

Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemiyle Üretilen CdS İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal
Özelliklerinin ve Morfolojisinin Nanokarakterizasyonu

İsmail Bal

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Mayıs 2019

Nanocharacterization of Optical, Structural Properties and Morphology of CdS
Thin Films Produced by Chemical Bath Deposition Method

İsmail Bal

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Nanoscience and Nanotechnology

MAY 2019

Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemiyle Üretilen CdS İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal
Özelliklerinin ve Morfolojisinin Nanokarakterizasyonu

İsmail Bal

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof.Dr.M.Celalettin Baykul

Mayıs 2019

ONAY

Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi İsmail BAL'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemiyle Üretilen CdS İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal Özelliklerinin ve Morfolojisinin Nanokarakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof.Dr.M.Celalettin BAYKUL

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof.Dr.Mustafa ANIK

Üye : Prof.Dr.M. Celalettin BAYKUL

Üye : Doç.Dr.Umut SARAÇ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nuntarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr.Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Mevlana Celalettin Baykul danışmanlığında hazırlamış olduğum “Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemiyle Üretilen CdS İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal Özelliklerinin ve Morfolojisinin Nanokarakterizasyonu” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 13/05/2019

İSMAİL BAL

ÖZET

II-VI grubu bileşikleri geniş uygulama alanına sahip yarıiletken malzemelerdendir. Üretim yönteminin ve deney koşullarının değiştirilmesiyle farklı özelliklere sahip materyaller elde edilebilir. Son dönemlerde materyallerin sıcaklık, pH, tane boyutu vb. gibi özelliklerine bağlı olarak değişen optik, elektronik, yapısal özellikleri incelenmektedir. II-VI grubu bileşiklerinden olan CdS de bu gruba dahildir ve son yıllarda sıklıkla çalışılan yarıiletkenlerden bir tanesidir. Yarıiletken malzemeler ince film olarak da üretilmektedir.

Bu çalışmada kimyasal banyo metoduyla CdS ince filmleri cam alt tabanlar üzerine biriktirilmiştir. Banyo sıcaklıkları 65-85 °C arasında değiştirilerek biriktirme süresi 30 dakikada sabit tutulmuş ve farklı karakterde CdS filmleri üretilmiştir. Elde edilen nano yapıları filmlerin UV-VIS spektrofotometre ile optik, SEM (Taramalı Elektron mikroskobu) ve AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ile morfolojik, XRD (x-ışını kırınımı) ile yapısal özellikleri ve EDS (Enerji Dağılımlı Spektroskopi) kompozisyon özellikleri analiz edilmiştir. XRD verileri incelendiğinde filmlerin kübik yapıda oldukları görülmektedir. Elde edilen filmlerin bant aralıkları ise 2.24-2.42eV arasında değişmiştir.

Bu çalışmanın amacı kimyasal banyo yöntemiyle cam alt tabanlar üzerine biriktirilen CdS ince filmlerinin bazı fiziksel özelliklerini incelemektir. CdS ince filmlerin optik, morfolojik ve yapısal özellikleri büyüme mekanizmalarını belirlemek amacıyla banyo sıcaklığının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Ayrıca, ekonomik olması, geniş yüzeylere uygulama kolaylığı sağlaması ve basit deney düzeneğine sahip olması sebebiyle kimyasal banyo yöntemi tercih edilerek üretim maliyetleri düşürülmüştür.

Anahtar Kelimeler: CdS, CBD, Kimyasal Banyo Biriktirme Tekniği, SEM, AFM

SUMMARY

II-VI semiconductor compounds have a wide range of applications. Materials with various properties can be obtained by changing production method or experimental conditions. Recently, optical, structural and electrical properties of materials are examined depending on temperature, pH, grain size etc. CdS belongs to II-VI group compounds and is one of the semiconductors which has been frequently studied in recent years. Semiconductor materials can also be produced as thin film.

In this study, CdS thin films were deposited on glass substrates with chemical bath deposition method. While the bath temperature was changed between 65-85 °C , the deposition time was kept constant for 30 minutes and different CdS films were produced.

The optical, structural, morphological properties and analysis of composition of obtained nanostructured films were investigated by using UV-VIS (Ultraviolet-visible spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope), AFM(Atomic Force Microscope) and EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), respectively. According to XRD data, thin films are in cubic structure. The band gap values of thin films varies between 2.24-2.42 eV at constant deposition time.

The aim of this study is to investigate some physical properties of CdS thin films deposited on glass substrates. The optical, morphological and surface properties of CdS thin films were investigated as a function of bath temperature to determine growth mechanisms. In addition, because of its low cost, ease of application on large surfaces and simple experiment setup, production costs have been reduced by choosing chemical bath method.

Keywords: CdS, CBD, Chemical Bath Deposition, SEM, AFM

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için her türlü olanağı sağlayan, tecrübelerini ve bilimsel katkılarını esirgemeyen Sayın hocam Prof.Dr.M.Celalettin BAYKUL'a

Laboratuvar çalışmaları için imkan sağlayan Osmangazi Üniversitesi Disiplinlerarası Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı Başkanı Prof.Dr.Mustafa ANIK'a

Çalışma ve karakterizasyon esnasında yardım ve desteklerini esirgemeyerek her anlamda yardımcı olan değerli hocam Sayın Doç.Dr.Umut SARAÇ'a,

Çalışma sürecinin başından sonuna kadar yanımda olan, her zaman yardımını ve desteğini gördüğüm Çağdaş DENİZLİ'ye,

Tez çalışmalarım sırasında kimyasal madde tedariki sağlayan ve desteğini esirgemeyen Muhammet BÜYÜKBAYRAM'a,

Laboratuvar çalışmaları için olanak sağlayan Okan Üniversitesi çalışanlarına,

Her zaman yanımda olan, varlığıyla bana güç veren ve bu süreçte bana büyük sabır gösteren sevgili eşim Esra BAL'a

Ve bugünlere gelmemde en büyük katkısı olan, emeklerini asla ödeyemeyeceğim Annem'e, Babam'a ve Ablam'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	12
3. YARIİLETKENLER	17
3.1. Giriş	17
3.2. Yarıiletkenlerde Kristal Yapı	18
3.3. Yarıiletkenlerde Bant Yapısı	21
3.4. Yarıiletken İnce Filmler	25
3.4.1. II – VI Grubu Bileşikleri	26
3.4.1.1. Kadmiyum Sülfür (CdS)	27
3.4.1.2. Çinko Sülfür (ZnS)	28
3.4.1.3. Kadmiyum Çinko Sülfür ($Cd_{1-x}Zn_xS$)	28
4. DENEYSSEL TEKNİKLER	29
4.1. Kimyasal Banyo Biriktirme (KBB) Yöntemi	29
4.1.1. İyon – İyon Mekanizması	36
4.1.2. Küme- Küme Mekanizması	37
4.2. Kimyasal Banyo Biriktirme Sürecinde Etkili Olan Faktörler	39
5. MATERYAL VE YÖNTEM	41
5.1. Alt Taban Temizliği	41
5.2. Deneylerin Yapılışı	42
5.3. Optik Özellikler	44
5.3.1. Absorpsiyon	44
5.3.2. Temel Absorpsiyon	46
5.3.2.1. Direkt (Doğrudan) Bant Geçişi	49

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

5.3.2.2. İndirekt (Dolaylı) Bant Geçisi	50
5.3.3. Yasak Enerji Aralığının Optik Metotla Belirlenmesi.....	51
5.3.3.1. Tauc Metodu.....	51
5.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM).....	52
5.5. XRD (X – Işını Kırınımı Yöntemi)	55
5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu(Scanning Electron Microscope-SEM	57
5.7. Enerji Dağılımlı X Işınları Spektroskopisi (EDS)	60
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	61
6.1. CdS Filmlerinin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi.....	61
6.2. CdS İnce Filmlerinin AFM İncelemeleri	63
6.3. CdS Filmlerinin XRD Görüntüleri	67
6.4. CdS İnce Filmlerin SEM ve EDS Analizi	70
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

1.1. Seviye yoğunluklarının boyuta bağlı olarak değişimi (Şişman,2006).....	4
1.2. Nanoparçacıkların hazırlanma yöntemlerinin şematik gösterimi	7
3.1. Atom dizilişlerine göre (a) Amorf Yapı (b) Kristal yapı oluşumu	19
3.2. (a) Yüzey Merkezli Yapı (fcc) (b) Kübik kristal Yapı (Nag, 1980).....	20
3.3. (a) Hegzagonal Kristal yapı (b) Hegzagonal Sıkı Paket Kristal Yapı (hcp) (Singh,2003)	21
3.4. Katıda bantlarda oluşan yarımalar. r_0 atonlar arasındaki mesafeyi göstermektedir. ..	22
3.5. a) Yalıtkan b) yarıiletken c) İletken malzemelerde bant yapısı.....	23
3.6. Has bir yarıiletkenn (a) mutlak sıcaklıkta, (b) oda sıcaklığında iletim ve değerlik bantları	25
4.1. Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemi şematik gösterimi	31
4.2. Sıcaklığa bağlı olarak faz dönüşü.....	32
4.3. Sıvı-katı faz dönüşümü şematik gösterimi.....	33
4.4. Yarıçapa bağlı enerji değişimi	34
4.5. Katı-sıvı faz değişimi.....	35
4.6. Kimyasal Banyo Biriktirme yöntemiyle alt tabanlar üzerine (a) iyon-iyon, (b) küme-küme mekanizmaları ile film oluşumu	38
5.1. CdS Film Oluşumu (Kostoglou vd.,2000).....	42
5.2. Değerlik bandındaki elektronun foton tarafından uyarılması	47
5.3. Yarıiletkenlerde Temel Absorpsiyon Spektrumu	48
5.4. Direkt bant geçişli yarıiletkenin bantlar arası geçişi (Omar, 2005)	49
5.5. İndirekt bant geçişli yarıiletkenin bantlar arası geçişi (Omar, 2005)	50
5.6. Yasak enerji aralığının belirlenmesi, $(\alpha hv)^{1/m} \sim hv$ grafiği	51
5.7. Atomik Kuvvet Mikroskopunun şematik gösterimi (Şişman, 2006)	53
5.8. Lazer demetinin fotodedektör tarafından algılanması (Atsushi, 2008)	54
5.9. x-ışını kırınımının oluşumu (Şişman, 2006)	55
5.10. Elektron demeti ve malzeme etkileşimi	58
6.1. Farklı sıcaklıklarda elde edilen filmlerin absorpsiyon grafikleri.....	61
6.2. Farklı sıcaklıklarda elde edilen CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları	62
6.3. 65 °C' de üretilen filmin a) 2 boyutlu b) 3 boyutlu AFM görüntüleri.....	63
6.4. 70 °C'de üretilen filmin a) 2 boyutlu b) 3 boyutlu AFM görüntüleri	65
6.5. 80 °C'de üretilen filmlerin a) 2 boyutlu, b) 3 boyutlu AFM görüntüleri	66
6.6 65-70 °C 'de üretilen CdS filmlerine ait XRD grafikleri	68
6.7 80-85 °C' de üretilen CdS filmlerine ait XRD grafikleri	69
6.8 65 °C' de üretilen CdS filmlerinin a) 50 kx b) 100 kx görüntüleri	71

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.9. 70 °C' de üretilen CdS filmlerinin a) 50 kx b) 100 kx görüntüleri	72
6.10. 80 °C' de üretilen CdS filmlerinin a) 50 kx b) 100 kx görüntüleri	73
6.11. 85 °C' de üretilen CdS filmlerinin a) 50 kx b) 100 kx görüntüleri	74
6.12. 65 - 70 °C 'de sıcaklıkarda üretilen CdS filmlerinin EDS spektrumları.....	75
6.13. 75 – 80 °C 'de üretilen CdS filmlerinin EDS spektrumları.....	76
6.14. Banyo sıcaklığına bağlı olarak S/Cd oranının değişimi.....	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

- 1.1. Farklı boyutlara sahip nanomateryaller (Adams ve Barbante, 2013).....9
- 5.1. Bant özelliğine göre m değerinin değişimi (Yücel, E. ve Şahin, O.,2016).....52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
nm	Nanometre
ITO	İndiyum kalay oksit
FTO	Flor kalay oksit
LED	Işık yayan diyot
eV	Elektron volt
n	Kırıcılık indisi
°C	Santigrat derece
Ω . cm	Ohm.santimetre
h	Plank sabiti
α	Absorbsiyon katsayısı
Å	Angstrom
M	Molarite
K	Kelvin
ρ	Özdirenç
σ	İletkenlik
T	Sıcaklık
t	Zaman
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	x-ışını kırınımı
KBB	Kimyasal Banyo Biriktirme
ΔG_H	Hacimsel serbest enerji değişimi
ΔG	Toplam enerji değişimi
T_D	Denge dönüşüm sıcaklığı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**Simgeler****Açıklama**

I

Işık şiddeti

T

Geçirgenlik

 E_g

Yasak enerji aralığı

 λ

Dalgaboyu

TTM

Taramalı tünelleme mikroskobu

D

Ortalama tanecik boyutu

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Teknolojik dönemler ölçme duyarlılığı ile bilinir. 1850’li yıllarda mikrometre seviyesinde boyut ölçümü yapabilen kumpas kullanılmıştır ve döneminin ilk hassas ölçme aleti olmuştur. Son yıllarda 10 nm’nin altında çaplara sahip küçük parçacıkların üretimi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmalar sıklaşmıştır. Bu çalışmalar sonucunda nanoteknoloji adı verilen yeni bir alan doğmuştur. Günümüzde nanometre mertebesinde ölçümlerin yapılabildiği nanoteknoloji hızla gelişmektedir. Tıp, elektronik, optik, savunma sanayi gibi hemen her alanda karşımıza çıkan nanoteknoloji, yeni ürün ortaya çıkarmaktan ziyade atomların nano boyutlara kadar küçültülerek işlenmesi sayesinde, var olan ürünün performansını artıran ya da doğal yapısında karşılaşılamayacak üstün özelliklerini ortaya çıkaran çalışmalara yönelir. Bu teknoloji sayesinde gelecekte minimum boyutlu, yüksek performanslı nano cihazların büyük ölçekli entegrasyon sistemlerinde, otomatik sistemlerde, robotlarda ve iletişim sistemlerinde kullanılması beklenmektedir.

Nanobilim; materyallerin nanometre boyutlarında ($1\text{nm}= 10^{-9}\text{ m}$) düzenlenmesi ve karakterize edilmesi ile ilgilenen bilim dalı iken nanoteknoloji ise malzemelerin en az bir boyutunun 1-100nm aralığında yapılandırılması, işlenmesi ya da değiştirilmesi çalışmalarını içerir. Nanoteknoloji, moleküler düzeyde çalışabilme yeteneği olarak tanımlanmıştır ve temelde yeni moleküler organizasyona sahip büyük yapılar ortaya çıkarma esasına dayanır (National Science and Technology Council Committee, 2010).

Başka bir deyişle nanoteknoloji, bireysel atomlardan ya da moleküllerden mikron altı boyutlara kadar olan ölçeklerde fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerin nano-üretimlerini, nano malzemelerini ve uygulamalarını ve sonucunda elde edilen nanoyapıların daha büyük sistemlere entegrasyonunu kapsar (Bhushan, 2017). Yapıların boyutlarını nano boyutlara indirgeyebilmek kuantum nokta, nanotel, karbon nanotüp, ince film vb. yapıların eşsiz özelliklerini ortaya çıkarır. Bu tür materyaller, temel prensipleri keşfedip kullanabildiğimiz takdirde bilim ve teknoloji için yeni bir dönüşümün gerçekleşmesini sağlar. Son dönemlerde yapılan çalışmalar, nano boyutta malzeme, cihaz ve aygıtların üretimi ve karakterizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Nanoteknoloji evrendeki

olayları atomsal ve molekülsel olarak anlatır. Nanoteknolojinin bilim ve teknolojiadaki kullanımı mevcut teknolojiyi geliştirmesinin yanı sıra yeni fırsatları da beraberinde getirmektedir. Bu teknoloji sayesinde hazırda var olan ürünlere yeni ve üstün özellikler eklenmektedir. Doğru tekniklerle yapılacak hassas üretimle beraber karmaşık yapıların daha kolay ve düşük maliyetlerle elde edilebilmesi ve üstün özelliklerle donatılmış olması nanoteknolojiyi ilgi odağı haline getirmektedir.

Materyallerin mikrometre boyutundaki özellikleri ile bulk (10 nm'den çok daha büyük) formundaki özellikleri genellikle aynıdır. Ancak 100 nm olarak kabul edilen sınırın altına indirildiklerinde, bulk materyalde sergilenen özelliklerden farklı olarak materyal kuantum mekaniğinin etkisine girer ve böylece elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin hale gelir (Rao vd.,2005 ; Miller vd.,2004). 1-100 nm aralığı, kuantum etkilerin paracıkın davranışını ve özelliklerini yönettiği boyut leğidir. Bu durumun en önemli sonuçlarından birisi de atomların sahip olduğu geometrik düzenin, maddenin bazı fiziksel özelliklerini etkilemesidir. Kuantum kuramına uygun olarak kimyasal kompozisyon değişmeden, ergime sıcaklığı, elektriksel iletkenlik, manyetik özellik, yüzey gerilimi ve ısıl iletkenlik gibi bazı temel madde sabitlerinde değişimler gözlenebilmektedir(Cao, 2004). Bu özellikteki materyaller ve sistemler, kendilerini oluşturan atomların boyutlarının değiştirilmesiyle, gelişmiş özellikler sergileyecek şekilde dizayn edilebilir. Nano mertebedeki malzemelerin farklı özellikler göstermesi sadece ebatlarının küçüklüğü ile açıklanamaz. Burada asıl önemli olan malzeme ebatlarının küçülmesiyle farklı fiziksel özelliklerin ortaya çıkmasıdır. Malzemenin en az bir boyutunun 100 nm' nin altına inmesiyle yüzey alanı / hacim oranı artmaktadır ve yüzey özellikleri baskın hale gelmektedir. Neredeyse her atomun yüzey atomu olduğu yapılar düşünülecek olursa bu nanoyapıların evre materyallerle etkileşimi daha kolay olacaktır. Çünkü yzeeye yerleşmiş olan atomlar parçacık içerisindeki atomlara kıyasla daha fazla hareket özgürlüğüne sahiptir. Malzemeyi oluşturan atomların dizilişleri ve geometrik yapıları değişir ve buna bağlı olarak materyalin kimyasal, elektriksel, optik, manyetik ve mekanik özelliklerinde önemli değişimler görülür. Örneğin, nano malzemelerde dislokasyonlar (izgisel kusur) kristal yapıyı daha kolay terkedebilir. Yani mikro yapılar nano yapılara göre daha fazla dislokasyon barındırır. Bir yapıda dislokasyon varlığı deformasyonu kolaylaştırdığından, nano yapıların deformasyonu daha zordur.

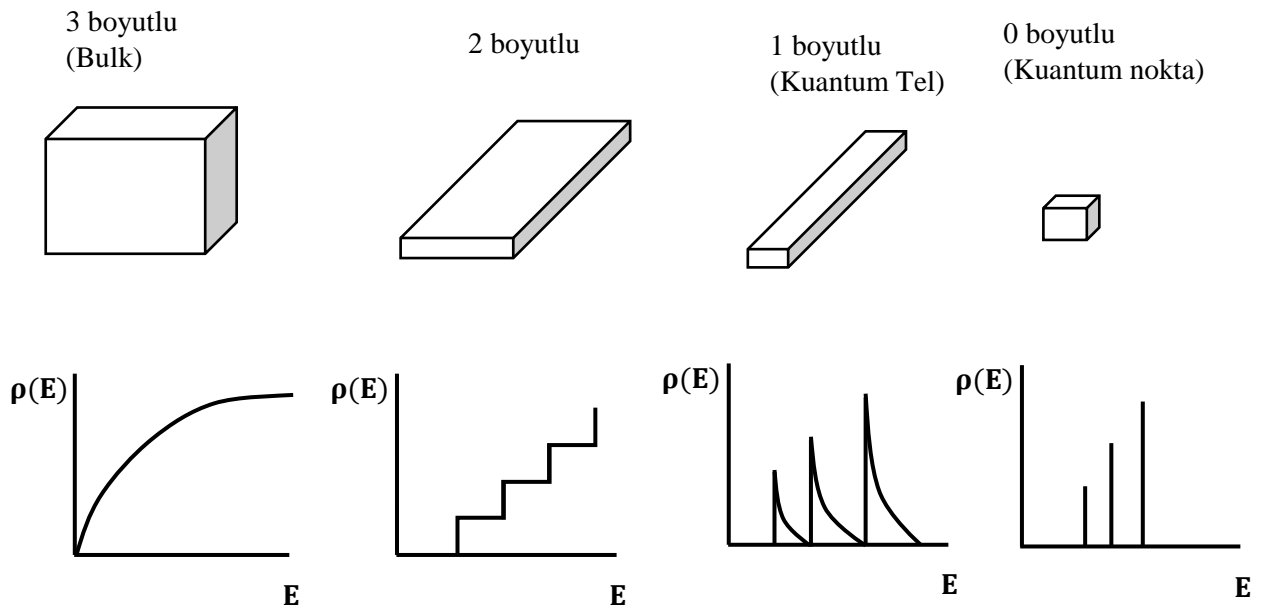
Dolayısıyla malzemelerin nano mertebedeki yapıları kontrol edilebilirse, işlevleri de kontrol edilmiş olur.

Nanoteknoloji her ne kadar yeni bir bilimsel alan gibi görünse de, bu alanda yapılmış olan çalışmaların çoğunun geçmişi eskiye dayanmaktadır. Hastalıklar, yaralanmalar, vücutta gerçekleşen herhangi bir reaksiyon dahi moleküler düzeyde gerçekleşir. Kısacası bilim var olduğu günden beri nano boyuttaki yapılarla ilgilenir. Aynı şekilde metalik kuantum noktalar ve katalizörler gibi birçok materyalin tekniği de yüzyıllardır nanometre ölçeğinde olmuştur. Nanometre seviyesinde materyaller üzerine yapılan araştırmaların geçmişi yüzyıllara uzanmasına rağmen nanoteknolojide asıl ilerleme, yarıiletken endüstrisinde cihazların küçülmeye başlaması ve nanometre seviyesinde karakterizasyon tekniklerinin bulunmasıyla başlamıştır.

