZnS Filmlerin Yapısal Özellikleri

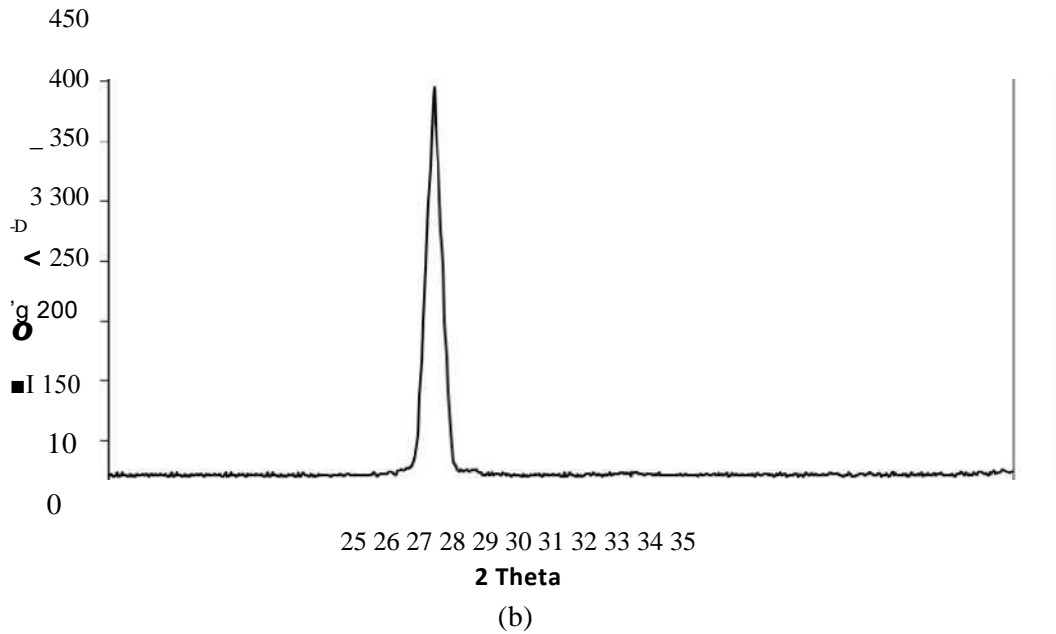
Elde edilen filmlerin kristal yapısını incelemek için X-ışını kırınımı (XRD) tekniği kullanılmıştır. Polikristal yapıya sahip malzemelerin incelenmesinde toz metodu ile filmlerin içine X-ışınları demeti gönderilir. Malzeme üzerine gönderilen X-ışınları, Bragg kanununa ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ) göre belirli açılarda kırınımına uğrar. Böylece kırınım deseni, saçılan ışının şiddetinin kırılma açısı  $2\theta$ 'ya göre değişimiyle elde edilir (Smith, 1990). Kristal yapının düzgün ve kaliteli olduğu elde edilen XRD grafiklerindeki piklerin şiddetlerinin büyük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin küçük olması ile anlaşılır. ZnS filmlerinin x-ışını kırınım desenleri Rigaku Rint 2000 model x-ışını kırınım cihazı(  $\lambda=1.541 \text{ \AA}$  olan  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ,40 kV, 30 mA) ile elde edilmiştir. Filmlerin kırınım desenleri  $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$  açı aralıklarındadır.



Şekil 6.1.1 : Katkısız ZnS yarı iletken film XRD grafiği.

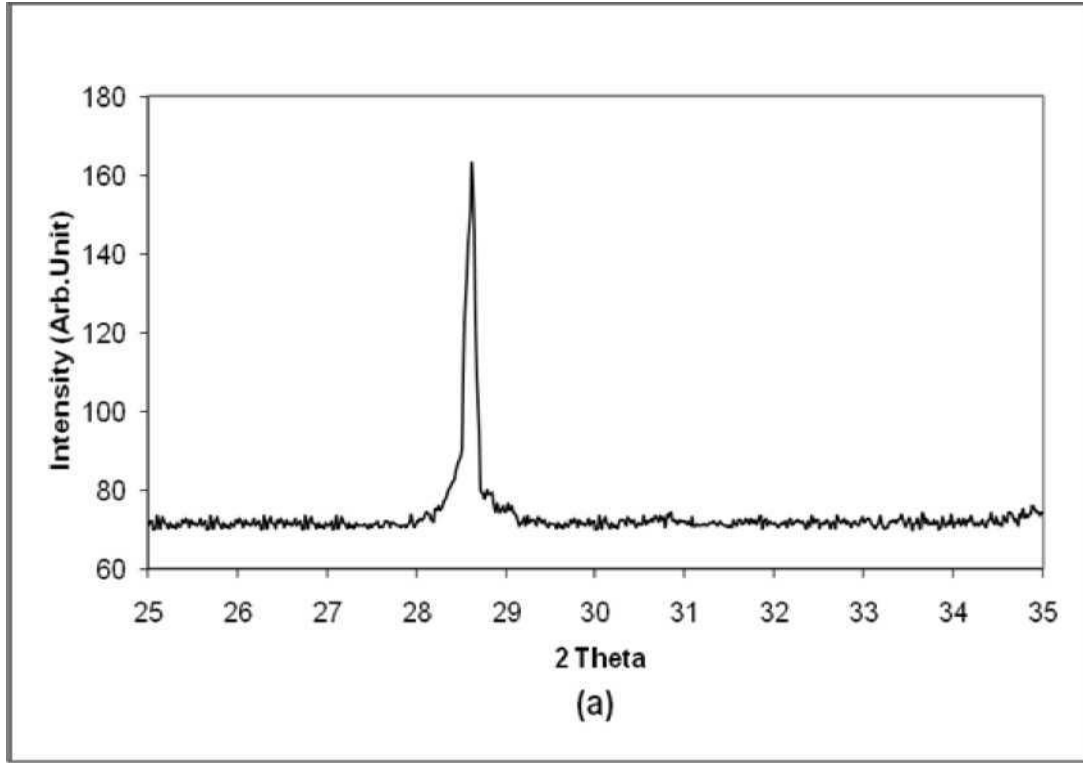
Şekil 6.1.1'de katkısız ZnS yarıiletken filminin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Burada dikey eksen pikin şiddetini yatay eksen ise  $2\theta$  açısını verir. Bu desende  $29 \sim 28,52^\circ$  de gözlenen şiddetli ZnS piki diğer piklere göre daha belirgindir. (002) düzlemi boyunca görülen yönelimin şiddeti yaklaşık olarak 59 cps değerindedir. Bu grafiğe göre film (002) düzlemi doğrultusunda kristalize olmuş ve hekzagonal yapıdadır.

Şekil 6.1.2'de % 1 bor katkılı ZnS yarıiletken filminin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Budesende  $29 \sim 28,60^\circ$  de gözlenen %1bor katkılı ZnS filminin (002) düzlemi boyunca görülen yönelimin şiddeti yaklaşık 400 cps değerindedir. %1 bor katkılı hazırlanan ZnS yarıiletken filmin en belirgin pikinde şekilde de görüldüğü gibi katkısız hazırlanan ZnS yarıiletken filminin pikine göre daha iyi bir kristalleşmenin olduğu görülmektedir.