Nanobilim ve nanoteknolojinin arkasında yatan fikir ve kavramlar 1959'da Richard Feynman'ın Caltech'te yaptığı konuşmada ortaya atılmış olsa da, nanobilim ve nanoteknolojinin başlangıcı olarak 1980'lerin başında kümelenme biliminin doğuşu ve taramalı tünelleme mikroskopunun icadı kabul edilir. 1981 yılında IBM'den Gerd Binnig ve Heinrich Röhrer'in (1986 Nobel Fizik Ödülü), malzemeleri atomik düzeyde incelemeye ve düzenlemeye yarayan ilk aygıt olan taramalı tünelleme mikroskopunu icat etmeleri, nanoteknolojik çalışmaların temellerini atmıştır(Kadıoğlu, 2010). Nanoteknolojinin dönüm noktası ise 1985'te "fullerenlerin" keşfi ve 1986'da "atomik kuvvet mikroskopunun" icat edilmesi olmuştur. Bu cihazların keşfi ve gelişimi nano yapılar ve nanomateryallerin görüntülenmesi, karakterizasyonu ve manipülasyonu için yeni olanaklar sağlamıştır. Nanoyapıların ve nanomateryallerin, gelişmiş ölçüm ve karakterizasyon teknikleri sayesinde atomik boyutlara kadar ayrıntılı şekilde incelenmesi mümkün olmuştur.

Bulk (yığın) nanokristallerde elektronlar yörüngelerde devamlı ve düzensiz olarak hareket halindedirler. Elektronların hareket ettikleri yörüngelerin atom çekirdeğine olan uzaklığı enerji seviyeleri olarak tanımlanır. Bulk nanokristallerde bu enerji seviyeleri sürekli kabul edilebilecek kadar birbirlerine yakındır. Bazı enerji seviyeleri yasaklanmış enerji seviyeleridir ve her materyal için farklıdır. Bu bölgenin altında kalan alan değerlik

bandı, üstünde kalan alan ise iletkenlik bandıdır. Değerlik bandında bulunan bir elektron foton, ısı ya da voltaj gibi bir dış uyaran ile uyarılarak bant boşluğunu geçebilecek kadar enerjiye ulaşırsa iletkenlik bandına geçer. Uyarılan elektron iletim bandına geçerken değerlik bandında bir boşluk bırakır. Bu elektron-boşluk çiftine eksiton denir. Elektron ile boşluk arasındaki mesafe eksiton bohr yarıçapı olarak isimlendirilir ve her malzeme için farklıdır. Bulk malzemelerde kristal boyutu eksiton bohr yarıçapından büyüktür. Ancak kristal boyutu eksiton bohr yarıçapı kadar küçük olduğunda enerji seviyeleri sürekli değil, kesikli hal alır. Aralarında küçük ve sonlu ayrımlar oluşur. Bu durum kuantum hapsi ya da kuantum sınırlama olarak isimlendirilir. Kuantum sınırlama etkisi nano dünyadaki en popüler terimdir ve boyut ölçeğinin enerji bant yapısına olan doğrudan etkisinin bir sonucu olarak atom yapısındaki değişikliklerden kaynaklanır. Kuantum noktaların boyuta bağlı olarak farklı renklerde ışımaya yapması kuantum hapsi etkisiyle olur. Geometrik kısıtlamaya bağlı olarak, elektronlar parçacık sınırlarının varlığını hisseder ve enerjilerini buna göre ayarlar. Kristal boyutunun azalmasıyla absorpsiyon ve enerji spektrumu maviye kayar. Şekil 1.1' de boyutla birlikte değişen enerji yoğunlukları görülmektedir.



Şekil 1.1. Seviye yoğunluklarının boyuta bağlı olarak değişimi (Şişman,2006)

Nanoteknoloji alanındaki önemli gelişmelerden birisi de 1985 yılında fullerenlerin keşfedilmesidir. 1984'te R.E. Smalley ve arkadaşları, grafiti lazer yardımıyla buharlaştırıp oluşan karbon buharını yoğunlaştırarak fulleren oluşturmayı başarmışlardır. 1985 yılına gelindiğinde ise H.W.Kroto, R.E.Smalley ve arkadaşları bu yapıları izole ederek fullerenlerin tümüyle bilinmesini sağlamışlardır. Fullerenler, karbon atomlarından oluşan kapalı kafes yapılardır. Karbonun sadece bağlanma geometrisini değiştirerek, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı yapılar elde etmek mümkündür. Karbon atomlarının uzun zincirler oluşturması, bağ yapımında kullanılmayan 2 elektron ve 4 değerlik elektronu arasındaki enerji farkının büyük olması bu çalışmalar için önemli fırsatlar doğurmaktadır. Karbon sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmesinin üçünü de yapabilir. Bu sebeple çok sayıda allotropu vardır. Bu üç bağlanma şeklini de yapabilen tek element karbondur. Bağlanma şekilleri malzemenin boyutlarıyla da ilişkilendirilebilir. Bu sayede karbon 3 boyutlu yarıiletken elmas yapı, 2 boyutlu yarımetalik grafit, 1 boyutlu iletken ve yarıiletken nanotüp ve 0 boyutlu nanotop olarak bulunabilir. Fullerenler farklı sayıda atomdan oluşan yapılardır ve en iyi bilinen fulleren molekülleri C_{60} (60 karbondan oluşan yapı) ve C_{70} 'tir (Yılmaz, 2003). Fullerenler küre yapılı olursa buckyball, silindirik olursa karbon nanotüp olarak adlandırılır. Dayanıklı ve hafif olmaları karbon nanotüpleri önemli bir nano molekül haline getirir. Ayrıca iyi derecede optik, elektriksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Örneğin çelikten daha hafif ama çok daha kuvvetlidir. Karbon nanotüplerin etkileyici özelliklerinden birisi de yapılarıdır. Nanometre ebatında çapları ve sarmal yapıları sayesinde elektrik yoğunlukları değişir ve kazandıkları elektronik karakter sayesinde fotodiyot ve transistör olarak kullanılabilirler (Doğru, 2016).

Nanoteknolojik çalışmaların önemli keşiflerinden birisi de kuantum noktalarıdır. Kuantum noktalar yaklaşık 200 ila 10,000 atom içeren ve boyutları 2–15 nm arası değişen nano kristallerdir. Kuantum nokta yapılarda üç boyutta elektron hareketi sınırlanmıştır. Bu durum, sistemde üç boyutta da kuantum etkilerin görüleceği anlamına gelir (Ergüzel, O.,2014). Kuantum noktaların boyutlarının değiştirilmesiyle yasak enerji aralıkları değiştirilebilir. Boyutlarının kontrol edilebiliyor olması, kuantum hapsi etkisiyle birleşince daha yüksek kuantum verimine, daha kaliteli optik ve elektriksel özelliklere sahip olmalarını sağlar. Bu özellikleri sayesinde sensörler, kaplamalar, LED'ler, elektronik uygulamalar ve sağlık hizmetleri gibi bir çok alanda kullanılabilirler (Liu Q., vd. 2007).

Nanopartiküller atomik ve moleküler seviyeden (~ 0.1 ila 3 nm) 100 nm'ye kadar değişen boyut aralığına sahiptir ve böylece kuantum ve "gerçek" dünya (mikro ve makro) arasında bir "köprü" oluştururlar. Nanomalzemelerin özellikleri, esas olarak fiziksel niteliklerdeki (boyut, şekil ve spesifik yüzey alanı) değişimler ve kuantum hapsi gibi kuantum etkilerinden dolayı bulk muadillerinden farklıdır (Hannink ve Hill, 2006). Örneğin; bizmut kristali ile bizmut nanoteli incelendiğinde bizmut kristali makroskopik ebatlarda yarıiletken bir malzeme iken nanotel halinde yarıiletken bir malzeme özelliği göstermez. Her iki yapıda aynı atomlardan oluşmasına ve her iki yapıda da atomların birbirine bağlanma şekilleri aynı olmasına rağmen farklı geometride birbirlerinden apayrı davranışlara sahip olurlar. Başka bir örnekte altın elementi makroskopik büyüklükte sarı renkli görünürken nano ebatlarda ortamın dielektrik özelliklerine bağlı olarak kırmızı, mavi ve mor olabilmektedir. Yani maddenin sadece elektronik özellikleri değil optik özellikleri de boyutu ile değişir. Sonuç olarak, malzemelerin nano ölçekteki yapılarının kontrol edilmesiyle birçok özelliği ve dolayısıyla işlevleri kontrol edilebilmektedir (Erkoç, 2008).

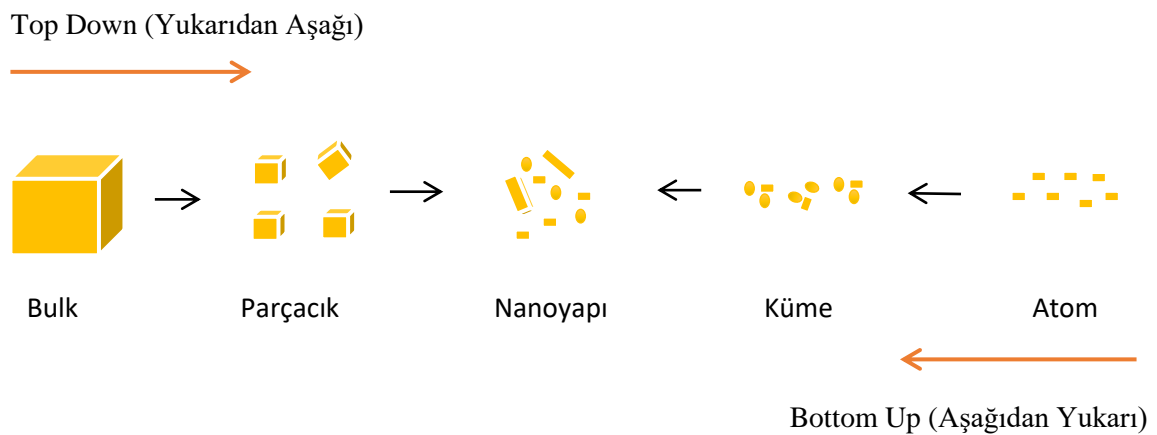
Nanoteknoloji gelecekte üretilmesi planlanan cihaz ve malzemelerin üretim yöntemlerinin değişmesini ve nanoölçekte cihaz ya da malzemelerin üretilerek başka sistemler içerisine entegrasyonunu sağlamaktadır. Nanoteknolojik çalışmalara hemen hemen bütün sektörlerde rastlamak mümkündür. Havacılık ve uzay çalışmalarından nanotıbbaya, nano ölçekli elektronik ve optik sistemlerden savunma sanayisine kadar çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Nano parçacıkların sentezi ile süper iletkenler, aşınmaya karşı dayanıklı katkılar, ilaç taşıyıcılar, optik uygulamalar için özel malzemeler gibi birçok teknolojik ve tıbbi ürün üretilebilir hale gelmiştir (Ateş,2015). Örneğin nano sensörlü sistemlerle birlikte malzemeler kendi kendini onarabilmekte ve yapı, otomotiv, tekstil endüstrisi gibi alanlarda kullanıma uygun hale getirilebilmektedir. Benzer şekilde ilaçların sadece hasarlı dokularda salınmalarına izin vererek olası yan etkilerin ortadan kaldırılmasına, teşhis ve tedavi amaçlı nano robotların üretilmesine, hızlı, duyarlı ve yerinde tespit yapabilen nano-biyosensörlerin üretilmesine imkan sağlar. Bundan dolayı, nanometre ölçeği ile ilgili fiziksel özelliklerin anlaşılması, nano cihaz tasarımlarının yapılabilmesi, nanoyapıların sentezi ve karakterizasyonu için disiplinlerarası çalışmaların yapılması kaçınılmazdır.

Nanoüretim olarak adlandırılan nano ölçekte üretim, nano materyallerin, yapıların, cihazların ve sistemlerin sentezlenmesi iki farklı yaklaşımla sağlanır. Bunlar; aşağıdan yukarıya (bottom up) veya yukarıdan aşağıya (top down) olarak isimlendirilir (Bhushan, 2017). Şekil 1.2’de nanoparçacıkların üretim yöntemlerinin şematik gösterimi yer almaktadır.

“Bottom-up” yaklaşımı ile atomik veya moleküler düzeyde nanopartikül üretilebilir ve bu nedenle ağırlıklı olarak kimyasal süreçlerdir. Genellikle bir çözücü içinde çözünen bileşenlerin rastgele çarpışmalarından karmaşık nano yapılar elde edilir. Kimyasal buhar biriktirme, sol-gel, elektrokimyasal yöntem, kristalizasyon/çöktürme yaygın olarak kullanılan bottom-up yaklaşımlarındandır.

“Top down” yaklaşımı ise; nanomateryallerin bulk malzemeden nano boyuta indirilmesi ve şekillendirilmesini içerir (Miller vd.,2004). Bu yaklaşımda nanomateryal üretimi yüksek enerjili öğütme, kimyasal mekanik öğütme, lazer ablasyon, elektro-patlama, püskürtme ve buharda yoğunlaştırma gibi yöntemlerle gerçekleştirilir (Hannink ve Hill, 2006).

Her iki yaklaşım da maddenin buhar, katı veya sıvı fazında (veya bunların bir kombinasyonu) gerçekleştirilebilir ve üretilen nano partiküllerin fiziksel büyüklüğü birbirine yakın olabilir, hatta örtüşebilir.



Şekil 1.2. Nanoparçacıkların hazırlanma yöntemlerinin şematik gösterimi

Son yirmi yılda yüzlerce yeni nano yapılı malzeme elde edilmesiyle bu alanda sınıflandırma ihtiyacı doğmuştur. Malzemenin yapısında bulunan serbest elektronların rahat hareket edebilme düzeyleri ile malzeme boyutu şekillenir. Richard Siegel nanoyapılı malzemeleri; 0 boyutlu (atomik kümeler, filamentler ve küme düzenekleri), 1 boyutlu (çok katmanlı), 2 boyutlu (ultra ince taneli veya gömülü tabakalar) ve 3 boyutlu (eş merkezli nanometre büyüklükteki tanelerden oluşan nanofaz) malzemeler olmak üzere sınıflandırmıştır (Alagarasi,2011). Malzemenin elektronik özellikleri ve işlevleri, malzeme boyutu ile ilişkilidir. Sıfır boyutlu malzemeler serbest elektronlara sahip olmalarına rağmen, üç yönde de sınırlandırıldıkları için sıfır boyutlu olarak adlandırılır. Sıfır boyutlu nanomalzemeler için, uzunluk ve genişlik ölçüleri birbirine çok yakın olduğundan eş eksenli denilebilir. Nanoküreler, fullerenler ve kuantum noktalar bu gruba dahildir. Boyutları 10-100 nm arasında olan nanopartiküller ve 1-10 nm arasında olan atom kümeleri de bu gruba dahil edilebilir. Bu grubun en yaygın kullanılan örneği nanopartiküllerdir. LED'lerde, güneş hücrelerinde ve lazerlerde kullanılır. Çizelge 1.1 'de farklı boyutlara sahip nano materyaller listelenmiştir (Adams ve Barbante, 2013).

Elektron serbestliği tek yönlü ise bir boyutlu yapı olarak adlandırılır. Bir boyutlu nanomalzemelerde ise uzunluk değeri genişlik değerinden büyüktür. Çap değeri 1–100 nm arasında iken boyut mikron seviyesinde olabilmektedir. Örnek olarak nanotüp, nanoçubuk ve nanoteller gösterilebilir.

0 boyutlu ve 1 boyutlu nanomalzemeler amorf ya da kristal yapıda bulunabilirler. Tek kristal ya da polikristal formda da olabilirler. Nanoelektronik, nanocihazlar ve sistemlerde, nanokompozit materyallerde ve alternatif enerji kaynaklarında kullanılmaktadır.

İki boyutlu nano malzemelerde katmanlaşma görülür. Örnek olarak nanofilm ve nanokaplamalar gösterilebilir. Nanosensör yapılarında 2 boyutlu nanomalzemelere rastlamak mümkündür. Amorf ya da kristal yapıda bulunabilirler. Çeşitli kimyasal bileşimlerden oluşurlar. Bu gruba verilebilecek en iyi örnek ise grafen'dir.

Çizelge 1.1. Farklı boyutlara sahip nanomateryaller (Adams ve Barbante, 2013)

Nanoyapı	Boyut(mm)	Materyal
Kümler, Nanokristaller, Kuantum Noktalar	1-10 (yarıçap)	Yalıtkanlar, yarıiletkenler, metal manyetik materyaller
Diğer nanoparçacıklar	1-10 (yarıçap)	Seramik oksitler
Nano biyomateryaller	5-10 (yarıçap)	Membran proteini
Nanotel	1-100 (yarıçap)	Metaller, yarıiletkenler, oksitler, sülfidler, nititler
Nanotüp	1-100 (yarıçap)	Karbon, kalkojenit
Nano biyoçubuk	5 (çap)	DNA
Yüzeyler & İnce filmler	1-100 (kalınlık)	Yalıtkanlar, yarıiletkenler, metaller, DNA
2 boyutlu nanoparçacıklar	Birkaç nm ² -µm ²	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
3 boyutlu nanoparçacıklar	Birkaç nm(yarıçap)	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller

Malzemedeki serbest elektronlar üç ekseninde hareket edebiliyorsa üç boyutlu yapı olarak adlandırılır. Büyük özgül alanı ve kuantum boyut etkisinden kaynaklanan üstün özelliklerinden dolayı 3 boyutlu nano malzemeler ise toz yapılı ve çok katmanlı malzemelerdir. Örnek olarak nanotüp ve nanotel demetleri gösterilebilir.

Teknolojik gelişmelerden en çok fayda sağlayan alanlardan birisi elektronik sanayisidir. İlk etapta yarıiletkenlerin endüstride kullanılmaya başlamasıyla elektronik sanayisinde önemli gelişmeler yaşanmıştır. Özellikle transistörün keşfi elektronik dünyasında devrim niteliğindedir. Transistörler elektron lambalarının bütün işlevini yerine getirebilen, elektron lambalarına göre daha hafif ve mekanik etkilere daha dayanıklı yapılardır. Bu özellikleri sayesinde elektronik sanayisinde önemli bir yere sahiptirler. III-V ve II-VI grubu elementlerinin ikili ve üçlü bileşiklerine diyot, transistör, güneş pili gibi malzemelerde, optoelektronik cihazlarda ve işlemcilerde rastlamak mümkündür. Yapılan çalışmalar aslında materyallerin boyutlarıyla ilgilidir. Son yıllardaki çalışmalar

incelendiğinde entegre devre yoğunluklarının her yıl 2 kat arttığı gözlenmektedir. Devre boyutlarının küçülmesi ve yoğunluğun artmasıyla aynı alan üzerine yerleştirilebilen eleman sayısı da artmıştır. 1970’li yıllarda ortalama 50 elemanlı devreler oluşturulabilirken, 1980’lere gelindiğinde bu sayı 100 binlerle ifade edilmektedir. Bu durum maliyetlerin düşmesine, verimin ise artmasına neden olur. Yeni nesil entegre devrelerin daha yüksek hızda ve daha küçük boyutta geliştirilmesi talebi, ince film teknolojisinin gelişmesini sağlamıştır (Şişman,2006).

Aynı zamanda üretim maliyetlerinin bulk malzemeye oranla çok daha düşük olması ve yüzey işlemleri bakımından aynı görevleri yerine getirebilmesi sebebiyle ince filmler, yeni teknolojilerin geliştirilebilmesi için kullanılmaya başlamıştır. İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin bir alt taban üzerine dizilmesi ile oluşturulan ince bir tabakadır (Sönmezoğlu vd., 2012). İlk olarak 1838’de elektroliz yöntemiyle elde edilen, 1940’lı yıllardan beri de çeşitli yöntemlerle elde edilmeye başlanan ince filmler son yıllarda yoğun olarak çalışılan alanlardandır. Parçacık boyutunun nano mertebeye doğru küçülmesiyle artan bant aralığı, en önemli özelliklerindedir. Modern cihazların da gelişimiyle üretilen filmlerin optik, morfolojik, kristal özellikleri ve elektriksel yapıları ayrıntılı bir şekilde incelenebilmektedir.

Yapılan çalışmalarda cam, ITO, FTO gibi farklı alt tabanlar üzerine farklı biriktirme yöntemleri kullanılarak, mevcut film kalitelerinin artırılması amaçlanır. Yarıiletken ince filmlere, elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken cihaz üretimi ve devre elemanlarında, optik özellikleri sayesinde yansıtıcı ya da yansıma önleyici kaplamalarda, kimyasal özelliklerinden dolayı korozyon önleyici kaplamalarda, optik disklerde ve buna benzer birçok uygulamada rastlanır. Kaplama yöntemindeki farklılık ve kaplama malzemesinin özelliğine göre malzemelere normal şartlarda sahip olmadıkları özellikler kazandırılabilir. Örneğin sertlik kaplaması yapılarak malzemenin kırılmalara ya da çatlamalara daha dayanıklı hale gelmesi sağlanırken, hidrofobik bir kaplama ile yüzeyde su tutması engellenebilir. Ya da filtre görevi görece kaplamalar ile zararlı ışınların malzeme yüzeyinden yansıtılması sağlanabilir. İnce filmlerin doğası, işlevleri ve özellikleri, gelecekteki uygulamalar için yeni teknolojilerin geliştirilmesinde kullanılabilir.

Bu çalışmada amaç kimyasal banyo yöntemiyle cam alt tabanlar üzerine farklı sıcaklıklarda (65-85 °C) biriktirilen CdS ince filmlerinin optik, morfolojik ve yapısal özellikleri gibi bazı fiziksel özelliklerini incelemektir. Kimyasal banyo yöntemi kolay uygulanabilir olması, basit deney düzeneğine sahip olması ve düşük maliyetli bir sisteme sahip olması nedeniyle tercih edilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Katı hal teknolojisinde, nanokristal yarı iletken ince filmlerin düşük maliyetle üretilmesi önemli bir yer tutmaktadır. Geniş alan güneş pilleri, fotoiletkenler ve sensörler gibi uygulamalarda şeffaf ve iletken ince filmlerden yararlanılır. 2.42 eV'lık geniş ve direkt bant aralığı, yüksek kırıcılık indisi ($n=2.5$) ve n-tipi iletkenliği nedeniyle CdS son yıllarda sıklıkla çalışılan II-VI yarı iletkenlerinden biridir. CdS ince filmi CdTe ve CuIn(Ga)Se₂ ile birlikte en uygun pencere materyali olarak kabul edilir. CdS ince filmleri kübik ve hegzagonal fazda büyütülebilir. Kübik ya da hegzagonal faz oluşumu; büyütme tekniği, banyo bileşimi ve çözelti sıcaklığı gibi değerlerden etkilenir. Eğer elektrokimyasal yöntem ve kimyasal banyo biriktirme yöntemi gibi teknikler tercih edilirse pH değeri de faz oluşumunu etkileyecektir (Enriquez ve Mathew, 2003). Bu filmlerin üretilmesinde vakumla buharlaştırma, kimyasal buhar depozisyonu, spreysel piroliz, elektrokimyasal yöntem ve kimyasal banyo biriktirme gibi yöntemler kullanılabilir (Çetinörgü vd., 2006). Kimyasal banyo biriktirme metodu, büyük alanlarda düşük maliyette film üretimine izin verir ve diğer metodlara göre daha basit bir mekanizmaya sahiptir. CdS ince filmleri ile ilgili yapılan çalışmaların bir kısmı şu şekildedir.