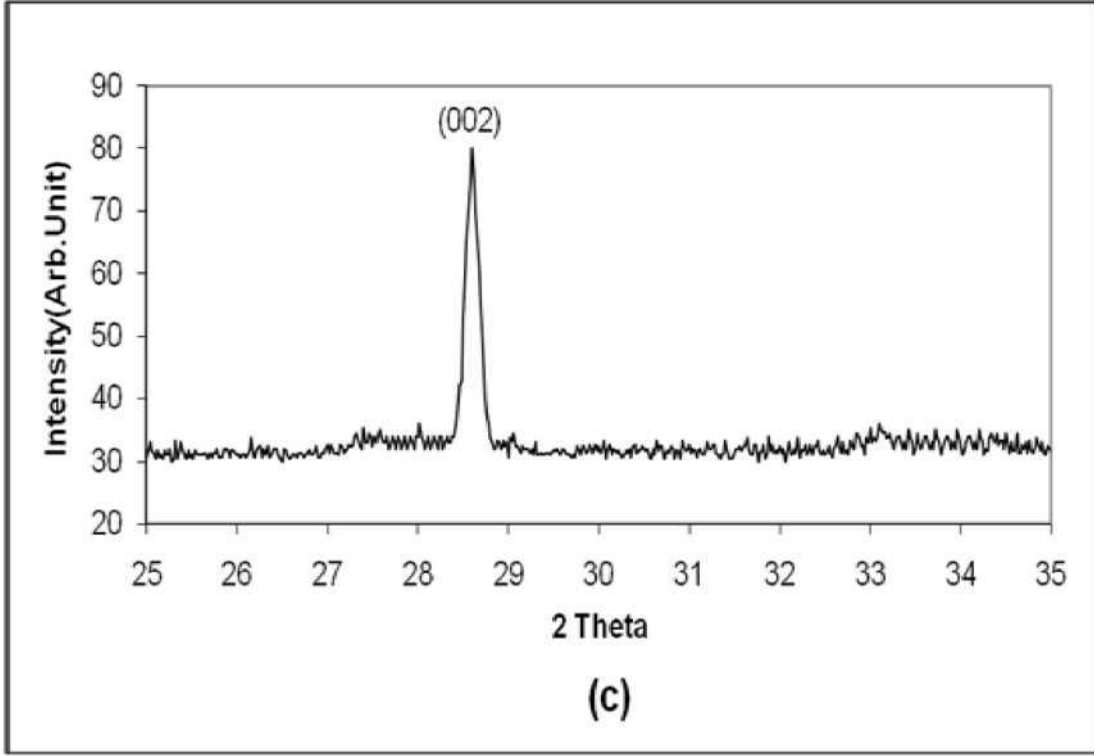
Şekil 6.1.2 : %1 oranında Bor katkılı ZnS yarıiletken film XRD grafiği.

Şekil 6.1.3'de % 3 bor katkılı ZnS yarıiletken filminin X-ışını kırınım deseni grafiği görülmektedir. Budesende  $29 \sim 28,57^\circ$ 'de gözlenen %3bor katkılı ZnS filmine ait pikin, (002) düzlemi boyunca görülen yönelimin şiddeti yaklaşık 166 cps değerindedir. ZnS filmine bor miktarı ilavesi arttıkça pikin şiddetinde azalma ve kristal yapısının %1 bor katkılı ZnS yarıiletken filmine göre daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 6.1.3 : %3 oranında Bor katkılı ZnS yarıiletken film XRD grafiği.

Şekil 6.1.4'de % 5 bor katkılı ZnS yarıiletken filminin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Budesende  $29 \sim 28,57^\circ$ 'de gözlenen %5bor katkılı ZnS filminin piki (002) düzlemi boyunca görülen yönelimin şiddeti yaklaşık 82 cps değerindedir. ZnS filmine bor miktarı ilavesi arttıkça pikin şiddetinde azalma ve kristal yapısının %1 ve %3 bor katkılı ZnS yarıiletken filmine göre daha da düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 6.1.4 : %5 oranında Bor katkılı ZnS yarıiletken film XRD grafiği.

Katkısız ve 3 farklı bor katkılı ZnS filmleri için elde edilen XRD grafiklerinde görüldüğü gibi, elde edilen kırınım desenlerinde ZnS filmlerin hekzagonal yapıda olduğunu görülmektedir. Dikey yönde bulunan (002) piki, çinko sülfürün sıkı-paket yapısını ifade eder. Alt taban sıcaklığı sabit (500 °C) tutularak elde edilen filmelerde elde edilen x ışını kırınım desenlerine göre en iyi kristal yapısına sahip %1 Bor katkılı ZnS yarıiletken filmidir. Bor oranı arttıkça şiddette bir azalma görülmektedir.

Elde edilen filmlerin kırınım desenleri bize gösteriyor ki bor oranı değiştikçe hem pik şiddeti, hemde yarı maksimum genişliğini (FWHM) değerini değişmektedir. Bu durum filmlerin doku büyüklüğünü etkilemektedir. Yani yarı maksimum genişliği küçüldükçe, pik şiddeti büyür bu da büyük doku büyüklüğünü ve filmlerin daha iyi kristal yapıya sahip olduğunu belirtir.