Zhou ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, kimyasal banyo biriktirme yöntemiyle cam alt tabanlar üzerine CdS ince filmi biriktirmişlerdir. 60 °C, 70 °C ve 80 °C 'de 1.5 saat boyunca üretilen CdS ince filmleri 350 °C ve 450°C sıcaklıkta 1 saat boyunca argon ortamında tavlansmıştır. Elde edilen filmlerin (111) tercihli yönelimli hegzagonal yapıda olduğu belirtilmiştir. $2\theta = 26.5^\circ$ değerinde görülen kırınım zirvesinin, banyo sıcaklığının artmasıyla belirginleştiği gözlenmiştir. Kırınım zirvesinin yoğunluğu, tavlama sıcaklığının artmasıyla da artış göstermiştir. Böylece tavlama ile kristallığın arttığı belirtilmiştir. Filmin büyüme hızının banyo sıcaklığı ile birlikte arttığı bildirilmiştir. Sıcaklığın aşırı artması sonucu, iri yüzey taneleri gözlenmiştir. Tavlama işlemi de tanecik boyutunu artırmıştır. Banyo sıcaklığı yüzey morfolojisini etkilemektedir. Dolayısıyla banyo sıcaklığının çok yüksek ya da çok düşük olmaması gerekir. Banyo sıcaklığının artmasıyla, film kalınlıklarının 60-110 nm arasında değiştiği bildirilmiştir. Işık geçirgenliği, dalgaboyunun 550 nm'den küçük olduğu değerlerde dalgaboyunun artmasıyla artış göstermiştir. Gelen

dalgaboyu 550 nm'den büyük olduğunda geçirgenlik %70 civarındadır. Banyo sıcaklığının artmasıyla geçirgenlik azalmıştır (Zhou vd., 2013).

1999 yılında Rami ve arkadaşları tarafından yayınlanan çalışmada, 2 farklı kadmiyum kaynağı kullanılarak üretilen CdS filmleri hem cam alt taban hem de ITO üzerine kimyasal banyo yöntemi ile biriktirilmiştir. Bu değişkenlerin filmin yüzey morfolojisi, kristallik, optik ve elektriksel özelliklere etkisi incelenmiştir. Kadmiyum kaynağı olarak kadmiyum klorür ($CdCl_2$) kullanılan filmlerde tane büyüklüğü kadmiyum asetat kullanılarak ($Cd(CH_3COO)_2$) biriktirilen filmlere oranla daha büyük olduğu görülmüştür. Kadmiyum klorür ile cam alt taban üzerine biriktirilen filmler XRD sonuçları (002) doğrultusu boyunca hegzagonal fazda büyütülmüştür. 450 °C 'de 30 dakika boyunca hava ortamında gerçekleştirilen tavlama işlemi sonrası filmin tercihli yönelimi (002)'den (100)' a değişmiştir. Alt tabanın değişmesi XRD spektrumundaki tepe noktalarını değiştirmez. Diğer şartlar aynı kalarak kadmiyum kaynağı yerine kadmiyum asetat kullanıldığında ise amorf yapıda filmlerin elde edildiği gözlenmiştir. Aynı şartlarda gerçekleştirilen tavlama işlemi sonrası film (100) doğrultusunda ve hegzagonal fazda görülür. Alt taban olarak cam yerine ITO kullanıldığında yapılan kaplamaların sabit ve düzenli olduğu görüldü. Yüzey morfolojisine bakıldığında ise kadmiyum asetat ile büyütülen filmlerin homojen ve daha yoğundur. Taneler rastgele şekillendirilmiş ve çok küçüktür. kadmiyum klorür kullanılarak üretilen filmlerde ise homojen olmayan ve oldukça pürüzlü yüzeyler ile karşılaşılır. Özdirenç değerlerine bakıldığında her iki kaynak ile üretilen filmlerde de özdirenç değeri $10^6 - 10^7 \Omega \cdot cm$ aralığındadır. Buradan kadmiyum kaynağının özdirenç üzerinde belirleyici bir etkisinin olmadığı rapor edilmiştir. $hv - (ahv)^2$ grafiği çizilerek elde edilen enerji aralığı değerlerinde kadmiyum klorür ile üretilen filmin enerji aralığı 2.45 eV iken kadmiyum asetat kullanılarak üretilen filmin enerji aralığı 2.50 eV olarak bulunur ve bu değerler literatürde belirtilen değerler ile uyumludur (Rami vd., 1999).

Enriquez ve Mathew tarafından yapılan çalışmada kimyasal banyo yöntemiyle cam taban üzerine farklı kalınlıklarda CdS filmi biriktirilmiştir. Film kalınlığı mikro yapı ile birlikte elektriksel ve optik özellikleri de etkiler. XRD sonuçları (002) yönelimli

hegzagonal film oluştuğunu gösterir. CdS filmi elde edebilmek için Cd^{+2} kaynağı olarak kadmiyum asetat, S^{-2} kaynağı olarak tiyoüre kullanılmıştır. Kompleks ajan olarak amonyum hidroksit , pH dengesi kurulabilmesi için de amonyum asetat kullanılmıştır. Biriktirme süreleri değiştirilerek farklı kalınlıklarda film elde edilmiştir. Kalınlık değeri 26 nm ‘den 95 nm ‘ye çıktıkça enerji bant aralığı 2.46 eV’den 2.40 eV ‘ye düşmüştür. Tane büyüklüğü, yapı parametreleri, kirliliklerin varlığı, artan kalınlıkla beraber kafes gerilmesindeki azalma gibi durumların bant aralığındaki düşüşe sebep olabileceği rapor edilmiştir. Özdirenç değeri lüteratür ile uyumlu olarak artan kalınlıkla beraber azalmıştır. Kalınlık arttıkça tanelerin arttığı, tane sınırlarının düştüğü ve buna bağlı olarak özdirenç değerinin azaldığı belirtilmiştir. Sonuç olarak pinhole içermeyen, düzgün ve yapışkan filmler elde edilmiştir(Enriquez ve Mathew, 2003).

Zhang ve arkadaşları, ITO alt taban üzerine kimyasal banyo yöntemi ile CdS filmi biriktirmişlerdir. Kadmiyum kaynağı olarak kadmiyum klorür, sülfür kaynağı olarak ise tiyoüre kullanılan çalışmada kompleks ajan olarak amonyak ve EDTA kullanılmıştır. 80 °C ‘de gerçekleştirilen reaksiyonun biriktirme süresi 30 dakikadır. Biriktirilen kadmiyum sülfür filmlerinin optik, yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Kompleks ajan olarak amonyak kullanıldığında XRD desenlerinde düzlemsel aralıklar sırasıyla 3.5498, 3.3429, 3.1449, 2.0574 ve 1.7487 Å olarak bulunmuştur ve hegzagonal yapı gözlenmiştir. Kompleks ajan EDTA iken XRD desenleri 3.1164, 2.6716 ve 1.8507 Å olarak bulunur ve kübik özellik gösterir. Amonyak kullanılarak üretilen film pürüzlü ve fazla sayıda koloidal parça içerirken, EDTA kullanılarak biriktirilen filmde çok düzgün bir film elde edilmiştir. Farklı kompleks ajanının kullanılması optik özellikleri de etkilemiştir. Amonyak kullanılarak üretilen filmlerin geçirgenliği EDTA kullanılarak üretilen filmlere göre çok daha düşüktür. Optik özelliklerdeki belirgin farkın şu üç sebepten kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Filmlerin farklı kristal yapı ve enerji bantlarına sahip olması, ışık geçirgenliğini doğrudan etkiler. Morfolojilerinin farklı olması görünür bölgedeki iletimi azaltacaktır. Farklı kompleks ajanın kullanılması farklı kalınlıklarda filmlerin oluşmasına sebep olur (Zhang vd., 2004).

2014 yılında Park ve Choi, 0-0.2 M arasında değişen amonyum asetat konsantrasyonunun CdS filmine etkisini incelemişlerdir. Kadmiyum asetat, amonyum asetat, tiyoüre ve amonyaktan oluşan kimyasal banyoda, 75 °C sıcaklıkta soda-kireç cam ve ITO alt tabanlar üzerine ince film kaplamaları yapılmıştır. Amonyum asetat konsantrasyonu arttıkça, yüzeydeki parçacıklar azalır ve tane boyutu artar. Amonyum asetat konsantrasyonu 0.05 M'den daha büyük değerlere ulaştığında ise büyüme hızı düşmüştür. Amonyum asetat konsantrasyonu 0 M ve 0.02 M iken kırınım piki gözlenmemiştir. Ancak amonyum asetat konsantrasyonu 0.05 M olduğunda (002) yönelimli hegzagonal ve (111) yönelimli kübik yapı gözlenmiştir. Düşük amonyum asetat konsantrasyonunda emme kenarı 550 nm'ye yakın değerlerde gözlenmiştir. Amonyum asetat konsantrasyonu arttıkça, geçirgenlik spektrumunda keskin bir emme kenarı ortaya çıkmıştır. Fimlerin SEM görüntülerine bakıldığında, amonyum asetat konsantrasyonunun artmasıyla süresiz ve boşluklu filmlerin oluştuğu rapor edilmiştir (Park ve Choi, 2014).

Metin, H. ve Esen R. tarafından yapılan çalışmada CdS ince film cam alt tabanlar üzerine biriktirilmiştir. Biriktirilen filmler 100 – 600 °C arasında nitrojen atmosferinde 1 saat tavlansak morfolojik ve optik özellikleri incelenmiş, kristal boyutları, enerji bant aralıkları, kırıcılık indisleri gibi değerler belirlenmiştir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte $2\theta = 26.5^\circ$ 'daki pikler daha belirgin hale gelmişlerdir. Böylelikle tavlama sonucunda yüzey özelliklerinde iyileşme görülmüştür. Film kristalliğinin kübik ve hegzagonal karışımı olduğu bildirilmiştir. Kristal boyutu tavlansak filmde 75-100 nm arasında iken tavlama etkisiyle 180 nm'ye kadar artış göstermiştir. Optik özelliklerde ise kalınlık ve tavlama etkisi incelenmiştir. Kalınlık arttıkça enerji aralığının düştüğü görülmüştür. Tavlansak filmde enerji bant aralığı 2.42 eV iken, 600 °C 'de tavlansak filmde enerji bant aralığı 1.90 eV 'ye kadar düşmüştür. Kırıcılık indisleri de tavlama sıcaklığının değişmesi ile farklılık göstermektedir. Beklenildiği gibi artan dalga boyu ile kırıcılık indisi azalmıştır. Tavlama sıcaklığının artması da kırıcılık indisinde düşüşe yol açmıştır (Metin ve Esen, 2003).

Liu Q. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kimyasal banyo yöntemiyle cam alt tabanlar üzerine kadmiyum sülfür biriktirilmiştir. Deneylede kadmiyum kaynağı olarak

kadmiyum asetat, sülfür kaynağı olarak tiyoüre, kompleks ajan olarak ise amonyak kullanılmıştır. Amonyak konsantrasyonu 0 ile 2.5 M arasında değiştirilerek stokiyometrik, yüzey morfolojisi ve optik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. amonyak konsantrasyonunun 0.8 ile 2 M olduğu aralıkta yoğun ve düzgün filmler kaplanmıştır. En yüksek kristallik derecesi amonyak konsantrasyonunun 1 M olduğu filmde görülür. Bu aynı zamanda en yüksek stokiyometrik oranın yakalandığı filmdir ($Cd/S \cong 1$). Amonyak konsantrasyonunun 0 ve 2.5 M olduğu durumlarda kaplama gerçekleşmemiştir. Amonyakın kompleks ajan olarak kullanılmasının sebebi de budur. Kaliteli CdS filmi üretebilmek için çökeltmenin kontrol altına alınması gerekir. Bu da serbest kadmiyum metal iyonlarının kontrol edilebilmesine bağlıdır. Amonyak konsantrasyonu 2.5 M veya üzerinde olduğunda ise yine kaplama görülmez ancak sarı tozların reaksiyon banyosunda çökeldiği görülür. Amonyak konsantrasyonu 0.1 M ile 2.0 M arasında değişirken bant aralığı değeri de 2.23 – 2.77 eV arasında değişir. Bant aralıklarının önceki çalışmalarda elde edilen değerlerden sapmasının (2.42–2.62 eV) sebebinin, küçük tane boyutlarından kaynaklandığı açıklanmıştır. Bütün filmler % 70 civarında geçirgenlik göstermiştir (Liu vd., 2010).

Ligang Ma ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada cam ve ITO alt tabanlar üzerine kimyasal banyo yöntemiyle CdS ve Zn katkılı CdS filmleri üretilmiştir. Çinko katkısının optik, elektriksel ve morfolojik özelliklere olan etkileri incelenmiştir. Cam ve ITO alt taban üzerine üretilen filmler (002) tercihli yönelimle hegzagonal yapıdadır. ITO cam üzerine yapılan biriktirme daha iyi sonuçlar vermiştir. AFM incelemesi düzgün bir film oluştuğunu gösterir. Zn katkısı arttıkça optik elektriksel ve morfolojik özelliklerde değişiklik gözlenir. Zn katkılı CdS filmi %80 geçirgenlik oranıyla katkısız CdS filminden daha iyi sonuç vermiştir. Çinko içeriği arttıkça absorpsiyon kenarı daha kısa dalga boyuna doğru kayar. Artan Zn içeriği ile beraber enerji bant aralığı 2.36-2.45 eV arasında değişir. Çinko katkılı CdS filmi, katkısız CdS filmine kıyasla daha fazla yüzey pürüzlülüğüne sahiptir. Zn katkısının konsantrasyonu AFM morfolojisini etkilemez (Ma vd., 2017).

3. YARIİLETKENLER

3.1. Giriş

Sıcaklık ve katkı atomları ile iletkenliği değişebilen maddelere yarıiletken maddeler denir. Yasak enerji aralıkları 1–4 eV arasındadır. Yarıiletken malzemeler optik ve elektriksel özellikleri göz önüne alındığında iletken ve yalıtkanlara göre farklı davranışlar sergiler. Yarıiletkenlerin bir dış uyaran ile elektriksel iletkenliği değiştirilebildiğinden, endüstride oldukça önemli bir konuma sahiptir. 1940'lı yıllarda transistörün icadıyla hayatımıza giren yarıiletkenler; diyot, güneş pili, dedektör, sensör ve yarıiletken lazer gibi yapıların da temelini oluşturur ve her geçen gün endüstride daha fazla kullanım alanı bulmaktadır. Bu cihazlar tek başlarına kullanılabildikleri gibi entegre devrelerin bir parçası olarak da kullanılabilmektedir (Kittel, 1996).

Doğada bulunan malzemeler elektrik iletkenliklerine göre iletken, yalıtkan ve yarıiletken olmak üzere üçe ayrılır. Bu gruplama işlemi enerji bant yapısına göre gerçekleşir (Millman ve Halkias, 1967). Yarıiletkenler, iletkenlik bakımından iletkenler ve yalıtkanlar arasında yer alırlar ve mutlak sıcaklıkta (0 K) yalıtkan gibi davranırlar. Bu durumda değerlik bandı tamamen dolu iletkenlik bandı tamamen boştur. Ancak dışarıdan gerilim uygulandığında, ışık ya da manyetik etki altında kaldığında bir miktar değerlik elektronu serbest hale geçer ve yarıiletken materyal iletken özellik kazanır. Aynı şekilde sıcaklık da yarıiletkenler için önemli bir faktördür. Yarıiletken malzemelerde sıcaklığın artmasıyla elektriksel özdirenç azalmaktadır. Yarıiletkenlerin özdirençleri 10^{-3} ile $10^9 \Omega \cdot cm$ (ohm.cm) arasında değişir. 0 K sıcaklık üzerinde elektriksel iletkenlik kazanır ve iletken özelliği gösterirler (Singh, 2003). Bu özellik sayesinde yarıiletkenler günümüzde bu denli geniş kullanım alanına ulaşmıştır. Bu şekilde iletkenlik özelliği kazanmaları geçici bir durumdur ve uyarıcı etki ortadan kalktığında tekrar eski durumlarına dönerler. İletkenlerde ise sıcaklıkla elektriksel iletkenlik ters orantılıdır. Yani sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır.

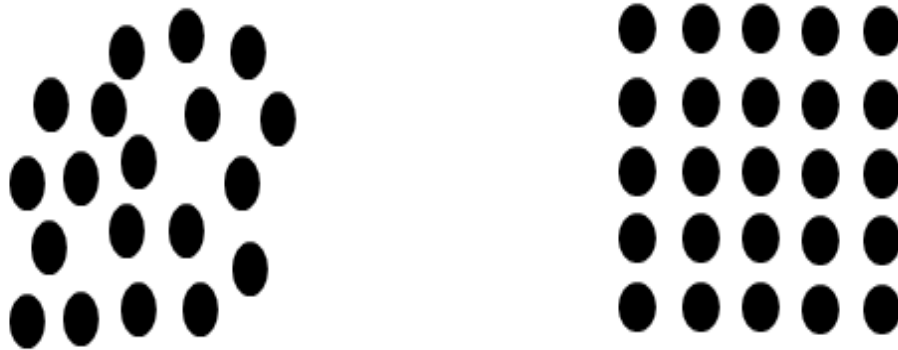
Yarıiletkenler saflık durumlarına göre asal (has) ve katkılı olmak üzere ikiye ayrılır. Herhangi bir sıcaklıkta yarıiletkende bulunan elektron yoğunluğunun, boşluk yoğunluğuna

eşit olduğu yarıiletken türleri asal yarıiletken olarak adlandırılır. Bu tür yarıiletkenlerde iletme hem boşluk hem de elektronlar katkı sağlar. Yarıiletkenlerin iletkenlik durumunun değiştirilmesi her zaman dışarıdan bir uyarıcı ile sağlanmaz. İletkenlik durumu katkı maddeleri ile de değiştirilebilir. Bu tür yarıiletkenler katkılı yarıiletkenler olarak adlandırılır. Katkılı yarıiletkenlerde serbest elektron ve boşluk yoğunluğu birbirinden farklıdır. Eğer has yarıiletkenlerden birisi (örneğin Si), V^A grubu elementlerinden birisiyle (örneğin As) katkılanırsa n tipi yarıiletken oluşur. Son yörüngesinde 5 elektron bulunduran As, son yörüngesinde 4 elektron bulunduran Si ile kovalent bağ yapar ve bir elektronu boşta kalır. Boşta kalan bu elektron iletkenliği sağlar. Yarıiletken n tipi ise, elektron sayısı boşluk sayısından fazla olduğundan, iletkenlik elektronlar tarafından sağlanır. Benzer şekilde Si III^A grubu elementlerinden birisiyle (örneğin Ga) katkılanırsa bu kez p tipi yarıiletken elde edilir. Galyum kovalent bağ oluşturabilmek için 3 elektron bulundurur ve boşta kalan bağ için komşu atomdan bir elektron koparılır. Böylece komşu atomda bir boşluk oluşur. Eğer yarıiletken p tipi ise, boşlukların iletkenliğe katkısı elektronlardan daha fazladır. n tipi yarıiletkende serbest elektron yoğunluğu boşluk yoğunluğundan daha fazlayken, p tipi yarıiletkende ise durum tam tersidir. Bu taşıyıcı yoğunluğu yarıiletken malzemeler için önemli bir özellik olup, elektriksel iletkenliğin belirlenmesinde aktif rol oynar. Yapılan katkılama işlemi çok küçük oranda olsa da, malzeme özellikleri üzerindeki etkileri (elektriksel iletkenlik vb.) çok büyük olur. Yarıiletkendeki yabancı madde oranı arttıkça öz direnç azalır (Omar, 1975).

3.2. Yarıiletkenlerde Kristal Yapı

Malzemelerin elektriksel, optik ve yapısal özellikleri sahip oldukları kristal yapı ile doğrudan ilişkilidir. Yarıiletkenlerin karakteristik özelliklerinden birisi de kristal yapısıdır. Mariappan ve arkadaşları 2011 yılında $Cd_{1-x}Zn_xS$ eldesi için yaptıkları çalışmalarda, madde konsantrasyonu x'in değişmesiyle kristal yapının ve bant aralığı değerinin değiştiğini ortaya koymuşlardır. $x \leq 0,6$ için $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmleri hegzagonal yapıdadır. Fakat $x \geq 0,8$ değerleri için ise x-ışını kırınım desenleri filmlerin kübik yapıda olduğunu gösterir. Yasak enerji aralıkları ise artan x değeriyle birlikte ($x=0$ 'dan $x=1$ 'e) 2.25 eV ile 3.15 eV arasında değişiklik göstermiştir.

Bir kristalde birbirini tekrar eden en küçük yapıya birim hücre adı verilir. Özdeş olan birim hücrelerin birbirine eklenmesiyle kristal oluşur. Başka bir ifadeyle kristal; atomların veya atom gruplarının periyodik olarak dizilmesidir. Malzemelerin özellikleri, kendilerini oluşturan atomların dizilişlerine göre farklılık gösterir. Dizilişlerine göre de amorf, moleküler ve kristal yapı olmak üzere üç farklı gruba ayrılırlar. Molekülleri oluşturan atomlar düzensiz bir şekilde dizildiyse bu yapı amorf yapı adını alır (Şekil 3.1(a)). Camların yanı sıra gazlar ve sıvılar da amorf yapıya sahiptir. Birbirlerine kuvvetli bağlarla bağlanan atom gruplarının, zayıf bağlarla birbirlerine bağlanmasıyla moleküler yapı oluşur. Su, karbondioksit ve birçok polimer bu yapıya sahiptir. Atomların belirli bir geometrik düzende üç boyutlu olarak sıralandığı yapıya ise kristal yapı adı verilir. Metaller ve çoğu seramik malzemeler kristal yapıya sahiptir. Malzemeyi oluşturan taneciklerin, belli bir düzende bir araya gelerek meydana getirdiği yapıya kristal örgü denir (Erken, 2015).