**Çizelge 6.1: ZnS filmlerin yapısal özellikleri.**

Örnek	Taban Sıcaklığı (°C)	% Borik Asit İlavesi	Grain size <sup>(nm)</sup>
ZnS	500	0	165
		1	215,0
		3	185,0
		5	145,0

Çizelge 6.1’de ZnS yarıiletken filmlerin yapısal tane büyüklükleri görülmektedir. Tane büyüklüklerinin en fazla olduğu film %1 bor katkı ZnS yarıiletken filmidir. Tane boyutunun kristalleşmeye katkısı şu şekilde açıklanabilir, tanecik büyüklüğü attıkça tanecikler arası sınır küçülür ve bu da kristallerin daha kaliteli olmasını sağlar.

%3 oranı ve daha yüksek oranlar için ise tane boyutunu küçülmesi sonucu tane sınırlarının boyutları artar ve kristal yapı amorf yapıya doğru kayar.

## 6.2. ZnS Filmlerin Optiksel Özellikleri

Optik absorpsiyon yöntemi kullanılarak yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı ve bant yapıları belirlenir. Absorpsiyon yarıiletkene gelen elektromagnetik dalgaların materyalden geçerken soğurulması olayıdır. Bir foton bir elektronla etkileşimi durumunda fotonun enerjisi, elektronun üst seviyeye çıkması için gerekli olan enerjiye eşit ise elektron üst enerji seviyesine geçer. 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 (Göde F, 2006).

Soğurma işlemine göre malzeme üzerine bir ışık düşürülse, ışığın taşımış olduğu fotonların enerjisine göre malzemenin valans bandındaki elektron uyarılır ve iletim bandına geçer. Yarıiletken malzemede soğurma işleminin oluşması için, malzeme üzerine gelen fotonun enerjisinin yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük olması gerekir ( $h\nu > E_g$ ). 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 ZnS filmleri valans bandı ile iletim bandı arasındaki direkt geçişlerdir. Direkt bant geçişlerinde a ve gelen fotonun enerjisi hv ile E<sub>g</sub> arasındaki ilişki;

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6.1)$$

ifadesi ile verilir.

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde, temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen (ahv) ~ hv değişim grafiğinden yararlanılmıştır. Bu değişim grafiğinde görülen lineer kısmının doğrultusunun enerji eksenini kestiği nokta malzemenin yasak enerji değerini verir. Şekil 6.2.1, 6.2.2, 6.2.3, 6.2.4' de hazırlanan çözeltilerden elde edilen film örneklerinin (ahv) ' nin hv' ye karşı elde edilen grafikleri görülmekte ve Çizelge 6.2 de ise bulunan tüm yasak enerji aralığı değerleri gösterilmiştir. Aynı zamanda bu grafikler geçişlerin direkt geçişler olduğunu göstermektedir.

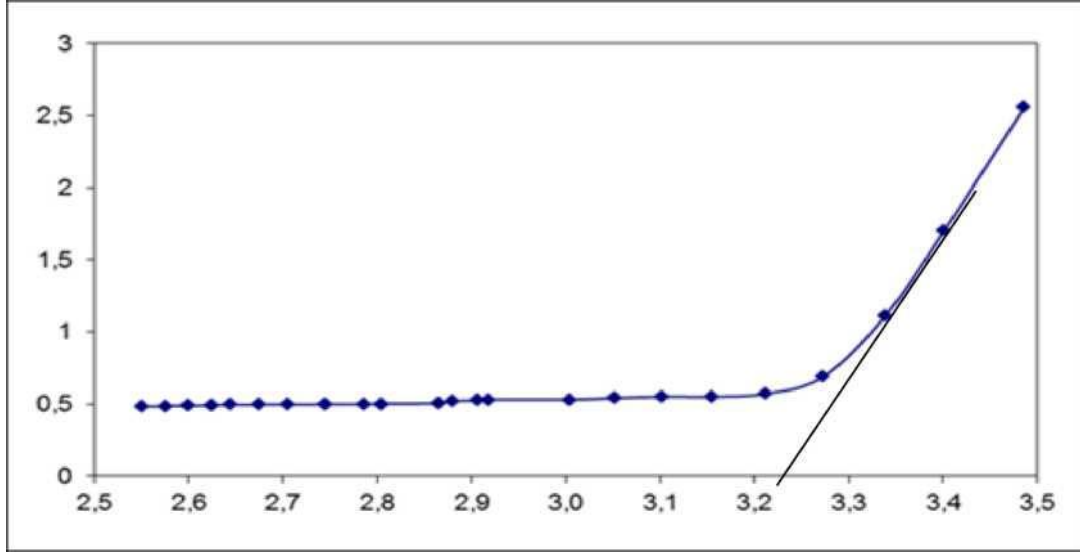
Şekil 6.2.1'de katkısız ZnS yarıiletken filminin (ahv) ' nin hv' ye karşı elde edilen enerji grafiği verilmektedir. Film örneğinin enerji bant aralığı değerleri, grafikte verilen eğriye bir teğet çizmek suretiyle bulunur. Bulunan değer 3,55 eV olarak tespit edilmiştir.