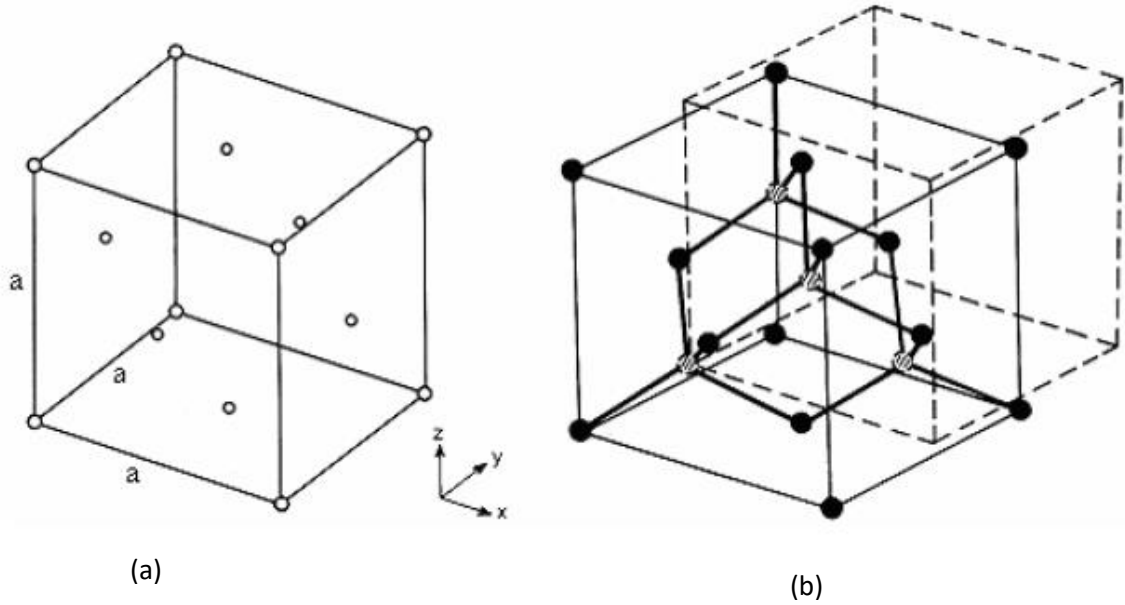


Şekil 3.1. Atom dizilişlerine göre (a) Amorf Yapı (b) Kristal yapı oluşumu

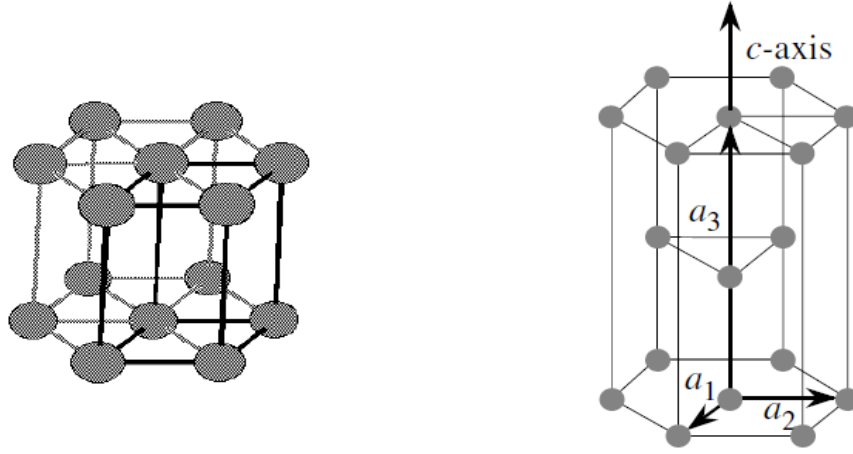
1850 yılında Bravais yayınladığı makalesinde, 7 kristal sistemin olduğunu ve bunların molekülden moleküle değişmediğini, sadece birim hücrenin ölçülerinin değişebildiğini bildirdi. Yedi kristal sistem; kübik, triklinik, monoklinik, ortorombik, rombohedral, tetragonal ve hegzagonal olarak sıralanabilir. Bu 7 kristal sistemin yüzey

merkezli, hacim merkezli ve taban merkezli olanlarıyla birlikte 14 adet temel Bravais örgüsü tanımlanır.

II – VI grubu bileşikleri yukarıda bahsedilen yapılardan hem kübik hem de hegzagonal yapıya sahip olabilirler (Omar, 1975). Yüzey merkezli kübik yapının (fcc), bütün köşelerinde ve yüzey merkezlerinde birer atom bulunur. Köşelerde bulunan atomlar sekiz, yüzey merkezlerinde bulunan atomlar ise sadece iki birim hücre tarafından paylaşılır. Bu durumda her bir birim hücrede, sekiz köşe atomunun $1/8$ 'i, yüzey atomlarının da yarısı olmak üzere toplam 4 atom bulunmaktadır. Köşe ve yüzey atomları eşdeğerdir. Küpün bir köşesi, yüzey atomu merkezinin konumuna ötelenirse, hücre yapısında değişiklik gözlenmez. Şekil 3.2 a'da yüzey merkezli kübik yapı, 3.2 b'de ise kübik kristal yapı görülmektedir (Callister ve Rethwisch, 2013).



Şekil 3.2. (a) Yüzey Merkezli Yapı (fcc) (b) Kübik kristal Yapı (Nag, 1980)



(a) Hegzagonal Kristal Yapı

(b) Hegzagonal Sıkı Paket Kristal Yapı (hcp)

Şekil 3.3. (a) Hegzagonal Kristal yapı (b) Hegzagonal Sıkı Paket Kristal Yapı (hcp) (Singh,2003)

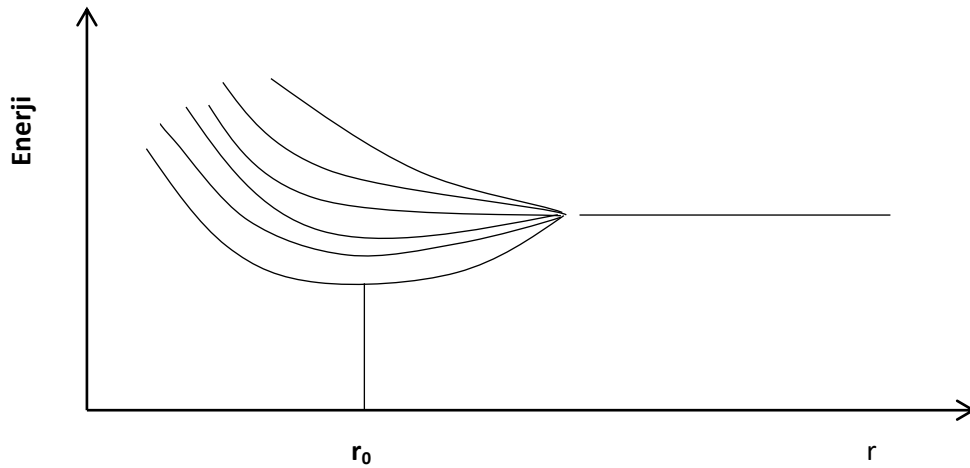
Hegzagonal yapıda atomların yerleşme düzeni kübik yapıyla kısmen benzerlik gösterir (Şekil 3.3 a). Atomların yerleşim düzeni, iç içe geçmiş iki sıkı paketlenmiş hegzagonal örgüden oluşmuştur. Sıkı paket hegzagonal kristal yapıda bir birim hücrenin alt ve üst yüzeyleri, merkezdeki atomun etrafında düzgün altıgen oluşturacak şekilde bulunur. Birim hücredeki alt ve üst yüzeylerin arasında 3 atomdan oluşan bir yapı bulunmaktadır. Ara düzlemde yer alan bu atomlar, en yakın komşu alt ve üst düzlemdeki atomlar ile temas halindedir. Yukarıdaki şekillerde hegzagonal yapı ve hegzagonal sıkı paket yapısı görülmektedir (Şekil 3.3 b) (Singh, 2003).

3.3. Yarıiletkenlerde Bant Yapısı

Malzemelerin iletkenliğinin tanımlanabilmesi için değerlik bandı ve iletkenlik bandı kavramlarının açıklanması gerekir. Bir malzemedeki atomların elektronları, farklı enerji seviyelerinde bulunurlar. Bu atomlar birbirlerini etkilemeyecek mesafede ise, elektronik enerji düzeyleri birbirinin aynısı olur. Fakat, serbest halde bulunan atomlar kristal oluşturmak için yan yana getirildiğinde, elektronların sahip oldukları dalga fonksiyonları üst üste biner. Kuantum mekaniğine göre atomlar Pauli ilkesine göre dizilirler. Atomların her bir enerji düzeyine en çok iki adet elektron ters yönlü spinlere

sahip olacak şekilde yerleşebilir. Yine bu ilkeye göre elektronlar aynı anda birden fazla atoma ait olamayacağından enerji seviyeleri yarılmaya başlar. Yarılan enerji seviyeleri arasındaki fark çok küçük olduğu için (10^{-19} eV) sürekli bir yapı gibi kabul edilir ve bant oluşumu tamamlanmış olur (Şekil 3.4).

Bu bantlardan çekirdeğe yakın ve tamamen dolu olan banda değerlik bandı, bu bant üzerinde yer alan ve tamamen boş olan banda ise iletkenlik bandı denir. Katkısız ve kusursuz yarıiletkenlerde elektronların enerjisi bu iki bant arasında bulunamaz. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, bant aralığı olarak adlandırılır. Bu, bir değerlik elektronunun değerlik bandından iletim bandına geçebilmesi için sahip olması gereken minimum enerji miktarıdır.



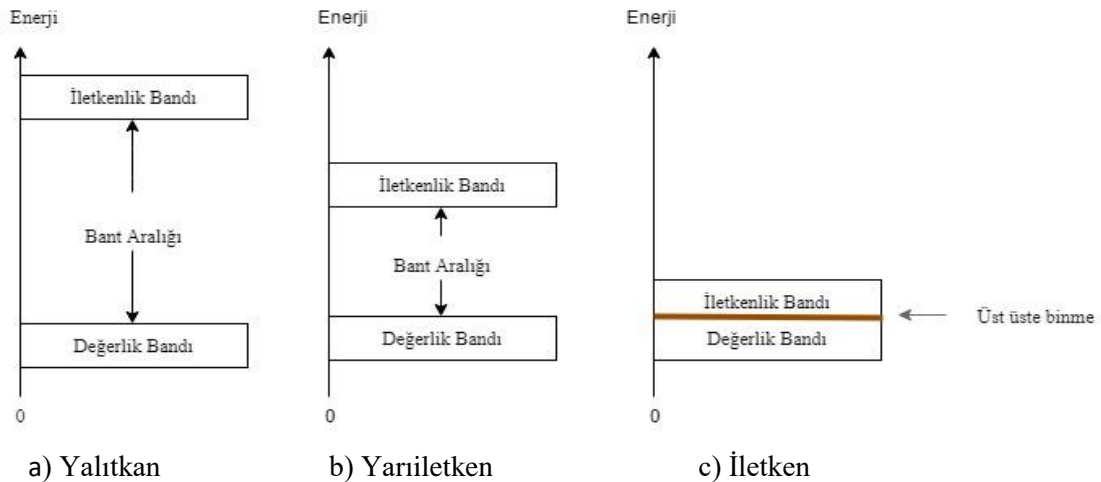
Şekil 3.4. Katıda bantlarda oluşan yarılmalar. r_0 atonlar arasındaki mesafeyi göstermektedir.

Malzemeleri enerji bant yapılarına göre sınıflandırmak gerekirse, yasak enerji aralıklarına bakmak gerekir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki mesafeye göre malzemelerin iletken, yalıtkan ya da yarı iletken karakterlerden hangisini gösterdiği tayin edilebilir. Bir yarıiletkenin enerji bant yapısı, mutlak sıcaklıkta tamamen dolu olan bir değerlik bandı ve tümüyle boş bir iletim bandından oluşur. Bu iki bant arasında bir yasak enerji aralığı bulunur. Bu şartlar sağlandığında yarıiletken mükemmel bir yalıtıcıdır.

Şekil 3.5.a'da görüldüğü gibi yalıtkanlarda bant aralığı oldukça geniştir ve bu değer 6 eV'dan daha büyüktür (Millman ve Halkias, 1967). Değerlik bandındaki enerji düzeyleri elektronlar tarafından hemen hemen doldurulmuştur. Bu sebeple elektronlar değerlik bandı içinde serbestçe hareket edemez ve iletim gerçekleşmez.

Şekil 3.5.b yarıiletkenlerin bant yapısını göstermektedir. Yasak enerji aralıkları $E_g = 1-4$ eV arasında değişir. Yasak enerji aralığı yalıtkanlardaki kadar geniş değildir. Bu aralık elektronların bir dış uyaran ile enerji kazanarak aşabilecekleri genişliktedir. Mutlak sıcaklığa getirildiğinde elektronlar en düşük enerji seviyelerine dönmek isteyeceğinden değerlik bandı tam dolu, iletkenlik bandı tam boş hale gelir ve malzeme yalıtkan özellik gösterir. Başka bir deyişle 0 K'de çoğu yarıiletken yalıtkan gibi davranırken, oda sıcaklığında (298 K) iletken gibi davranır. Buradan yarıiletkenlerin iletkenliğinin sıcaklıkla arttığı sonucuna varılabilir (Şişman, 2006).

Şekil 3.5.c'de ise iletken bir materyale ait bant yapısı görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere iletkenlerde bant boşluğu bulunmaz. Oluşan kesiksiz bant sayesinde atom içerisinde bulunan bir değerlik elektron çok düşük sıcaklıklarda bile diğer bir enerji düzeyine geçiş yapabilir. Değerlik bandı kısmen dolu olduğundan değerlik elektronlar serbestçe dolaşabilir. Bu sayede elektrik akımını çok iyi iletirler. Ancak iletkenlikleri sıcaklık arttıkça azalır. Çünkü artan sıcaklıkla beraber örgü noktalarında daha büyük genliklerle titreşen atomlar elektron geçişini engeller.



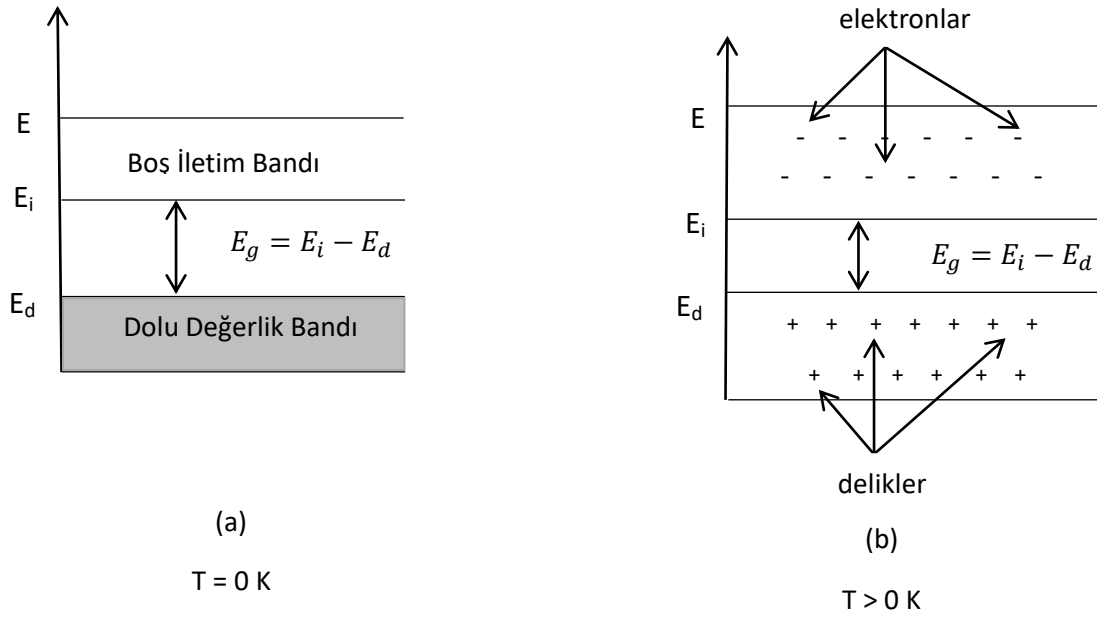
Şekil 3.5. a) Yalıtkan b) yarıiletken c) İletken malzemelerde bant yapısı

0 K sıcaklıkta değerlik bandındaki bütün yörüngeler dolu, iletkenlik bandındaki yörüngeler ise tamamen boş olduğundan herhangi bir akım gözlenmez. Yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük bir enerji ile uyarıldığında değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçerler. Bu elektronlar iletkenlik elektronları (Bloch elektronları) olarak adlandırılır. Termal ya da optik olarak sağlanabilen dış uyaran ile iletkenlik bandına geçen her elektron değerlik bandında bir boşluk bırakır ve böylece elektron boşluk çifti oluşmuş olur. Bu boşluklar değerlik bandındaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu durumda değerlik bandında oluşan boşluklar pozitif taşıyıcı gibi davranır ve iletkenliğe katkıda bulunur. Değerlik bandındaki boşluklar ve iletkenlik bandındaki elektronlar sayesinde yarıiletkenlerde elektriksel iletim sağlanmış olur. Artan sıcaklıkla iletme katkıda bulunan elektron ve boşlukların sayısı artacağından elektriksel iletkenlik sıcaklıkla artmış olacaktır (Şekil 3.6).

Özdirenç (ρ), birim uzunluk ve kesit alanına sahip bir iletkenin elektrik akımına karşı koyabilme derecesi ya da elektrik alanın akım yoğunluğuna (birim alan başına elektrik akımı) oranı olarak tanımlanabilir. Özdirenç madde cinsine ve sıcaklığa bağlı bir niceliktir. Özdirenç ile iletkenlik ters orantılıdır ($\sigma = 1/\rho$). Dolayısıyla özdirenci düşük olan bir iletken elektriği daha iyi iletir. Mükemmel bir iletkenin özdirencinin sıfıra yakın, mükemmel bir yalıtkanın özdirencinin ise sonsuz olması beklenir. Ancak pratikte yalıtkanların özdirenci $10^{14} - 10^{22} \Omega.cm$ arasında iken, yarıiletkenlerin özdirenci ρ , $10^{-3} - 10^9 \Omega.cm$ arasında, iletkenlerin özdirençleri ise $10^{-8} - 10^{-6} \Omega.cm$ civarındadır. İletkenlerde özdirenç sıcaklıkla birlikte artar. Yarıiletkenlerde ise sıcaklık arttıkça özdirenç değeri düşer. Bu yalıtkanlar için sıcaklık arttıkça iletkenliğin artması anlamına gelir.

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \quad (3.1)$$

Yukarıdaki denklemde ρ_0 , T_0 'daki özdirenç, α ise sıcaklık katsayısıdır. Artan sıcaklıkla beraber yarıiletkenin daha çok elektronunun serbest kalması, taşıyıcı yoğunluğunu artırır. Bu nedenle de özdirenç değerinin azaldığı gözlenir.



Şekil 3.6. Has bir yarıiletkenin (a) mutlak sıcaklıkta, (b) oda sıcaklığında iletim ve değerlik bantları

3.4. Yarıiletken İnce Filmler

Optoelektronik malzeme endüstrisinde mikro ve nano yapılı olarak üretilen ince filmler, teknolojik çalışmalarda önemli bir yere sahiptir. İnce film formatındaki nanokristallerle yapılan malzemelerin temel karakteristik özelliklerinde performans artışı gözlenmesi, ince filmlerin son dönemlerde en çok çalışılan konular arasında yer almasını sağlamıştır (Sönmezoğlu vd., 2012).

Yarıiletken ince filmler, seçilen bir alt taban üzerine başka bir malzemenin ince katmanlar halinde çöktürülmesiyle elde edilen malzemelerdir. Kalınlıkları 100 Å ile birkaç µm arasında değişebilir. Günümüzde en çok kullanılan ve hakkında en çok bilgi sahibi olunan elementler Si (Silisyum) ve Ge (Germanyum) elementleridir. Yarıiletkenler III^A – V^A grubu ve II^B – VI^A grubu elementlerinin bir araya gelmesiyle oluşur. Bileşik

yarıiletkenler atomların periyodik tablodaki pozisyonu ile gösterilir. III – V (GaAs, InP vs.) ve II – VI (CdS, HgTe, ZnO vs.) bileşikleri yarıiletkenlerin önemli bir kısmını oluşturur.

Optoelektronik sektöründe önemli bir yer tutan ince filmler üzerinde son dönemde yoğun olarak çalışılmaktadır. Yapılan çalışmalar ince filmlerin farklı alanlarda kullanılmak üzere cam, metal, plastik gibi farklı alt tabanlar üzerinde düşük maliyetlerle oluşturulabileceğini göstermiştir. Kullanılan alt taban, taban temizliği ve seçilen yöntem filmlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Yarıiletken teknolojisinde ihtiyaca uygun yarıiletken ince film üretimi ve üretim teknikleri konusundaki çalışmalar devam etmektedir.

Yarıiletken ince filmlerinin hazırlanması için moleküler demet epitaksi (MBE), metal organik kimyasal buhar depozisyonu (MOCVD), sprey piroliz(SP), elektrokimyasal depozisyon (ECD), vakumla buharlaştırma (VE), kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve kimyasal banyo biriktirme (CBD) gibi çeşitli yöntemler sıklıkla kullanılmaktadır (Sönmezoğlu vd., 2012).

3.4.1. II – VI Grubu Bileşikleri

II – VI grubu bileşikleri periyodik tablonun II^B – VI^A grubu elementlerinin bileşiminden oluşur. Bu grupta yer alan bileşikler kullanılarak yarıiletken ince film elde edilebilir. Bu bileşikler kendi aralarında ikili (CdS, ZnS), üçlü (Cd_{1-x}Zn_xS, ve ZnS_xSe_{1-x}) ve dördü (Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}) bileşik oluşturabilir (Rüzgar, 2010; Chaku, vd., 2017). II – VI grubu bileşikleri dedektör, güneş pilleri ve fotovoltaik cihazlarda yaygın bir şekilde kullanılır (Ede vd., 2001; Isah, 2013). Ancak bu alandaki çalışmaların çoğu malzemelerin boyutlarıyla ilgilidir. Çünkü materyallerin boyutları değiştikçe elektronik özellikleri de değişiklik göstermektedir. Özellikle üçlü yarıiletken malzemeler parçacık boyutu, mol fraksiyonu gibi kontrol edilebilir özellikler sayesinde ayarlanabilir optik özellikleri ile son dönemin en çok çalışılan malzemeleri olmuştur (Kumar vd., 2015).