1  
0  
9  
5  
7  
6  
5  
4  
3  
2

Şekil 6.2.1 : Katkısız ZnS yarı iletken filmin (ahv) ' nin hv' ye karşı elde edilen

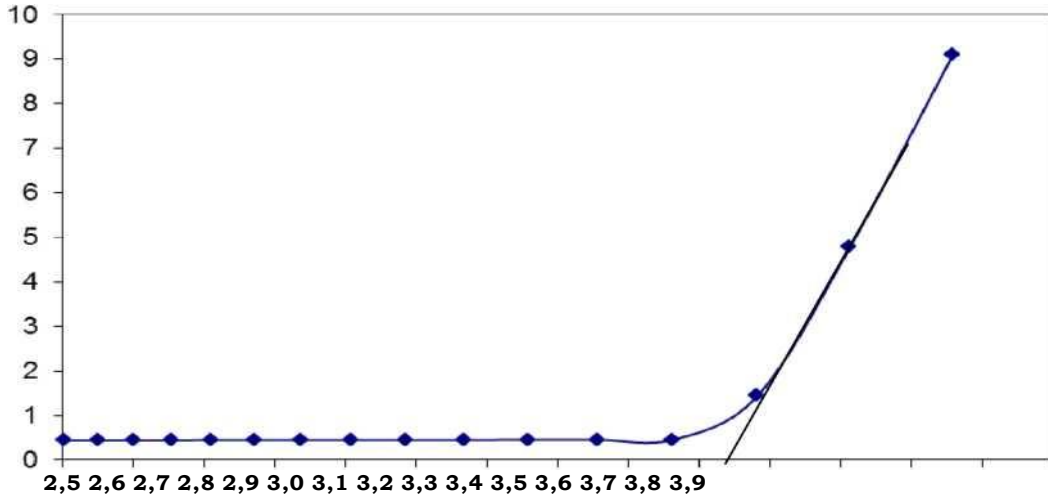
grafiki

Şekil 6.2.2' de % 1 bor katkılı ZnS yarıiletken filminin  $(ahv)^2$  nin  $hv$ ' ye karşı elde edilen enerji grafiği verilmektedir. Bulunan değer 3,25 eV olarak tespit edilmiştir. Bor katkısıyla beraber enerji bant aralığı değerinde azalma gözlenmiştir. Bu da direncin düştüğünü ve iletkenliğin yükseldiğini gösterir.



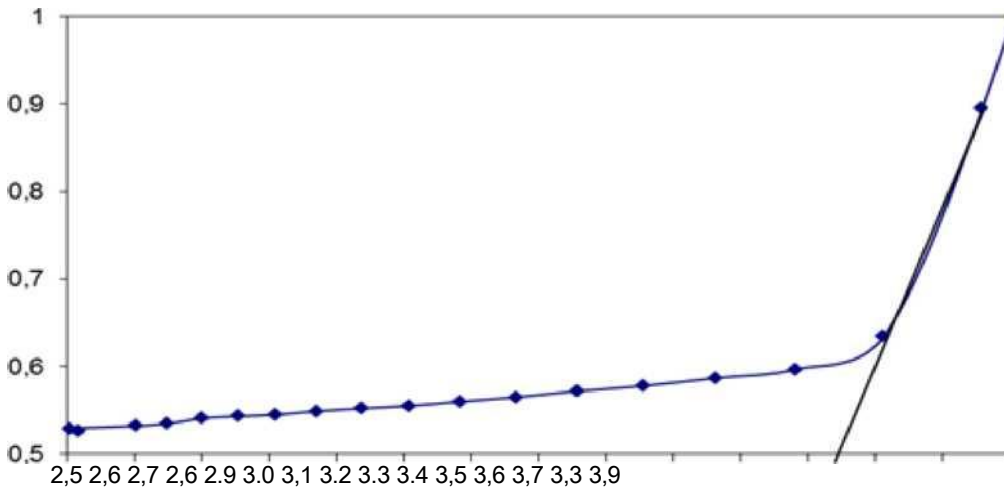
Şekil 6.2.2 : % 1 oranında Bor katkılı ZnS yarı iletken filmin  $(ahv)^2$  ' nin  $hv$ ' ye karşı elde edilen grafiği.