$\text{II}^{\text{B}} - \text{VI}^{\text{A}}$ grubunda yer alan ikili bileşiklerin bant aralıkları 1.8 – 4 eV arasında değişir (Yavuz, 2012). Sahip oldukları bu geniş bant aralığı ve elde edilmiş yöntemlerindeki hızlı gelişmeler optoelektronik aletlerin yapımında sıklıkla kullanılmalarını sağlamıştır. Örneğin, kadmiyum ve çinko bileşikleri, direkt bant aralığına ve yüksek emme katsayısına sahiptir. Bu özellikleri sayesinde fotovoltaik uygulamalarda kullanılabilirler (Chaku vd.,2017).

3.4.1.1. Kadmiyum Sülfür (CdS)

CdS yarıiletkeni $\text{II}^{\text{B}} - \text{VI}^{\text{A}}$ türü bileşigidir ve sarı – turuncu renge sahiptir. Uygun optik, elektrik ve morfolojik özellikleri nedeniyle CdS bileşiği başta güneş pillerinde pencere materyali olmak üzere dedektör, transistör, diyot gibi malzemelerde de kullanılır. (Baykul ve Balcioglu, 2000). Kadmiyum sülfür optik, fotoluminesans, ışığa duyarlılık ve fotokatalitik özellikleri nedeniyle ilgi çekmektedir. CdS ince film, oda sıcaklığında 2.42 eV'lik (0 K'de 2.58 eV) geniş bir direkt optik bant aralığı ve n tipi yarıiletken olması sebebiyle ile çeşitli optoelektronik cihazlarda birçok potansiyel uygulamaya sahiptir (Miandri, S. vd., 2015). Kübik ve hegzagonal yapıda bulunabilir. CdS nanopartikülleri farklı yöntemlerle elde edilebilmektedir. Kullanılan üretim tekniğine bağlı olarak filmlerin optik ve elektriksel özellikleri farklılık gösterir. Al Kuahimi (1998), CdS ince filmlerini vakumla buharlaştırma (VE), film baskısı (SP) ve kimyasal banyo biriktirme (CBD) yöntemleriyle üretmiştir. Filmler hegzagonal fazdadır. Elektrik öz direnci dört uç yöntemiyle ölçülmüş ve VE, SP ve CBD yöntemleri için sırasıyla 2.9×10^2 ohm.cm, 0.5×10^4 ohm.cm ve 1.0×10^8 ohm.cm olarak hesaplanmıştır. Yasak enerji aralıkları ise sırasıyla 2.2 eV, 2.2-2.3 eV ve 2.4 eV olarak bulunmuştur. Üç farklı yöntemle üretilen CdS filmlerinin tanecik boyutu ise 9.5 nm ile 15.6 nm arasında değerler almıştır. Bu çalışmada elektriksel öz direncin ve optik geçirgenliğin üretim tekniğine bağlı olduğu açıkça görülmektedir.

3.4.1.2. Çinko Sülfür (ZnS)

ZnS bileşiği de bir $II^B - VI^A$ yarıiletkenidir ve diğer yarıiletken bileşikleri gibi optoelektronik cihazlarda kullanılabilir. Tıpkı CdS' de olduğu gibi güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılırlar. Aynı zamanda ışık yayan diyotlarda, lazerlerde, fotovoltaiik hücreler ve sensörlerde de kullanılırlar (Baykul ve Türkmen, 2006; Ghezali, K. vd., 2017).

Kübik ve hegzagonal yapıda üretilen çinko sülfür, kübik yapıda 3.5 – 3.7 eV bant aralığına sahiptir. Hegzagonal yapıda ise bant aralığı 3,7 - 3,8 eV'dir. ZnS ince filmleri geniş bant aralığına sahip olduğundan ve kırılma indisi yüksek olduğundan dolayı reflektör ve dielektrik filtre olarak kullanılabilir (Rüzgar, 2010).

3.4.1.3. Kadmiyum Çinko Sülfür ($Cd_{1-x}Zn_xS$)

Kadmiyum çinko sülfür $II^B - VI^A$ grubu üçlü bileşiklerindedir. Burada x çinko konsantrasyonuna karşılık gelir ve bu değer değiştikçe malzemedeki Zn ve Cd oranları değişir. Her farklı x değeri için yeni bir malzeme üretilmiş olur. $Cd_{1-x}Zn_xS$ yarıiletken filmleri CdS ve ZnS bileşiklerinin arasında özelliklere sahiptir. Örneğin yasak enerji aralığı CdS (~ 2,4 eV) ile ZnS (~ 3,7 eV) arasındadır. Filmdeki çinko konsantrasyonunun artmasıyla bant aralığının arttığı görülmüştür (Baykul ve Orhan, 2010). Bu sayede, bant aralığı istenilen düzeyde ayarlanabilir ve ihtiyaca göre malzeme üretilir. Bu geniş kullanım alanı sayesinde $Cd_{1-x}Zn_xS$ bileşiği heteroeklem güneş pillerinde, foto dedektörlerde, opto-elektronik düzeneklerde kullanılabilir.

4. DENEYSEL TEKNİKLER

İnce filmler farklı üretim yöntemleri kullanılarak kaplama malzemesinin alt taban üzerine dizilmesi ile oluşur. Bu dizilim üç adımda gerçekleşir. İlk adımda çözelti içerisinde atom, molekül ya da iyon grupları oluşurken ikinci adımda oluşan bu gruplar alt taban üzerine hareket eder. Üçüncü adımda ise malzeme alt taban üzerine birikmiş olur.

Yarıiletken ince filmlerin üretimi için birçok farklı yöntem kullanılmaktadır ve bu yöntem seçimini etkileyen birçok faktör vardır. Seçilen yöntemin maliyeti, deney düzeneğinin kurulumu ve kullanılabilirliği ve üretilen yarıiletken malzemenin kalitesi yöntem seçimini etkileyen başlıca faktörlerdir. Kimyasal banyo biriktirme yöntemi uygulanabilirlik ve maliyet açısından diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır.

4.1. Kimyasal Banyo Biriktirme (KBB) Yöntemi

İlk olarak 1835 yılında gümüş filmlerin üretilmesiyle kullanılmaya başlanan kimyasal banyo biriktirme yöntemi, o günden bugüne ince film üretiminde kullanılmaktadır. Bu yöntem, uygun bir alt taban üzerinde çözeltilen bir bileşiğin kontrollü çökeltmesini içerir. Bu yöntemde, üretilecek film için gerekli olan iyonlar tuzların karıştırılmasıyla çözelti içerisinde oluşturulur. Alt tabanın çözeltiliye daldırılmasıyla film oluşumu sağlanır. Alt taban olarak camın yanı sıra ITO, titanyum, FTO, çelik gibi çeşitli malzemeler kullanılabilir. Bu yöntem ile homojen, düşük kristal kusurlu filmler, düşük maliyetli ve basit bir sistemle elde edilmiş olur. Değişen çökeltme süreleri ile filmlerin kalınlıkları arzu edilen düzeye getirilebilir. Kimyasal biriktirme yöntemi esasen iyon reaksiyonunun yavaşlatılması prensibine dayanır. Çünkü büyük parçacıkların çökmesinin engellenmesi, reaksiyonun yavaşlatılmasıyla mümkün olur (Metin, 2002). Çözelti içerisindeki metal, sülfür ya da hidroksil iyonları uygun kompleksleştirici maddeler sayesinde kontrol altına alınabilirse, kimyasal denge kurulur ve çökeltme gerçekleşir. Kontrollü homojen çökeltme elde edilebilmesi için kompleksleştirici madde kullanılır. Kompleksleştirici maddenin çözelti içerisinde ayrışması, metalik iyonların serbest

kalmasını yavaşlatır ve çözeltinin kendiliğinden çökmesini engeller. Bu şekilde oluşum hızı kontrol edilerek katı bileşiğin oluşumu sağlanır (Erken, 2015; Ouachtari,2011).

Kimyasal banyo biriktirme yöntemi reaksiyonların kontrol edilebildiği, malzeme kaybının minimum düzeyde tutulduğu ve süreç sonunda yüksek kalitede ince filmler elde edilebilen bir yöntemdir (Sanap ve Pawar, 2009). Bu yöntemde genellikle alkali çözeltiler kullanılır.

Kimyasal banyo biriktirme yöntemiyle elde edilen filmlerde kristaller genellikle çok küçüktür. Bu yöntemle nanokristal film üretiminin mümkün olması, kimyasal banyo biriktirme yöntemine olan ilgiyi artırmaktadır (Hodes, 2002).

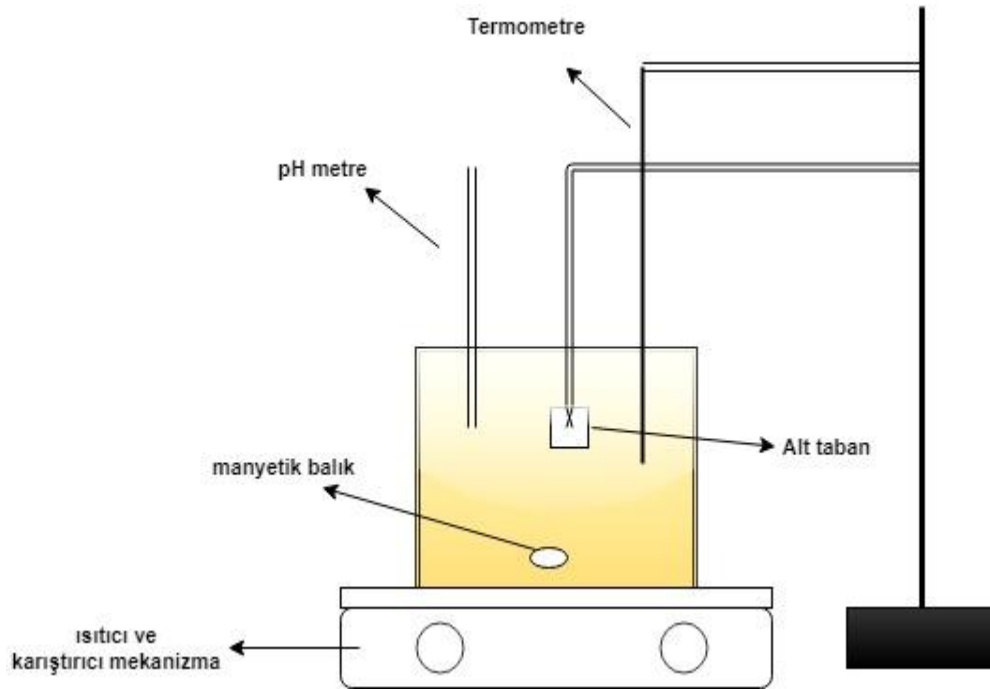
Yarıiletken ince film üretimi için kullanılabilecek çeşitli metodlar vardır. Ancak kimyasal banyo yöntemi bazı özellikleri sayesinde diğer metodlardan daha avantajlı konumdadır. Bu yöntemin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Kimyasal banyo biriktirme yöntemini diğer yöntemlerden ayıran birinci ve belki de en önemli özellik, düşük maliyetli ve basit bir sistem olmasıdır.
- Çökme süreleri, pH, derişim, sıcaklık gibi parametreleri basitçe değiştirerek, üretilecek filmi kontrol etmek mümkündür.
- Düşük sıcaklıklarda uygulanabilen kolay bir yöntemdir.
- Özellikle güneş pillerinde olmak üzere geniş alan kaplamalarına olanak sağlar.
- Aynı anda birden fazla numune hazırlamak mümkündür.
- Fotovoltaik uygulamalar için düzgün, iyi tutunan ve tekrarlanabilir ince filmler üretmek mümkündür.

Bunlara karşılık reaksiyon kinetiklerinin izahı karmaşık olabilir ancak yine de ince film üretiminde kimyasal banyo yönteminin tercih edilmesini engelleyecek bir durum değildir.

Şekil 4.1’de gösterildiği üzere deney düzeneği bir ısıtıcı, reaktantların homojen olarak dağılmasını sağlamak için bir manyetik karıştırıcı, sıcaklık kontrolü için

termometre, pH metre ve kaplama yapılacak çözeltiyi içeren bir beherden oluşur. Manyetik karıştırma çözeltideki iyon-iyon heterojen büyüme artırmak amacıyla kullanılır (Rami vd., 1999). Çözelti içerisindeki iyonlar, uygun kompleksleştirici ajan ile kimyasal dengeye ulaştırılabilirse kaplama gerçekleşir. Kompleksleştirici maddenin mukavemeti, yoğun çökelmeyi veya istenen filmin birikmesini önlemek için çok zayıf veya çok güçlü olmamalıdır. Bu tekniğin temel prensibi, ince filmin çökmesini etkileyecek şekilde kimyasal reaksiyonu kontrol etmektir. EDTA, TEA, NH_3 gibi kimyasallar başlıca kullanılan kompleksleştirici maddelerdir. Biriktirme öncesinde çözelti, içinde oluşabilecek çökelmeleri engellemek adına iyice karıştırılmalıdır. Alt taban üzerinde düzensiz çökelmeyi engellemek için ise alt tabanlar behere dik bir şekilde daldırılmalıdır. Tec-yam ve ekibi (2011) numune oryantasyonunu inceledikleri çalışmalarında numuneleri dikey, yatay ve 45° 'lik açıyla yerleştirmişler ve dikey olarak yerleştirilen numunelerde oluşan filmlerin daha düşük pürüzlülük, daha iyi kristal oryantasyonu ve yüksek optik homojenlik taşıdığını bildirmişlerdir. Daldırma işlemi de yapıldıktan sonra belli bir süre ve sıcaklık altında filmlerin çökmesi sağlanmaktadır.

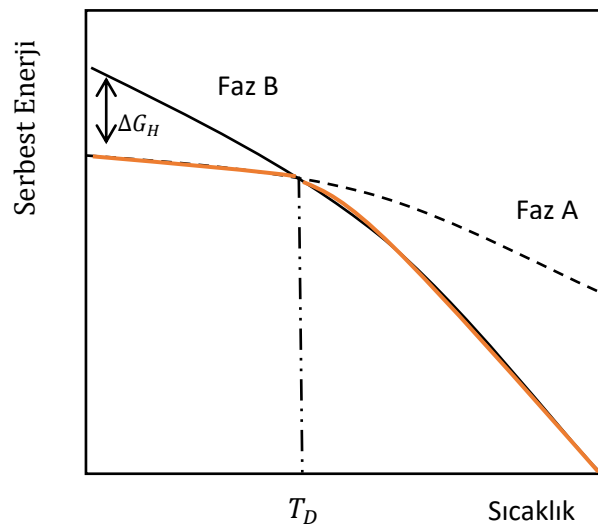


Şekil 4.1. Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemi şematis gösterimi

Reaksiyon sonucunda üretilen filmin kalitesini etkileyen bazı parametreler vardır. Kullanılan alt tabanın değişmesiyle filmin yapısal ve optik özellikleri, daldırma süresinin artmasıyla filmin kalınlığı ve bu kalınlık farkından dolayı geçirgenlik değerleri değişkenlik gösterir. Çözeltinin pH değeri, sıcaklık, çözücü konsantrasyonu, kurutma vb. gibi parametreler de filmin kalitesine doğrudan etki eder.

Kimyasal biriktirme yöntemi farklı alt tabanlar kullanmanın mümkün olduğu bir yöntemdir. Alt taban seçiminde seçenekler fazla olsa da dikkat edilmesi gereken bir nokta vardır. Üretim işleminde kullanılacak olan alt tabanın kaplama için kullanılacak maddelerle tepkimeye (çözünme, aşınma vb.) girmemesi gerekir (Demir, 2010).

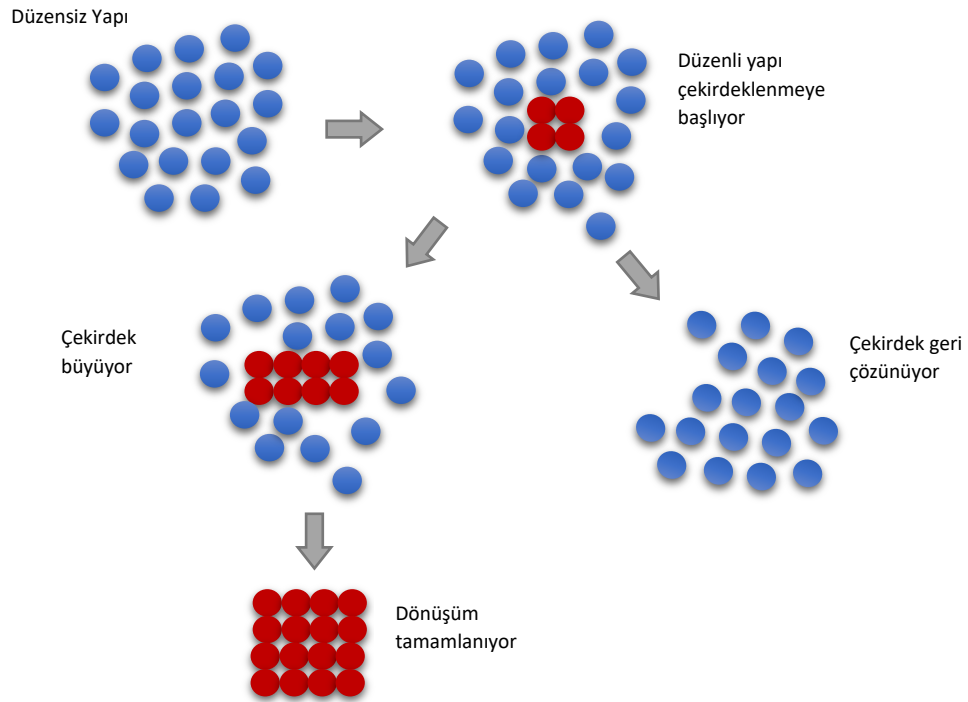
Bir sisteme ait bütün fiziksel özelliklerin değişmeden kaldığı bölgeler faz olarak ifade edilir. Faz elementin katı, sıvı, gaz hallerini ifade eder. Basınç ve sıcaklık gibi etmenlere bağlı olarak sistem içerisinde faz dönüşümleri gerçekleşebilir. Kristal yapının değişmesi, ayrışma, çökelme ve çözünme faz değişimine örnek gösterilebilir. Farklı sıcaklıklarda farklı fazların kararlı olması nedeniyle sistemde faz dönüşümleri gözlenir. Bu sayede sistem enerjisini ΔG_H (hacimsel serbest enerji değişimi) kadar azaltabilir. Şekil 4.2' de sıcaklığa bağlı olarak fazların sahip oldukları enerji değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Sıcaklığa bağlı olarak faz dönüşümü

Malzemeler sahip oldukları faz seçenekleri arasında en düşük enerjili faz düzeninde bulunmayı tercih ederler. Bu durumda sistem kararlı yapıdadır. Sıcaklık değeri denge dönüşüm sıcaklığından (T_D) düşük değerlerde daha düşük enerjiye sahip olduğu için A fazı daha kararlı iken, bu değerden daha yüksek sıcaklıklarda B fazı daha kararlı yapıdadır. Bütün sıcaklık değerlerinde her iki faz da bir seçenek olarak bulunmaya devam eder.

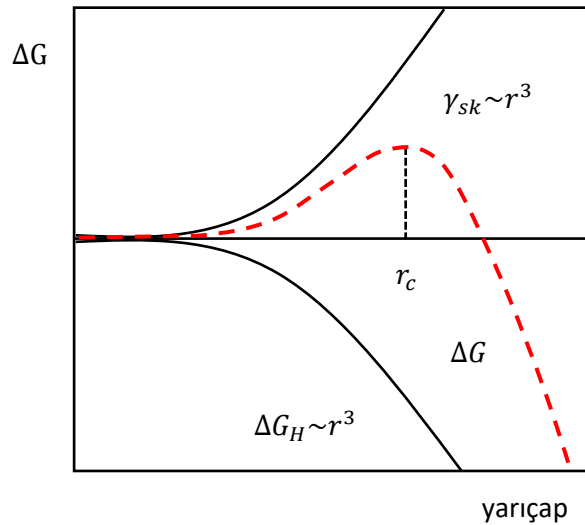
Faz dönüşümlerinde önce çekirdeklenme ardından büyüme gerçekleşir. Çekirdeklenme düzensiz yapı içerisinde birkaç atomun tesadüfen bir araya gelmesiyle başlar. Faz dönüşümü sonrasında açığa çıkan enerji, yüzey oluşumu için gereken enerjiyi karşılayabilecek düzeyde ise çekirdek büyür. Ancak bu enerji yüzey enerjisini karşılayamayacak kadar düşük ise, oluşan çekirdek tekrar sıvı içerisinde çözünür (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Sıvı-katı faz dönüşümü şematik gösterimi

Reaksiyon sırasında sıvı sıcaklığı katılma sıcaklığına düştüğünde çekirdekçik (embriyo) olarak adlandırılan küçük katı gruplar ortaya çıkmaya başlar. Oluşan katı gruplarının çekirdekçik olarak değerlendirilebilmesi için belli bir büyüklüğe sahip olmaları

gerekir. Faz dönüşümünün gerçekleşebilmesi için, yeni faz çekirdekleri belli bir kritik büyüklüğe erişmelidir. Bu yapılar kritik yarıçap (r_c) değerine geldiklerinde kararlı hale gelirler. Yani çekirdeklenme başlar (Alyaz, 2017). Oluşan ilk çekirdek kritik yarıçap değerinden büyükse, bu çekirdek büyümeye devam eder. Katı oluşumu için katı ile sıvı arasında bir arayüzey meydana gelmelidir. Arayüzey oluşturabilmek için sisteme enerji sağlanması gerekir. Bu enerji çekirdeklenmenin gerçekleşebilmesi için aşılması gereken enerji miktarıdır. Katı-sıvı arayüzeyinin enerji ihtiyacı ne kadar yüksekse çekirdeğin kararlı hale gelmesi o kadar güçleşir. Arayüzeyin enerji ihtiyacı çekirdek oluşumuyla açığa çıkan hacimsel enerji tarafından karşılanır. Çekirdekler çok küçük boyuttayken açığa çıkan enerji ara yüzey oluşturmak için yeterli değildir. Arayüzey oluşumu için gerekli olan enerji miktarının karşılanarak çekirdeğin kararlı hale gelebilmesi için çekirdek yarıçapının artması gerekir. Oluşan çekirdeklerin küresel olduğunu varsayarsak, çekirdek boyutu büyüdükçe birim hacime karşılık gelen yüzey alanı azalacağından, ihtiyaç duyulan enerji küçük çekirdeklere göre daha karşılanabilir düzeydedir.