Şekil 6.2.3' de % 3 bor katkılı ZnS yarıiletken filminin  $(ahv)^2$  ' nin  $hv$ ' ye karşı elde edilen enerji grafiği verilmektedir. Örneğin enerji bant aralığı değerleri, grafikte verilen eğriye bir teğet çizmek suretiyle bulunur. Bulunan değer 3,45 eV olarak tespit edilmiştir. Yani bor katkısız ZnS yarıiletken filmine yaklaşmıştır. Direnç tekrar yükselmiş ve iletkenlik düşmüştür.



Şekil 6.2.3 : % 3 oranında Bor katkılı ZnS yarıiletken filmin  $(ahv)^2$  nin  $hv$  ' ye karşı elde edilen grafiği.

Şekil 6.2.4' de % 5 bor katkılı ZnS yarıiletken filminin  $(ahv)^2$  nin  $hv$  ' ye karşı elde edilen enerji grafiği verilmektedir. Filmörneğinin enerji bant aralığı değerleri, grafikte verilen eğriye bir teğet çizmek suretiyle bulunur. Bulunan değer 3,68 eV olarak tespit edilmiştir. Direncin en yüksek olduğu değer bu örnekte ölçülmüştür. Bu istenmeyen bir durumdur. Çünkü iletkenlik değeri, bor katkısız ZnS yarıiletken filmin iletkenlik değerinden daha azdır.



Şekil 6.2.4 : % 5 oranında Bor katkılı ZnS yarıiletken filmin  $(ahv)^2$  nin  $hv$  ' ye karşı elde edilen grafiği.

**Çizelge.6.2: ZnS film örneklerinin  $E_g$  değerleri.**

T(sıcaklık)	Borik Asit Katkısı	$E_g$ (eV)
500° C	%0	3,55
	%1	3,25
	%3	3,45
	%5	3,68

Çizelge 6.2’ de görüldüğü gibi, ZnS yarıiletken film örneklerinin enerji bant aralığı değerleri 3,25 eV ile 3,68 eV arasında değişmektedir. Çizelgeyi incelediğimizde bor katkısız elde edilen filmin bant aralık değeri % 1 oranında bor katkılı ZnS filmine doğru düşüş göstermektedir. Bu durum direnç düştüğü için iletkenlikte yükselme ve aynı zamanda filmlerin tane boyutunun da büyüdüğü anlamına gelir. Yani malzemelerin kristalleşmesi bu orana kadar iyi oluyor. Bor katkı oranını % 3’e çıkardığımızda bant aralık değerinin tekrar çıktığını, % 5’e çıkardığımızda katkısız elde edilen filmin bant aralığında üstüne çıktığını görüyoruz. Burdan anlayacağımıza göre, bor katkısı için en ideal değer % 1’dir. % 1’den sonra yükseltelen bor değerleri yapı üzerinde olumsuz etki yapmaktadır.

Sonuç olarak doku oluşumunun en iyi olduğu, iletkenliğin en yüksek ölçüldüğü film % 1 bor katkılı ZnS yarıiletken filmidir.

### 6.3. Hall Mobilite ve Özdirenç Ölçümleri

Hall Mobilite hesaplamaları için ilgili deney seti kurularak oda sıcaklığında ölçümler yapılmıştır. Ölçümler esnasında ZnS filmlerin yüzeyine dik olarak 0,45 mT’ lık bir manyetik alan uygulanmıştır. Ölçümlerden elde edilen sonuçların ilgili denklemlerde kullanılması suretiyle Hall Mobilite değerleri Çizelge 6.3’de verilmiştir.