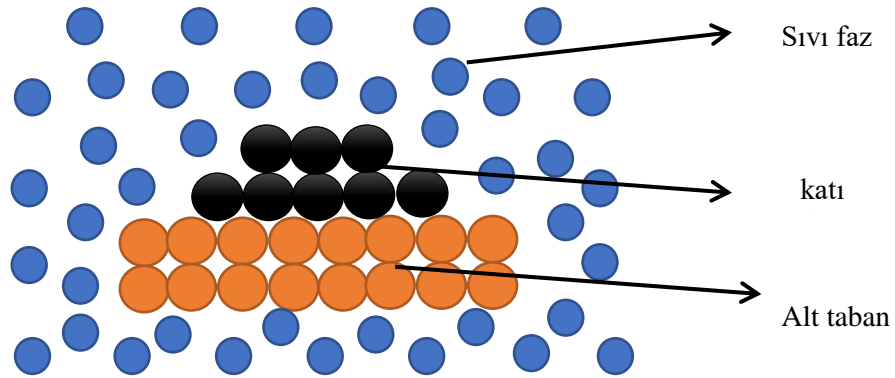


Şekil 4.4. Yarıçapa bağlı enerji değişimi

Şekil 4.4'te gösterilen arayüzey enerjisi (γ_{SK}), yüzey artışına bağlı bir değişken olup sisteme eklenecek enerjiyi temsil ettiği için pozitif bir değer almıştır. Sıvının katıya dönüşmesi sırasında açığa çıkan enerji olan hacimsel serbest enerji değişimi (ΔG_H) ise hacim artışına bağlı bir değişimdir ve dışarı verilen enerjiyi temsil ettiği için negatif değer almıştır. Şekildeki kesikli çizgi ile gösterilen eğri, arayüzey enerjisinin ve hacimsel serbest

enerjinin toplamıdır ve toplam serbest enerjinin yarıçapa bağlı olarak nasıl değiştiğini gösterir. Toplam enerji değişimi (ΔG), belli bir değere kadar artış gösterirken, tepe noktasından (r_c) sonra aşağıya düşmeye başlar. Bu enerjinin artı değerlere çıkması açığa çıkan enerjinin yüzeyin ihtiyacını karşılamakta yetersiz kaldığını, eksi değerlere inmesinin de hacim artışına bağlı olarak ortaya çıkan enerjinin yüzeyin ihtiyacı olan enerjiyi karşıladığını hatta bir kısmının da arttığını gösterir. Kritik yarıçap değerinden sonra çekirdeğe eklenen her atom, sistemin enerjisinde azalmaya yol açar. Katı-sıvı faz dönüşümünün gerçekleşebilmesi için sistem enerjisinde azalma meydana gelmelidir.

Kimyasal banyo biriktirme yöntemiyle büyütme esnasında homojen ya da heterojen çekirdeklenme meydana gelir. Yabancı bir yüzeyin bulunmadığı durumlarda ilk fazın hacmi içinde yeni bir çekirdeğin kararlı olarak oluşmasına homojen çekirdeklenme denir. Homojen çekirdeklenmede ilk basamak iyonlar ya da moleküller arasındaki çarpışmalardır. Birbirleriyle çarpışan türlerin bir araya gelmesiyle çekirdekler büyür. Çekirdeklenme yabancı bir yüzeyde gerçekleşirse heterojen çekirdeklenme ismini alır. Heterojen çekirdeklenmede iyonlar ya da moleküller reaksiyon çözeltisinden alt taban yüzeyine adsorbe olur ve büyüme gerçekleşir. Homojen çekirdeklenme, çözeltinin kütlesi içinde meydana gelen reaksiyonun bir sonucuyken, heterojen çekirdeklenme substratın yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun bir sonucudur. Homojen çekirdeklenmenin gerçekleşebilmesi için gereken arayüzey büyük olduğundan ihtiyaç duyulan enerji daha fazladır. Eğer çekirdeklenme farklı bir yüzeyde gerçekleşirse, oluşan arayüzey miktarı azalacağı için gereken enerji miktarı da azalacaktır.



Şekil 4.5. Katı-sıvı faz değişimi

Şekil 4.5' te gösterildiği gibi katı faz, üzerinde bulunduğu alt tabakanın kristal yapısını taklit ederek oluşur. Alt taban ile katı fazın kristal yapıları arasındaki fark, katı-sıvı arayüzeyindekine göre daha azdır. Yani katı faz-tabaka arayüzeyi oluşumu için ihtiyaç duyulan enerji daha azdır. Dolayısıyla heterojen çekirdeklenme daha kolay gerçekleşir.

Heterojen çekirdeklenme ile oluşan yapıların homojen çekirdeklenme ile oluşan yapılara oranla yüzeye daha iyi tutunduğu görülmektedir. Çünkü yüzey enerjisi daha düşük olduğundan, kararlı çekirdek oluşumu için gerekli olan enerji değişimi ve çekirdekçiklerin çekirdeklere dönüşebilmesi için gerekli olan kritik yarıçap değeri homojen çekirdeklenmeye göre daha azdır. Ayrıca kalınlık arttıkça tozumsu ve yüzey tutuculuğu daha az olan parçacıklar yüzey üzerinde birikmektedir.

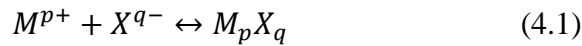
Kimyasal banyo biriktirme yönteminde büyüme homojen bir reaksiyon içerisinde kolloidlerin (sıvı içinde erimeyen parçacıklar) oluşumuyla sonuçlanabilir. Ya da heterojen bir reaksiyon içerisinde alt tabanlar üzerinde ince film olarak birikebilir. Alt taban yüzeyi üzerinde oluşan bu heterojen reaksiyon genellikle iyon-iyon mekanizması olarak adlandırılır. Oluşan filmler sert ve alt tabana iyi tutunmuş vaziyettedir. Solüsyon içerisindeki iyonlar aşırı doymuş hale gelirse, bileşen konsantrasyonundaki dalgalanma sonucu oluşan reaksiyon küme – küme mekanizması adını alır. Alt taban üzerine tam yapışmamış bir tabaka oluşumu ile sonuçlanır (Orhan, 2012).

4.1.1. İyon – İyon Mekanizması

Bu süreç serbest kalan iyonlar arasında gerçekleşen reaksiyonları içermesinden dolayı kimyasal banyo biriktirme yöntemindeki en basit mekanizma olarak kabul edilir. Bu sürecin gerçekleşebilmesi için kendiliğinden oluşan çökelmeleri engellemek gerekir. Bu denge durumu ise serbest iyon kontrolünü sağlayan bir kompleks ile sağlanabilir(Ezekoye vd., 2013). İyon - iyon birikiminde metal ve sülfür iyonları metal sülfür bileşiği oluşturmak üzere heterojen olarak reaksiyona girer. Bu süreç serbest iyon

konsantrasyonlarının düşük olduğu ve birikimin yavaş olduğu sürece çalışır (Tosun vd., 2012). Bu süreçte iyonlar film oluşturmak için reaksiyon yüzeyinde yoğunlaşır. Ard arda gelen iyonik reaksiyonlarla film oluşumu gerçekleşir. Şekil 4.6.a'da iyon-iyon mekanizması ile film oluşumu gösterilmektedir.

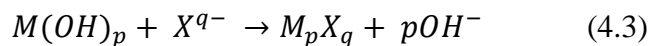
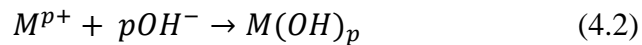
Genel reaksiyon denklemi;



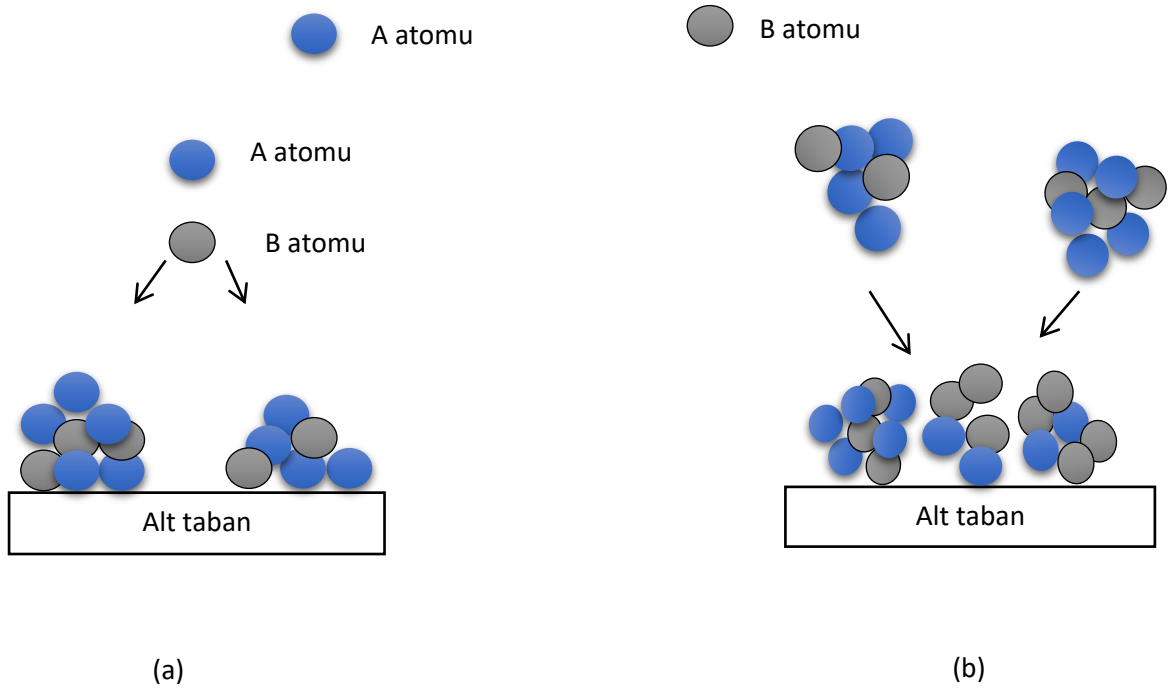
şeklinde tanımlanmış olsun. $[M^{p+}] [X^{q-}]$ iyon çarpımı, çözünürlük çarpımını (K_{SP}) geçtiği zaman M_pX_q katısı oluşabilir. Eğer iyon çarpımı çözünürlük çarpımını geçmezse, küçük çekirdekler kararlı yapıya ulaşmadan yeniden çözünür.

4.1.2. Küme- Küme Mekanizması

Bu süreçte çoğunlukla metal hidroksit oluşumu görülür. Bu, başlangıçta bir metal hidroksit çökeltisinin olduğu anlamına gelir. Şekil 4.6.b'de küme-küme mekanizması ile film oluşumu gösterilmektedir. Genel reaksiyon denklemi;



şeklinde dir. Bu durumda homojen reaksiyon sonucu çözeltide kolloidal parçacıklar oluşur. Bu parçacıklar ince tabakaları oluşturmak için substratın yüzeyinde emilir (Pawar vd., 2011).



Şekil 4.6. Kimyasal Banyo Biriktirme yöntemiyle alt tabanlar üzerine (a) iyon-iyon, (b) küme-küme mekanizmaları ile film oluşumu (Orhan,2012).

Yapılan çalışmalarda film büyümesinin hangi mekanizma tarafından kontrol edildiği çok açık değildir. İyon – iyon ya da küme- küme mekanizmalarından baskın olanı, serbest metal iyonlarının, kompleksleştirici ajana oranı, pH, metal iyonlarının konsantrasyonu vb. gibi faktörler tarafından belirlenir. Aksi belirtilmedikçe ya da başka bir mekanizmadan bahsedilmedikçe iyon-iyon mekanizmasının varlığı kabul edilir. Reaksiyon sonucunda gözle görülen çökeltiler varsa küme – küme mekanizmasından bahsedilebilir.

Eğer parçacıkların konsantrasyonu yüksekse, parçacıklar arasındaki çarpışma olasılıkları yüksek olur. Bu durumda kümelenme ya da birleşme meydana gelir. İki parçacık birbirine yaklaştığında aralarındaki çekim kuvveti onların bir arada durmalarını sağlayacaktır. Bu durum daha büyük parçacıklar oluşana kadar devam eder. Bu durumda oluşan büyük parçacıklar küme adını alır. Kümeler bazı durumlarda bireysel parçacıklarının özelliklerini sergileyebildiği gibi tamamen farklı da olabilir. Bir toplulukta, sıcaklık kristal atomlarının difüzyonuna izin verecek kadar yüksek olursa, parçacıkların küme oluşturdukları yerde yüzey difüzyonu gözlenebilir. Bu durum birleşme olarak

adlandırılır. Bu süreç iki ya da daha fazla parçacıktan daha büyük bir parçacık oluşana kadar devam eder.

Çekirdeklenme çok kısa zamanda meydana gelirse boyut dağılımı dar olacaktır. Reaksiyonun yavaş gerçekleştiği durumlarda çekirdeklenme ile büyüme birlikte gerçekleşir ve geniş boyut dağılımı gözlenir. Büyüme mekanizması kristal boyutuna yön verir. İyon-iyon mekanizması ile büyütülen filmlerin tane boyutları, küme – küme mekanizmasıyla büyütülene oranla daha büyük olur. Eğer büyüme, küme – küme mekanizması ile başlayıp iyon-iyon mekanizması ile devam ederse, bu kez orta büyüklükte tane boyutları elde edilir (Hodes,2002).

4.2. Kimyasal Banyo Biriktirme Sürecinde Etkili Olan Faktörler

Banyo Sıcaklığı: Film oluşum sıcaklığı değiştirilerek farklı optik, elektriksel ve yapısal özelliklere sahip filmler elde edilebilir. Bu yüzden banyo sıcaklığı önemli bir parametredir. Çünkü çözeltiliye uygulanan sıcaklık sayesinde iyonlar belli bir kinetik enerji kazanır. Bu sayede iyonların difüzyon hızı arttığından taban malzeme üzerine tutunmaları daha kolay olur. Banyo sıcaklığının olması gerekenden fazla olduğu durumlarda ise büyüme bir anda gerçekleşecek ve yüzeyde tortu birikimi görülecektir (Sakaoğlu, 2014). Kimyasal banyo biriktirme yönteminin önemli özelliklerden birisi de düşük sıcaklıklarda ince film oluşturulabilmesidir.

Banyo sıcaklığının istenilen sıcaklıkta tutabilmek için termokupl kullanılır. Bu sayede sıcaklık ± 5 hassasiyetle kontrol edilebilir. Banyo sıcaklığının gerekli sıcaklıkta tutulabilmesi yüksek kaliteli film üretimlerinde önemli bir rol oynar.

Alt taban: Kimyasal banyo biriktirme yöntemi ile bir çok farklı alt taban üzerinde ince film üretilebilir. Bu özellik bu yöntemin öne çıkan avantajlarından biridir. Ayrıca alt taban olarak kullanılacak olan malzemenin düzgün bir yüzeye sahip olmasına da gerek yoktur. Ancak alt tabanın kirli ya da kararsız olması durumunda film alt taban malzemesine tam olarak yapışamaz ve yüksek kalitede filmler elde edilemez. Dolayısıyla kimyasal banyo

yönteminde alt taban temizliği çok büyük önem arz eder. Ayrıca seçilmiş olan alt tabanın banyo çözeltisiyle reaksiyona girmemesi gerekmektedir.

Derişim Etkisi: Uygun film elde edilmesinde derişim önemli bir rol oynar. Kullanılan çözeltilerin derişimleri olması gerekenden düşük olursa istenilen film kalitesi elde edilemeyebilir. Bu durumda kristal yapılı film yerine amorf yapılı ince film elde edilmiş olur. Çözeltilerin derişimi arttıkça iyonların derişimi de artar. Bunun sonucunda da film büyümesi daha hızlı gerçekleşir ve daha kararlı yapılar oluşur. Artan çözelti derişimiyle tanecikler arası boşluklar azalır ve düşük öz direnç değerine sahip kaliteli filmler elde edilmiş olur. Çözelti derişiminin aşırı olması durumunda ise filmlerin aşırı büyümesinden dolayı yine kristal yapı yerine amorf yapıda filmler elde edilir.

pH Etkisi : Filmin büyüme oranı çözeltinin pH derecesiyle doğrudan ilişkilidir. Reaksiyon süresince pH değerinin kontrol altında tutulması önemlidir. Bunun için tampon çözeltilerden de yararlanılabilir. Reaksiyon banyosunun pH'ı arttığında, metal kompleksi genellikle serbest metal iyonlarının mevcudiyetini azaltarak daha kararlı hale gelir. Bu durumda film kalınlığının artmasına neden olan reaksiyon sayısı azalacaktır. pH'ın aşırı düşmesi film kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

Biriktirme Süresi: Genel olarak, kaliteli ince filmlerin büyümesi daha yavaş bir hızda ilerler. Biriktirme süresi film kalınlığını doğrudan etkiler. Biriktirme süresi arttıkça film kalınlığının artması beklenir. Bu da absorbans değerini etkiler.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

CdS filmleri kimyasal banyo yöntemiyle cam alt tabanlar üzerine büyütülmüştür. Kadmiyum kaynağı olarak $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (kadmiyum asetat dihidrat), sülfür kaynağı olarak $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (tiyoüre), kompleksleştirici ajan olarak NH_4OH (amonyak) (%25-%30) kullanılmıştır. Kompleksleştirici ajanın görevi metalik iyonun hidrolizini sınırlamak ve reaksiyona belli bir kararlılık kazandırmaktır (Hariech vd., 2018). $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (amonyum asetat) ise amonyak ile birlikte çözelti pH'nın stabilizasyonunu sağlar. Literatürde amonyum asetatın tampon olarak kullanıldığını belirten çok sayıda çalışma vardır. Ancak Konermann'a göre, amonyum ve asetat konjuge asit baz çifti olmadıklarından pH=7'de tampon görevi görmez. Amonyum asetat pH değerini 4.75 ∓ 1 ve 9.25 ∓ 1 aralığında stabilize eder. Dolayısıyla amonyum asetat tamponu yerine amonyum asetat çözeltisi ifadesi daha doğru olacaktır. Amonyum asetat çözeltisi, NH_4^+ deprotonasyonu ile NH_3 üretir ve amonyum pK_a (9.25) değeri etrafında bir nevi tampon görevi görür. Amonyum asetat çözeltisi bazik çözeltilerde tampon işlevi görür ancak çözelti pH'ı 9.25 seviyesine gelmeden etki etmez (Konermann, 2017).

Biriktirme süresi 30 dakikada sabit tutularak banyo sıcaklıkları 65 °C, 70 °C, 80 °C ve 85 °C olmak üzere 4 farklı film üretilmiştir. Üretilen filmlerin optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri incelenmiştir.

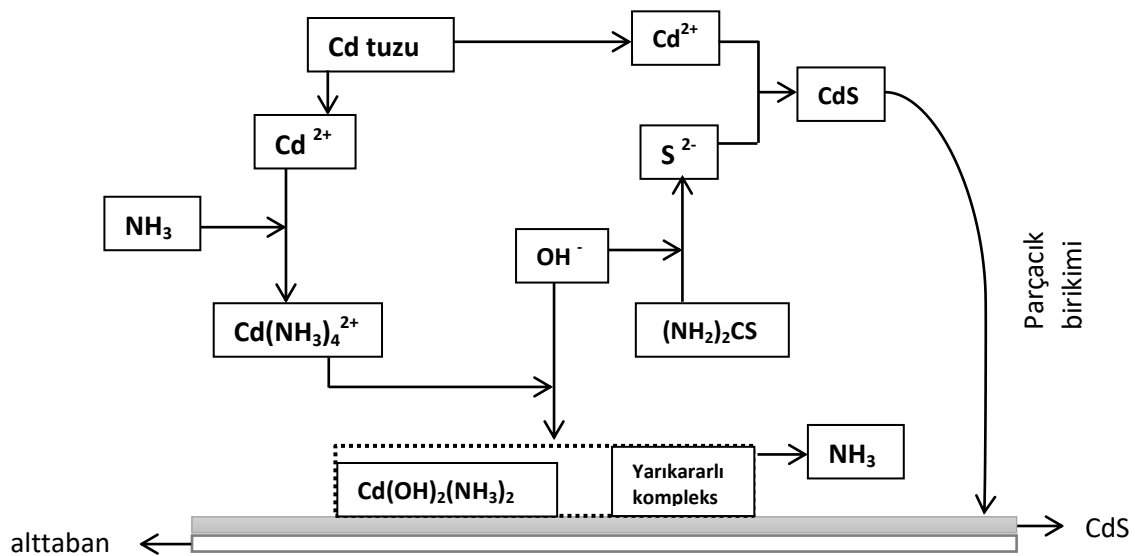
5.1. Alt Taban Temizliği

CdS filmlerin büyütülmesinde cam alt tabanlar kullanılmıştır. ISOLAB firması tarafından satılan 76 x 26 mm boyutlarındaki camlar, 1 x 1 cm boyutlarında kesilerek deneyler için hazır hale getirilmiştir. Kaliteli bir film oluşabilmesi ve filmin iyi yapılabilmesi için alt taban temizliği son derece önemlidir. Bu kapsamda cam alt tabanlar saf sudan geçirildikten sonra 5 dakika boyunca asetonun içerisinde bekletilmiştir. Temizlik prosedüründe aseton kullanılarak cam üzerinde bulunan organik katışıklar ve yağlı maddeler cam üzerinden uzaklaştırılmıştır (Akhandia vd.,2017). Daha sonra tekrar saf

sudan geçirilen cam alt tabanlar bu kez etanol içerisinde 5 dakika boyunca bekletilmiştir. Son olarak tekrar saf sudan geçirilip hava ortamında kurutulmaya bırakılmıştır.