**Çizelge 6.3: ZnS film örneklerinin Hall Mobilite ve Özdirenç değerleri.**

T(sıcaklık)	Borik Asit Katkısı	Özdirenç ( $\times 10^5$ )	Hall Mobilite ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}$ )
500° C	%0	85,0	5,50
	%1	13,0	9,00
	%3	46,0	7,80
	%5	95,0	5,30

Çizelge 6.3’de görüldüğü gibi, hall mobilite değerleri aynı sıcaklıkta farklı bor katkı ZnS filmleri için hesaplanmıştır. Bor oranın %0 olduğufilmde hall mobilite değeri  $\rho/Vs$  iken<sup>2</sup>, bor oranı %1 olduğunda hall mobilite değerinin  $9,0 \times 10^{-25,5} \text{ cm}^2/Vs$  ‘ye artış göstermiştir.Bu da filmin iletkenlik özelliklerininarttığını göstermektedir. Ancak bor oranı %3 ve %5 olduğunda değerlerin düştüğünü görmekteyiz. Bu duruma göre en uygun değer %1 oranındaki bor katkıli örnekte gözlemlenmiştir. Özdirenç sonuçlarını incelersek hall mobilite değerlerinin tam tersine, özdirençteki artışın hall mobiletisinde azalışa neden olduğu özdirençteki azalışın ise hall mobilitede artışa neden olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatürdeki sonuçlarla birebir uyum içindedir.

Ölçümler sonucu %1 bor katkı oranına kadar filmlerin özdirencinin azaldığı ve bor katkı oranı %1’i geçtiğinde ise filmlerin özdirencinin arttığı gözlenmiştir. Yani;özdirence bağlı olarak, 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 (Yazıcı, 2003).

## 7. SONUÇ

Bu çalışmada, kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen bor katkısız ve %1, %3 ve %5 bor katkılı ZnS filmleri elde edilmiştir. Tüm filmler 500 °C taban sıcaklığında farklı bor konsantrasyonlarında cam tabanlar üzerinde elde edilmiştir.

Farklı oranlarda bor ilavesi ile elde edilen bu filmlerin X-ışını kırınım desenlerinden faydalanarak borik asitin film yapısındaki kristalleşmeye etkisi gözlenmiştir. 0%, %1, %3 ve %5 oranlarda elde edilen filmlerin X-ışını kırınım desenlerinde elde edilen verilere göre %1 oranına kadar büyük, keskin piklerin olduğu ve bu piklerin genişliğinin azaldığı ; bunun sonucunda kristalleşmenin iyi olduğu ve tane boyutunun büyüdüğünü, filmlerin direncinin azaldığını söyleyebiliriz. Fakat bu oran %1'den fazla olduğunda elde edilen piklerin şiddetlerinin küçük ve genişliklerinin ise büyük olduğunu bunun sonucunda ise kristalleşmenin bozulduğunu ve tane boyutlarının küçüldüğünü, filmlerin direncinin arttığını, tane sınırlarının arttığını söyleyebiliriz. Yapısal olarak incelediğimizde elde edilen bor katkısız ve katkılı ZnS filmleri polikristal ve hegzagonal yapıdadır.

Bor katkısız elde edilen filmin bant aralık değeri % 1 oranında bor katkılı ZnS filmine doğru düşüş göstermektedir. Bu durum direnç düştüğü için iletkenlikte yükselme ve aynı zamanda filmlerin tane boyutunun da büyüdüğü anlamına gelir. Yani malzemelerin kristalleşmesi bu orana kadar iyi oluyor. Bor katkı oranını % 3'e çıkardığımızda bant aralık değerinin tekrar çıktığını, % 5'e çıkardığımızda katkısız elde edilen filmin bant aralığında üstüne çıktığını görüyoruz. Burdan anlayacağımıza göre, bor katkısı için en ideal değer % 1'dir. % 1'den sonra yükseltilecek bor değerleri yapı üzerinde olumsuz etki yapmaktadır.

Sonuç olarak doku oluşumunun en iyi olduğu, iletkenliğin en yüksek ölçüldüğü film % 1 bor katkılı ZnS yarıiletken filmidir.

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. Buna dayanarak bu filmlerin fotovoltaik güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılabilir.



## KAYNAKLAR

- Afifi H.H.,Mahmoud S.A., Ashour A., 1995, Structural study of ZnS and pressure behavior o f the emission bands from Mn-. Cu And deposition, Thin Solid Films, 249.91-94.
- Arslan M., 2007, Emet Borik Asit Ürününün Üretim Sürecinin İyileştirme Analizi, Yüksek Lisans Tezi
- Cutillityb D., 1969, X-ışınları difraksiyonu ( Çeviri, A.Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Demir C. , Bor Minerallerinden Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, 2006
- Engin M., CuO:Zn filmlerinin ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi yüksek lisans, 2006
- Evyapan M., 2012, Bor İçerikli Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Elektrik Özelliklerinin ve Organik Buharlara Karşı Duyarlılıklarının İncelenmesi, Doktora Tezi
- Göde F., 2007, Kimyasal Depolama yönetim ile üretilen ZnS yarıiletken filmlerin yapısal, optik ve lektriksel özelliklerinin incelenmesi doktora tezi,
- Hook J.R., Hall H.E., 1999, Katıhal Fizigi, (Çev. F. Köksal), Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Ilıcan S., 2001, Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilen In Katkılı CdZnS Filmlerinin Özellikleri, Doktora Tezi .
- Kanata,T.,Takakura, H., Mizuhara, H., Hamakawa, Y., 1988, Graphoepitaxial growth of ZnS on a textured natural crystalline surface foreign substrate, Journal Applied Physics,64-7
- Karar, N., Singh, F., Mehta, B.R., 2004, Structure and photoluminescence studies on ZnS:Mn nanoparticles, Journal of Applied Physics, 95,2.
- Kittel, C., 1996, Katı hal Fizikine Giriş, (Çev. B. Karaoğlu), Bilgi Tek Yayınları, İstanbul, 434s.
- Koelmans, H., 1971, Application of Semiconducting Thin Films, Thin Solid Films, Vol. 8, 19-33.
- Kumar P.,Singh V.,Sachin K., Sharma T.P., 1998, Structural and Mateirals 11, 29-34
- Kuroyogani, A., 1994, Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S thin films grown by ion-beam deposition, Thin Solid Films, 249.91-94.
- Mansur F.,2007,Püskürtme Yöntemi ile Hazırlanan SnO2 İnce Filmlerin

Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi

- Mc Kelvey, J.P., 1966, Solid State and Semiconductor Physics, Harper&Row Ltd., London, 512p.
- Neaman, D.A., 1997, Semiconductor Physics and Devices, Richard D. Irwin, a Times Mirror Higher Education Group, Inc. Company, USA, 618p.
- Omar, M.A., 1975, Elementary solid state physics: Principles and applications, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 669p.
- Onaran, K., 1993, Malzeme Bilimi, 4.basım, İstanbul Bilim Teknik Yayınevi, syf:368
- Orhan N., 2006, Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S Filmlerinin Optik Ve Yapısal Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi
- Öztaş M., 1996, Investigation of the Structural and Elektro-Optical Properties of Chemically Deposited ZnS and CdS thin Films and the Thermoluminescence Properties of ZnS Thin Films, Ph.D. Thesis
- Smith, W.F., 1990, Principles of Materials Science and Engineering, Mcgraw-Hill, Inc., USA, 864p
- Su, F.H., Fang, Z.L., Ma, B.S., Ding, K., Li, G.H., 2004, Temperature surface foreign substrate, Journal Applied Physics, 6.
- Süvüt H.H., 2005, Değişik Yöntemlerle Elde Edilen CdS'ün Optik ve Elektriksel Özelliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi.
- Sze, S.M., 1981, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons Inc., USA, 868p
- Yazıcı, A.N., Oztaş, M., and Bedir, M., Effect of sample producing conditions on the thermoluminescence properties of ZnS thin films developed by spray pyrolysis method, Journal of Luminescence, 104 (2003) 115122

## ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Özlem IŞILDAK CEVİZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Çaykara ,1983

Adres: Adnan Kahveci cad.No:22/1 Pendik -İstanbul

E-Posta: ozlemisildak@hotmail. com

Lisans: İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği

YüksekLisans :Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller: VSY Biyoteknoloji ve İlaç San. A.Ş. de Kalite Departmanında 3 yıldır çalışmaktayım.



## TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Işıldak Ceviz Ö., Özdemir Y., Bedir M.,Öztaş M., Effect of the substrate temperature on the characterization of spray-deposited ZnS:B films developed in science parks, August 2013.