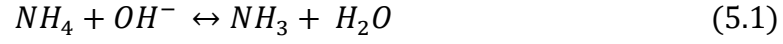
5.2. Deneilerin Yapılışı

0.02 M kadmiyum asetat dihidrat, 0.03 M amonyum asetat ve 0.04 M tiyoüre 100 ml distile su içerisinde sırayla eklenerek bir süre karıştırılmıştır. Daha sonra amonyak ile karışım pH 'ı oda sıcaklığında 10.5 yapılmıştır. Amonyak, yavaşça salınan Cd^{+2} iyonları ile S^{-2} iyonları arasında reaksiyon gerçekleştirerek kadmiyum kompleksi oluşumuna yardımcı olur. Numune tutucular sayesinde cam alt tabanlar reaksiyon çözeltisine daldırılmış ve çözelti ısıtılmaya başlanmıştır. Bütün filmlerde çözelti reaksiyon boyunca karıştırılmış, pH ve sıcaklık değerleri reaksiyon sonuna kadar takip edilmiştir. Biriktirme süresi 30 dakikada sabit tutularak banyo sıcaklığı 65-85 °C arasında değiştirilerek 4 farklı CdS filmi elde edilmiştir. Reaksiyon sonrasında filmler saf sudan geçirilerek temizlenmiş ve kapalı bir kaptaki kurutulmaya bırakılmıştır. Üretilen filmler sarı-turuncu renkli ve yüzeye iyi tutunmuş şekildedir. Şekil 5.1'de CdS ince filmlerinin homojen ve heterojen çekirdeklenme reaksiyonları sonucunda, cam alttabanlara tutunma sürecinin şematik gösterimi yer almaktadır. Elde edilen filmlerin UV-VIS Spektrofotometre, AFM, SEM ve XRD görüntüleri incelenerek karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

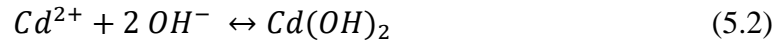


Şekil 5.1. CdS Film Oluşumu (Kostoglou vd.,2000)

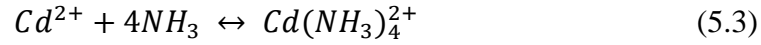
CdS ince filmleri tiyoürenin kadmiyum tuzu içeren alkali bir çözelti içerisinde ayrıştırılmasıyla oluşturulabilir. Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.



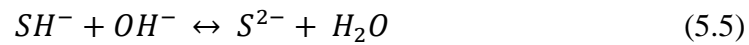
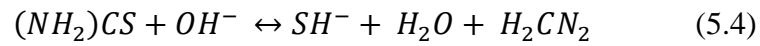
Amonyak tuzunun varlığı bu reaksiyonu hızlandırmıştır. Amonyak ve amonyum tuzunun etkisiyle reaksiyon bazik ortama ulaştığında (pH= 10,5) kadmiyum iyonları baz ile reaksiyona girer.



Eğer NH_3 konsantrasyonu yeteri kadar yüksek olursa Cd^{+2} iyonları ile bir araya gelerek kadmiyum tetraamin kompleks iyonlarını ($Cd(NH_3)_4^{2+}$) oluşturur.



Tiyoüre de aşağıdaki gibi reaksiyona girerek S^{2-} iyonlarının açığa çıkmasını sağlar.



Son aşamada Cd^{2+} ve S^{2-} iyonları bir araya gelerek CdS bileşimini oluşturur (Oladeji, 1997).



5.3. Optik Özellikler

Bir materyalin elektromanyetik dalgaya, özellikle de görünür ışığa maruz kaldığında verdiği yanıt o malzemenin optik özelliği olarak tanımlanır (Çelik, 2011). Bir materyal elektromanyetik dalga ile etkileşime girdiğinde birden fazla optik olay gerçekleşebilir. Materyal üzerine düşen ışık absorbe edilebilir, materyale çarpıp yansıtılabilir ya da materyalden geçebilir. Bu etkileşim biçimi materyal atomlarının doğasına ve ışığın frekansına bağlıdır.

Yarıiletken malzemenin bir elektronunun foton ile uyarılması sonucu, değerlik bandı ile iletim bandı arasında elektronik geçişler gözlemlenir. Bu geçişler sayesinde malzemenin optik karakteri hakkında bilgi edinilebilir.

5.3.1. Absorpsiyon

Elektromanyetik dalganın yarıiletken materyaldeki elektriksel yükler ile etkileşmesi sonucunda bir miktar enerji kaybı görülür ve bu durum absorpsiyon olarak tanımlanır (Pankove, 1971).

Absorpsiyon sürecinde, bir elektron materyalin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük enerji değerine sahip bir foton tarafından daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılır. Malzemelerin yaydığı ve soğurduğu dalga boyları karakteristik özellikler taşır.

Absorpsiyon spektrumunda gerçekleşen izinli geçişler sayesinde yarıiletkenin bant yapısı ve yasak enerji aralığı belirlenebilir (Demir, 2010). Kaynaktan materyal üzerine düşen ışık ile materyalden geçen ışık arasındaki ilişki Beer yasası ile tanımlanabilir.

$$I = I_0 e^{-\alpha n} \quad (5.7)$$

I ile ifade edilen materyali geçen ışın şiddetidir. I_0 materyale gelen ışın şiddetini, n materyal kalınlığını, α ise soğurma katsayısını gösterir. Ortamın bir birim uzunluğunda soğurulan şiddetin yüzdesi soğurma katsayısı olarak tanımlanır. Absorpsiyon (soğurma) katsayısı elektromanyetik dalganın dalga boyuna, materyalin yapısına ve enerji bant aralığına bağlı olarak değişiklik gösterir (Fox, 2001; Khallaf vd.,2008).

Yüzeylerde gerçekleşen yansımalar, yansıma katsayısı veya yansıtabilirlik ile ifade edilir. Yarıiletken materyale gönderilen fotonun enerjisi, elektronu bir üst enerji seviyesine uyarmak için yeterli değilse, foton materyal içerisinden geçer. Gelen fotonun bir kısmı herhangi bir etkileşim olmadan materyalden geçerken bir kısmı ise yansımaya uğramaktadır. Yansıma katsayısı yansıyan miktarın yüzeye gelen miktara oranıdır ve R ile gösterilir. Benzer şekilde materyalden geçen ışık şiddetinin, gelen ışık şiddetine oranı ise iletim katsayısı veya geçirgenlik katsayısı olarak tanımlanır ve T ile sembolize edilir. n kalınlığındaki soğurucu bir ortamın geçirgenlik katsayısını bulmak için ;

$$T = (1 - R_1) e^{-\alpha n} (1 - R_2) \quad (5.8)$$

bağıntısı kullanılabilir. R_1 ve R_2 ile gösterilen değerler ön ve arka yüzeylerin yansıma katsayılarıdır. Ön ve arka yüzeyin yansıma katsayıları eşit olursa denklem ;

$$T = (1 - R_1)^2 e^{-\alpha n} \quad (5.9)$$

halini alır. Bazen bir ortamdaki soğurma miktarı optik yoğunluk (absorbans) terimiyle ifade edilir. Optik yoğunluğu O.Y. ile gösterecek olursak ;

$$\text{O.Y.} = -\log(I / I_0) \quad (5.10)$$

eşitliği elde edilir.

Materyal üzerine düşürülen ışının şiddetini I_0 ile gösterelim. Işının malzemeyle etkileşmesi durumunda gerçekleşen yansıma(I_R) , soğurma (I_A) ve geçirgenlik (I_T) arasındaki ilişki;

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \quad (5.11)$$

olacaktır. Denklemin her iki tarafını da I_0 'a bölecek olursak, yansıma (I_R / I_0), soğurma (I_A / I_0) , geçirgenlik (I_T / I_0) arasındaki bağıntı

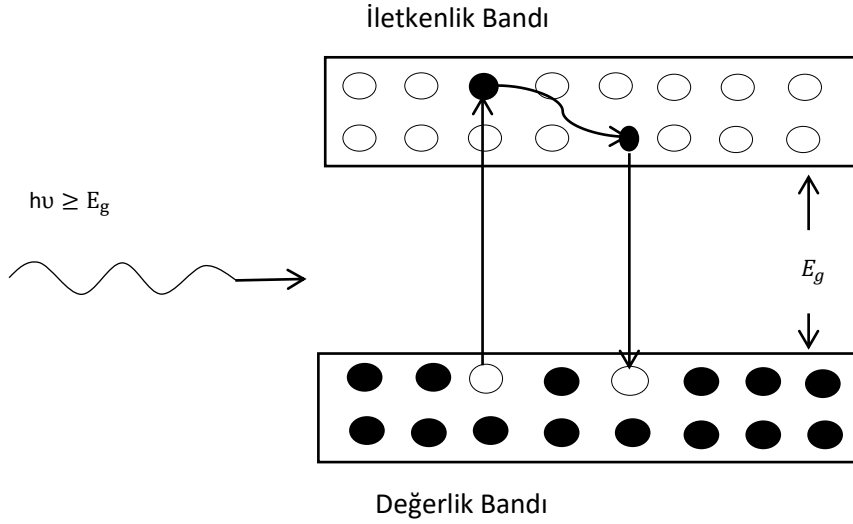
$$R + A + T = 1 \quad (5.12)$$

şeklinde elde edilir (Callister ve Rethwisch, 2013).

5.3.2. Temel Absorpsiyon

Materyale gönderilen fotonun değerlik bandındaki bir elektron tarafından soğurularak iletim bandına geçirilmesi olayı temel absorpsiyon olarak tanımlanır. Değerlik bandında elektron sayısı ve iletkenlik bandında boş seviye sayısı ne kadar çoksa,

elektronun foton soğurma ihtimali o kadar artar. Temel absorpsiyon sayesinde yarıiletkenin enerji aralığı belirlenebilir (Omar, 1975).



Şekil 5.2. Değerlik bandındaki elektronun foton tarafından uyarılması

Şekil 5.2’de değerlik bandındaki elektronun bir foton tarafından uyarılması gösterilmektedir. Uyarılan elektron iletkenlik bandında termal dengeye gelene kadar enerji kaybeder, iletkenlik bandının tabanına yerleşir ve burada E_g değeri kadar enerji yayınlıyarak değerlik bandına geçer. Bantlar arası geçişte enerjinin korunumu yasasına göre;

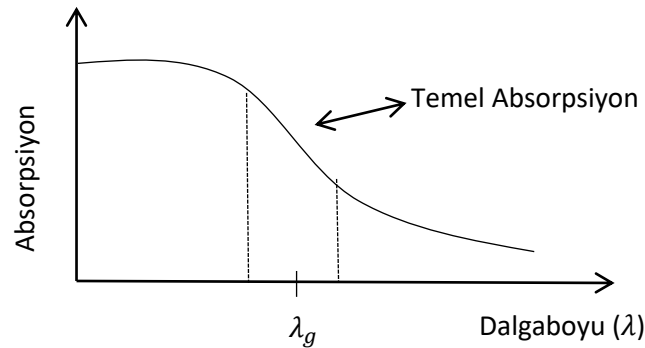
$$E_s = E_i + h\nu \quad (5.13)$$

eşitliğinin sağlanması gerekir. E_s iletkenlik bandının enerjisini, E_i değerlik bandının enerjisini, $h\nu$ ise fotonun enerjisini temsil eder. $E_s - E_i$ ‘nin minimum değeri E_g ’ dir. Bantlar arası geçişin sağlanabilmesi için, yarıiletken üzerine düşen fotonun enerjisinin

yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük olması ($h\nu \geq E_g$) gerekir. Foton frekansı ν yerine c/λ yazılırsa;

$$hc / E_g \geq \lambda \quad (5.14)$$

ifadesi bulunur. λ ile gösterilen fotonun dalga boyudur ve λ_g olarak ifade edilir. Şekil 5.3'te görüldüğü üzere λ_g dalga boyuna yakın değerlerde absorpsiyon değerlerinde hızlı bir artış gözlemlenir. Yarıiletken malzeme λ_g değerinden küçük değerlerde kuvvetli soğurucu, λ_g değerinden büyük değerlerde ise iyi bir geçirgen gibi davranır. Bu iki bölgenin birbirinden ayrıldığı sınır 'temel absorpsiyon sınırı' olarak isimlendirilir. Temel absorpsiyon sınırı bir materyal için karakteristik özellik taşır. Materyalin absorpsiyonu ışığın dalgaboyuna bağlı olarak ölçülebilirse absorpsiyon sınırı belirlenir (Demir, 2010).



Şekil 5.3. Yarıiletkenlerde Temel Absorpsiyon Spektrumu

Elektron foton ile uyarıldığında soğurmanın keskin bir artış gösterdiği bölge temel soğurma bölgesidir. Katılarda bantlar arası geçişler direkt ve direkt olmayan olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşir (Fox, 2001).

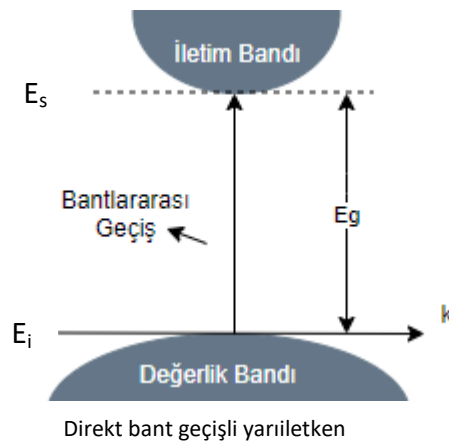
5.3.2.1. Direkt (Doğrudan) Bant Geçişi

Bir yarıiletkenin değerlik bandının maksimum enerjisiyle, iletkenlik bandının minimum enerjisi aynı momentum uzayında (Brillouin bölgesi) meydana geliyorsa direkt bant aralığı olarak adlandırılır. Fotonun malzeme tarafından soğurulması esnasında elektron – delik çifti oluşur. Soğurma katsayısı ile gelen fotonun enerjisi arasında ;

$$\alpha h\nu = A^*(h\nu - E_g)^m \quad (5.15)$$

eşitliği yazılabilir. A^* etkin kütleyle ilişkili bir sabit, $h\nu$ gelen fotonun enerjisi, E_g yasak enerji aralığıdır. m değeri izin verilen direkt geçişler için $1/2$, yasak direkt geçişler için $3/2$ alınır (Baykul ve Orhan, 2010). Bu eşitlik kullanılarak soğurma katsayısı α hesaplanabilir.

Direkt bant geçişi sürecinde elektron-foton sisteminin toplam enerjisi ve momentumu korunur. Şekil 5.4'te doğrudan bant geçişi gösterilmektedir (Omar, 2005).



Şekil 5.4. Direkt bant geçişli yarıiletkenin bantlar arası geçişi (Omar, 2005)

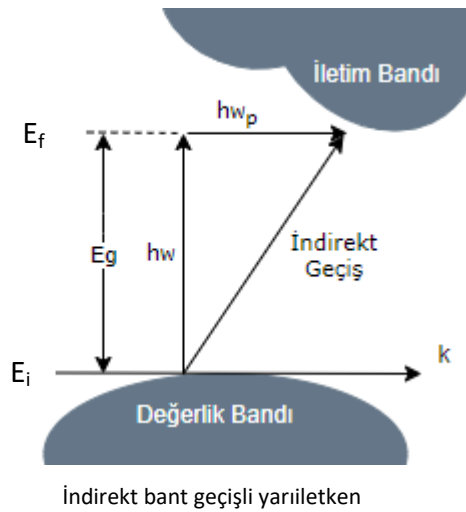
5.3.2.2. İndirekt (Dolaylı) Bant Geçişi

Bir yarıiletkende değerlik bandının maksimum enerjisi ile iletkenlik bandının minimum enerjisi aynı momentum uzayında değil ise bu tür geçişler indirekt bant geçişi olarak adlandırılır. Bu süreç foton ve fononla gerçekleşir (Kittel, 1996). İndirekt geçişlerde enerji korunur fakat momentum (elektronun kristal içindeki momentumu) korunmaz. Momentumun da korunması için fononun emisyonu ya da absorpsiyonu gereklidir. Bu durumda aşağıdaki gibi bir eşitlik yazılabilir ;

$$h\nu_{em/abs} = E_s - E_i \pm E_p \quad (5.16)$$

E_s son durum enerjisini, E_i ilk durum enerjisini, E_p ise fononun enerjisini temsil eder. Fononun emisyonu durumunda (+), fononun absorpsiyon durumunda ise (-) kullanılır. Şekil 5.5'te indirekt bant geçişi gösterilmektedir (Omar, 2005).

Direkt geçişlerde absorpsiyon sabiti α , $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ arasında değerler alabilirken, bu değer indirekt geçişlerde $10 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Deneysel olarak direkt-indirekt geçişler arasındaki fark absorpsiyon sabitinin aldığı değerlerle belirlenebilir (Öncel, 2014).



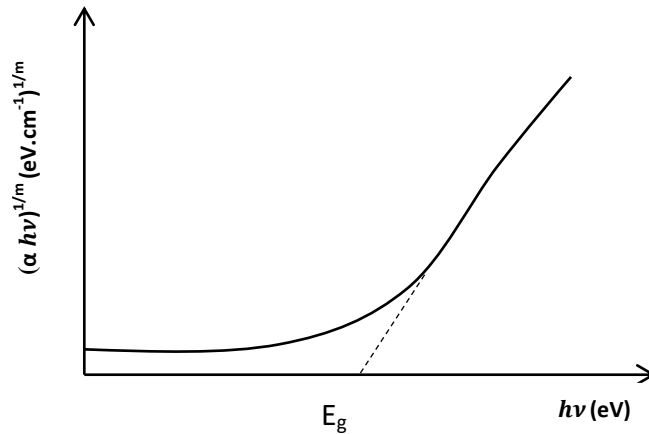
Şekil 5.5. İndirekt bant geçişli yarıiletkenin bantlar arası geçişi (Omar, 2005)

5.3.3. Yasak Enerji Aralığının Optik Metotla Belirlenmesi

Bir yarıiletkenin ait enerji-bant yapısı, o yarıiletkenin nerede kullanılacağına dair karakteristik optik özellikleri hakkında bilgi verir. Bant boşluğu materyalin kristallik derecesi ve stokiometrisine de bağlıdır. İnce filmlerin bant aralığı belirlenirken UV-VIS spektrofotometre ile elde edilen absorpsiyon spektrumundan yararlanılır. Absorpsiyon spektrumundan elde edilen veriler Tauc metodunda kullanılır.

5.3.3.1. Tauc Metodu

Tauc eşitliği genel olarak bir filmin bant aralığı enerjisini hesaplamak için kullanılır. Bu denklem geçiş ihtimalinin absorpsiyon bandının yakınında sabit olduğu varsayılarak türetilmiştir. Denklem 5.15' te verilen eşitliğe göre m değeri bant yapısına göre uygun değeri aldıktan sonra, $(\alpha hv)^{1/m} \sim hv$ grafiği çizilir. Grafikte lineer kısmın doğrultusunun, hv eksenini $(\alpha hv)^{1/m} = 0$ ' da kestiği nokta o materyale ait bant aralığı değerini verir. Şekil 5.6'da örnek bir yasak enerji aralığı grafiği gösterilmektedir.



Şekil 5.6. Yasak enerji aralığının belirlenmesi, $(\alpha hv)^{1/m} \sim hv$ grafiği

Çizelge 5.1. Bant özelliğine göre m değerinin değişimi (Yücel ve Şahin, 2016)

m Değeri	Direkt (Doğrudan) Bant Geçişi	İndirekt (Dolaylı) Bant Geçişi
İzinli Bant	1/2	2
Yasak Bant	3/2	3

Denklem 5.15'te verilen eşitlikte, m değeri materyalin bant tipinin izinli/yasaklı ya da direkt/indirekt olması durumuna göre farklı değerler alır (Demir, 2010; Pankove, 1971).

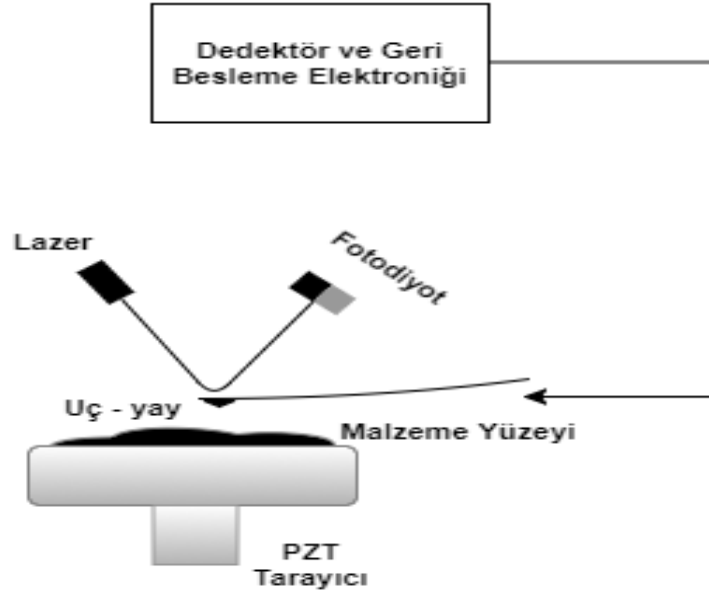
Absorpsiyon katsayısı ile foton enerjisi arasındaki ilişkiyi açıklayan denkleme göre m değeri bant tipi hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar.

5.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM)

1981 yılında geliştirilen taramalı tünelleme mikroskobu (TTM) yüzey bilimi için devrim niteliğindedir. TTM ile numunenin gerçek zaman ve gerçek uzayda atomik ölçeklerde görüntüsü alınabilir. Heinrich Röhrer ve Gerd Binnig bu buluşları sayesinde 1986 yılında Nobel Fizik ödülünü kazanmışlardır.

Taramalı tünelleme mikroskobu, ölçümlerinde numune ile uç arasındaki etkileşim kuvvetlerini ihmal edecek şekilde dizayn edilmiştir. Tünelleme sırasında uç üzerine uygulanan kuvvetler Binnig ve ekibinin dikkatini çekmiş ve çalışmalar sonucu atomik kuvvet mikroskobu (AKM) adı verilen yeni bir görüntüleme tekniği doğmuştur. Ekip, 1986 yılında altın folyoya tutturulmuş elmas uç ile seramik numune arasındaki kuvvetleri ölçmeyi başarmıştır (Karcı, 2015). Uç ile numune arasındaki etkileşimlere göre farklı AKM modları bulunmaktadır. Bunlar; iğnenin yüzeye temas ettirilerek uygulandığı temas modu (contact mode), iğnenin yüzeye temas etmediği temassız mod (non-contact mode) ve iğnenin yüzeye vurularak uygulandığı vurma modudur(tapping mode). Temas modunda tipin son atomuyla numune yüzeyindeki ilk atom arasında elektrostatik bir etkileşim oluşur. Tip yüzeydeki topografik farktan etkilenebilir. Daha çok biyolojik malzemelerde

kullanılır. Temassız modda, tip numune üzerinde gezinir. Yüzeyi süpürerek ölçüm alır. Vurma modunda ise tip ile yüzey aralıklı olarak etkileşir. Bu modda uç ile yüzey arasındaki yatay sürtünme çok küçüktür. Bu sayede ucun zarar görmesi engellenmiş olur.

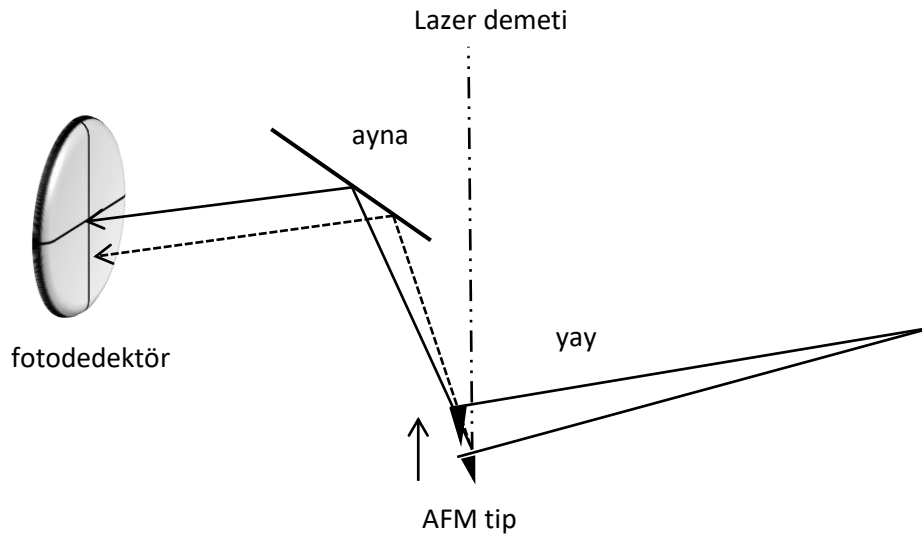


Şekil 5.7. Atomik Kuvvet Mikroskobunun şematik gösterimi (Şişman, 2006)

Yüzey pürüzlülüğü, yüzey dokusunun bir ölçüsüdür. İdeal bir yüzey düz ve pürüzsüz kabul edilir. Ancak böyle ideal bir yüzey yapısı bulunmamaktadır. Tüm katı yüzeylerin değişik boyutlarda yüzey pürüzlülüğü bulunur. Yüzey deformasyonu, malzemenin tanecik büyüklüğü, anizotropi gibi nedenler yüzey pürüzlülüğüne yol açar (Dautzenberg ve Kals,1985). Malzemelerin sahip oldukları yüzey pürüzlülükleri üretim sonrası gerçekleştirilecek tavlama gibi işlemler sonucu değiştirilebilir (Krishnakumar vd., 1987). Genellikle silisyum dioksit malzemedan üretilmiş bir denge çubuğuna bağlı, kuvvete karşı duyarlı silisyum, silisyum oksit ya da silikon nitrürden üretilen sivri bir ucun (tip), numune üzerinde hareket etmesiyle yüzey taranır ve yüzey pürüzlülüğü, atom veya molekül boyutu ve tanecikler arası mesafe hakkında bilgi edinilir. AKM sayesinde tip ile numune arasındaki elektrostatik, Van der Waals, manyetik ve sürtünme gibi farklı kuvvetler ölçülebilir. Atomik kuvvet mikroskobunda analiz yöntemi etkileşim kuvvetlerine bağlı olduğundan cam, ince film, metal, yarıiletken, seramik, kompozit gibi hemen her

malzemenin yüzey analizi yapılabilir (Yapan, 2014). Taramalı tünelleme mikroskobu sadece iletken numunelerden görüntü alabilirken AKM'de numunelerin iletken olması gerekmez. Vakum ortamında çalışabilmesi, özel örnek hazırlanmasının gerekmemesi atomik kuvvet mikroskobunun en büyük avantajlarıdır. AKM sisteminin şematik gösterimi Şekil 5.7'de yer almaktadır.

AKM kullanılarak yapılan ölçümlerin hassasiyeti yay ve tipin fiziksel özelliklerine bağlıdır. Yay sabitinin değeri 0.01 – 10 nN/nm aralığındadır. Yüzeyi tarayan sivri ucun uzunluğu 1–2 μm iken yarıçapı ise 100 Å'dan daha küçüktür. Malzeme yüzeyin taranabilmesi için x-y yönünde hareket edebilen ve uç-yüzey arasındaki mesafeyi ayarlayarak sabit bir kuvvet sağlayabilmek için z yönünde hareket edebilen bir piezoelektrik tip üzerine yerleştirilir. Malzeme yüzeyinin taranması esnasında uç ile malzeme yüzeyi arasındaki kuvvetler Hooke yasasına göre yayda saptmalara neden olur. Yay üzerinden yansıyan lazer ışınları bir foto diyot yardımıyla belirlenir ve yazılım sayesinde işlenerek yüzeyin nanometre mertebesindeki görüntüleri iki ya da üç boyutlu olarak elde edilir (Alyaz, 2017). AKM görüntüsünün elde edilış şekli Şekil 5.8'de verilmiştir.

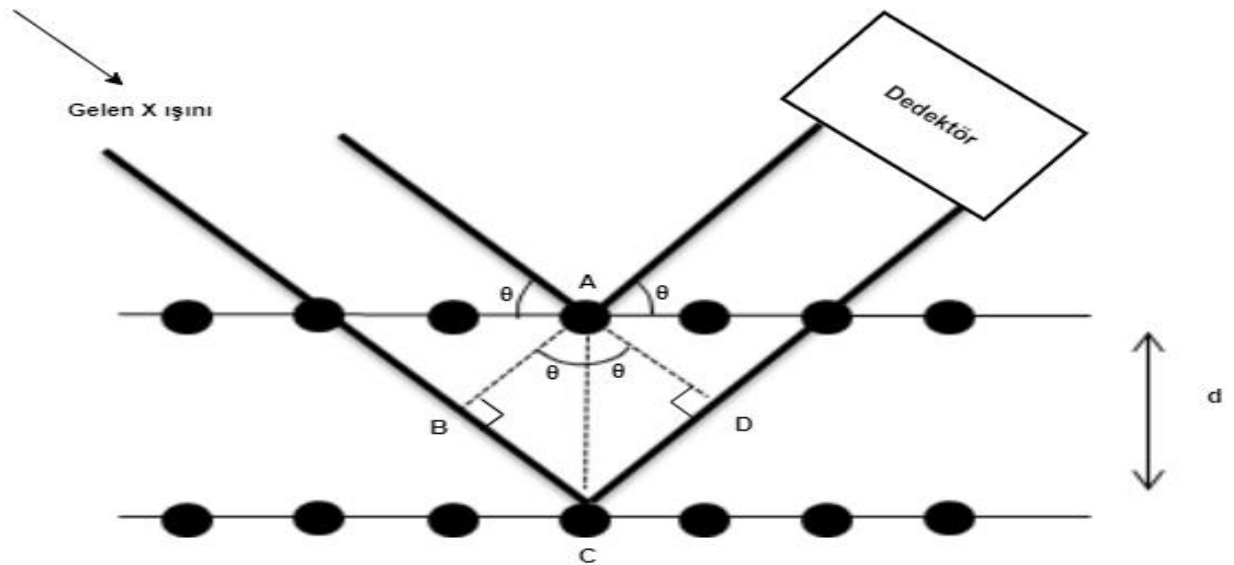


Şekil 5.8. Lazer demetinin fotodedektör tarafından algılanması (Atsushi, 2008)

5.5. XRD (X – Işını Kırınımı Yöntemi)

Materyali oluşturan atomların ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belli bir geometrik düzende bir araya gelmesiyle kristal yapılar oluşur. Doğadaki materyallerin bir çoğu periyodik ve düzenli yapıdadır. Bu materyallerin atomları arasındaki mesafe $1 - 2 \text{ \AA}$ kadardır (Şahin, 2006). Görünür ışığın dalga boyu (6000 \AA) bu mesafelerden oldukça büyüktür. Dolayısıyla materyalin kristal yapısı hakkında bilgi elde etmek için görünür ışık yerine daha küçük dalga boyuna ($\sim 0.5-2.5 \text{ \AA}$) sahip olan x ışınları kullanılır (Kittel, 1996).

Kristal ile etkileşen dalgaların oluşturduğu kırınım desenleri incelendiğinde atomların geometrik düzeni ve aralarındaki mesafeler hakkında bilgi edinilebilir. Ölçüm sonrası elde edilen kırınım desenlerinin karşılaştırılmasında JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kartları referans alınır. Bu veriler artık ICDD (International Centre of Diffraction Data) olarak bilinmektedir. Bu kartlarda d düzlem mesafeleri, malzemenin hangi yöntemle elde edildiği, kafes parametreleri, kimyasal formülü ve materyale ait bazı fiziksel özellikler belirtilir.



Şekil 5.9. x-ışını kırınımının oluşumu (Şişman, 2006)

X ışını kırınımı kabaca, kristale gönderilen x ışınlarının atom düzlemlerine çarparak yansınması olarak tanımlanabilir. Fakat bu yansıma ışığın ayna düzleminde yansınmasından

çok farklıdır. X ışınları atom düzlemine herhangi bir açıyla çarparsa, yansıyan ışınların aldıkları yollar farklı olacağından aralarında bir faz farkı oluşur ve kırınım gözlenmez. Faz farkı oluşumunu engellemek için x ışınlarının kristal düzlemine Bragg açısı olarak bilinen belli bir açıyla gelmesi gerekir (Şişman, 2006). Bu durumda yansıyan ışınlar aynı faza sahip olur ve bir kırınım deseni oluşturur (Şekil 5.9).

$$\text{Yol Farkı} = \overline{BC} + \overline{CD} = d \sin \theta + d \sin \theta \text{ ile hesaplanır.}$$

Buradan Bragg yasası;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5.17)$$

olarak bulunur. Denklemden de anlaşılacağı üzere yol farkı dalga boyunun tam katı olmalıdır. Bu eşitlikte θ açısı, gelen ışınla atom düzlemlerinin yaptığı açığı, d atom düzlemleri arasındaki uzaklığı, n yansıma mertebesini, λ ise x-ışınının dalga boyunu gösterir.

Üretilen kristal yapı polikristal formunda ise ‘toz kristal‘ metodu ile inceleme yapılabilir. Polikristal yapıda bulunan materyallerde kristal birim hücreleri yapı içine rastgele dağıldığından toz haline getirilmiş numune gibidir. Dolayısıyla inceleme esnasında materyalin toz haline getirilmesine gerek kalmaz. Toz kırınım desenleri malzemenin karakteristik özelliklerini verir ve malzeme yapısı için belirleyicidir.

Bu analizin sağladığı bazı avantajlar vardır. Analiz sonucunda kristal içerisinde atomların nasıl bir araya geldiği, düzlemler arası uzaklık, kristalleşme seviyesi, yansıma açısı, tane boyutu ve simetrisi gibi özellikler hakkında bilgi alınabilir.

Kırınım desenlerindeki pik şiddetleri ve pik genişlikleri filmlerin hangi seviyede kristalleştikleri hakkında bilgi verir. Piklerin dar ve keskin oluşu iyi bir kristalleşmenin olduğunu gösterir. (Metin vd., 2010).

Piklerin dar ve keskin olması dışında yarı pik genişliğinden yararlanılarak da kristalleşme hakkında bilgiye ulaşılabilir. Denklem 5.18'de verilen Debye – Scherrer bağıntısı ile ortalama tanecik boyutu (D) bulunabilir:

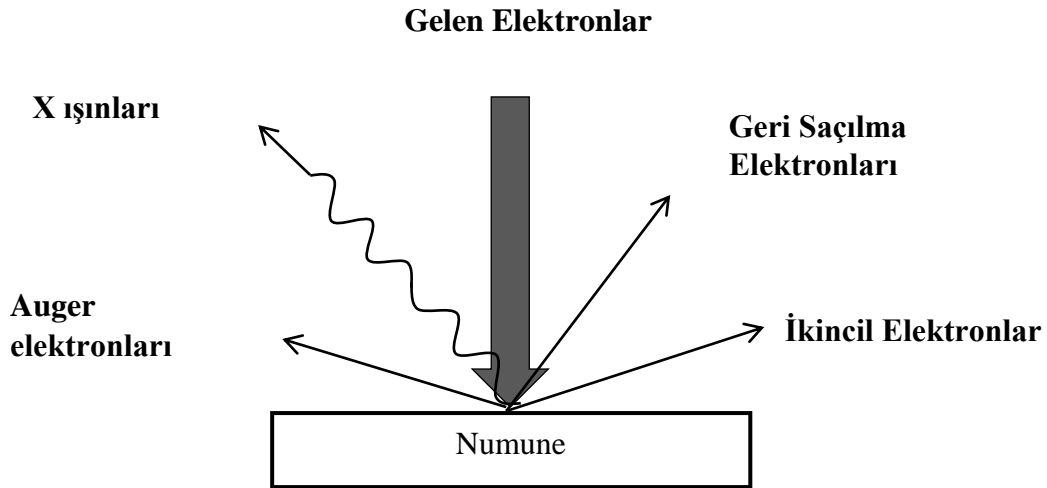
$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.18)$$

Burada λ ; x-ışınının dalga boyu, β ; ilgilenilen yapıya ait XRD pikinin yarı yüksekliğinin tam açısal genişliğinin radyan cinsinden değerini, θ ; ilgilenilen pikin Bragg yansıma açısını ve D ; taneciklerin ortalama çapını vermektedir(Ramaiah vd.,1998). Elde edilen kırınım desenlerinde piklerin dar ya da geniş olması ortalama tanecik boyutu ile ilişkilidir. Yarı pik genişliğinden faydalanılarak ortalama tanecik boyutunu hesaplanabilir. Tane büyüklüğü ve yönelimi materyalin optik, elektrik ve yapısal özelliklerine etki eder. Yücel ve Şahin, 2016 yılında yaptıkları çalışmada CdS ince filmlerini kimyasal banyo biriktirme yöntemiyle elde etmişlerdir. Farklı pH değerlerinde üretilen filmler kübik yapıdadır. Debye-Scherer formülü kullanılarak hesaplanan kristal boyutları 21,22 ve 23 nm iken, bant aralıkları sırasıyla 2.43 eV, 2.42eV ve 2.41eV olarak hesaplanmıştır.

5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu(Scanning Electron Microscope-SEM)

Katı yüzeylerin fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için yüzey karakterizasyon teknikleri kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında yüksek ayırıcılığa sahip olmalarından dolayı, Taramalı Elektron Mikroskobu, Taramalı Tünelleme Mikroskobu ve Atomik Kuvvet Mikroskobu son dönemlerde sıklıkla kullanılmaktadır.

Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM), elektronlar vasıtasıyla numune yüzeyinin üç boyutlu ve yüksek çözünürlüklü görüntülerini almaya yarayan bir sistemdir. Optik mikroskoplardan farklı olarak, fotonlar yerine yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar kullanılır. Elektron dalga boyu, foton dalga boyuna kıyasla daha küçük olduğundan SEM optik mikroskoplara göre daha yüksek büyütme gücüne sahiptir. SEM ile görüntü elde edilebilmesi için, malzemenin az da olsa iletken olması, iletken değilse de yüzeyin (püskürtme yoluyla) metalik ince film ile kaplanması gerekmektedir. Kaplamadan sonra, numune yüzeyinde oluşabilecek yük fazlalığı ihtimaline karşılık numune yüzeyi topraklanmalıdır. SEM tekniğinin daha iyi anlaşılabilmesi için elektron yüzey etkileşimleri sırasında ortaya çıkan fiziksel olayların incelenmesi gereklidir. Şekil 5.10'da bu etkileşimler anlatılmaktadır.



Şekil 5.10. Elektron demeti ve malzeme etkileşimi

1-40 keV arasında enerjilerde elektron üretebilen enerji tabancalarından çıkan elektronlar, yüksek gerilimli anot plakaları ile hızlandırılarak numune yüzeyine çarptırılır. Elektronların numune yüzeyindeki atomlarla etkileşmesi (elastik, elastik olmayan çarpışmalar) sonucunda yüzey topografisi ve kompozisyon bilgilerini içeren sinyaller üretilir.

Bu etkileşimlerden ilki, elektron demetinin yüzey atomlarıyla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışmalardır ve bunlar ikincil elektronlar olarak bilinir. Örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm derinliğinden gelen ve en fazla 50 keV enerjiye sahip olan bu elektronlar bir tüp yardımıyla toplanıp yüzey görüntüsü elde edilir.

Numune yüzeyi ile elektronlar arasındaki etkileşimlerle ortaya çıkan diğer elektron grubu geri saçılma (back scattered) elektronlarıdır. Bu elektronlar yüzeyin yaklaşık 300 nm derininden gelen, yüzeye farklı açılar yaparak saçılan yüksek enerjili elektronlardır. Bu elektronların algılandığı dedektörler, elektronlar tarafından indüklenen akım şiddetine göre değerler oluşturur ve bu sayede numunenin kompozisyonu hakkında bilgi edinilir. Atom numarası küçük olan elementler az sayıda elektron yansıtır ve daha düşük parlaklık elde edilir. Atom numarası büyüdükçe parlaklık artacaktır. Böylece SEM görüntüsünde bir kontrast elde edilir.

Auger elektronları, malzeme yüzeyine gönderilen elektronların, malzemedeki atomların iç kabuk elektronları ile etkileşimleri sonucu oluşur. Bu atomların incelenmesiyle malzeme atomlarının bileşimi hakkında bilgi edinilebilir. Malzeme yüzeyinin 19 nm derinliğine kadar inebilen bu elektronlar sayesinde, numune içerisindeki safsızlık atomları tespit edilebilir.

Numune yüzeyi ile elektronlar arasındaki bir diğer etkileşim yaklaşık 1000 nm derinden gelen ve enerjileri keV mertebesinde olan karakteristik x-ışınlarıdır. Elektronların yüzeye çarpmasıyla atomun yörüngesinden kopan elektronun yeri, bir üst enerji seviyesindeki elektron ile doldurulur. Bu geçiş esnasında fazla enerjisini x-ışını olarak yayar. Bu ışının enerjisi her atom için özel olduğundan karakteristik x-ışını olarak bilinir. Bu ışınların incelenmesiyle numunenin elementel içeriği öğrenilmiş olur (TAEK,2019).

Elektron tabancasından çıkan elektronların enerjisi görüntü kalitesini doğrudan etkiler. Elektron enerjisinin artması, yüzey atomları ile olan etkileşimi artırır ve böylece malzemedeki gelen ikincil elektronların sayısında artış görülür. Daha fazla elektron elde

edilmesi de yüzey hakkında daha fazla bilgi sahibi olabileceğimiz anlamına gelir. Elde edilen SEM görüntüsünün kalitesi, elektronların toplandığı alan ile de ilgilidir. Elektronlar ne kadar dar bir alanda (1 nm civarında) toplanırsa, o kadar yüksek hassasiyet elde edilir.

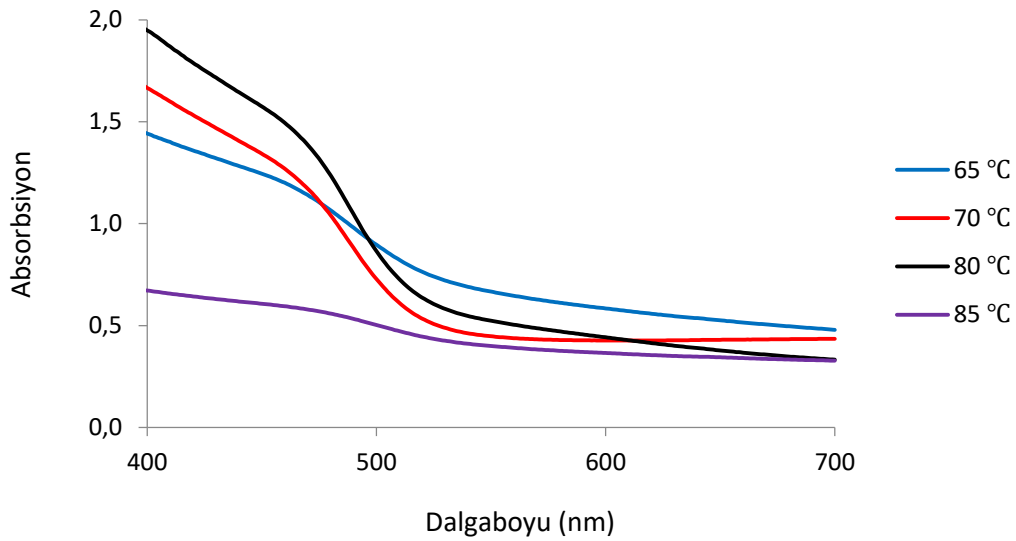
5.7. Enerji Dağılımlı X Işınları Spektroskopisi (EDS)

Günümüzde hemen her SEM cihazında EDX sistemi de mevcuttur. SEM'de elektron demetinin yüzey taraması sırasında malzeme atomları elektronlar tarafından uyarılır ve üst enerji seviyelerine çıkarılır. Bir üst enerji seviyesine çıkan elektronun bıraktığı boşluk, üst yörüngelerden bir elektron ile doldurulur ve bu geçiş sırasında karakteristik x-ışınları oluşur. Elektronlar malzeme yüzeyini tararken, her bölgeden farklı x-ışınları elde edilir. Dolayısıyla her atomdan yayılan x-ışını enerjisi kendisine özgüdür. Numuneden saçılan karakteristik x-ışınları EDX sistemi tarafından ölçülür ve bir EDS spektrumu elde edilir. Spektrumdaki pikler yayınlanan x-ışınlarına karşılık gelen şiddetleri gösterir. Elde edilen pikler önceden bilinen ya da standart kabul edilen değerlerle karşılaştırılır. Pik yüksekliği, elementin numune içindeki yoğunluğunun ölçüsüdür. Bu analiz sayesinde malzeme bileşenlerinin ve malzeme içindeki dağılımlarının tespiti yapılabilir (Karaağaç, 2007).

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. CdS Filmlerinin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

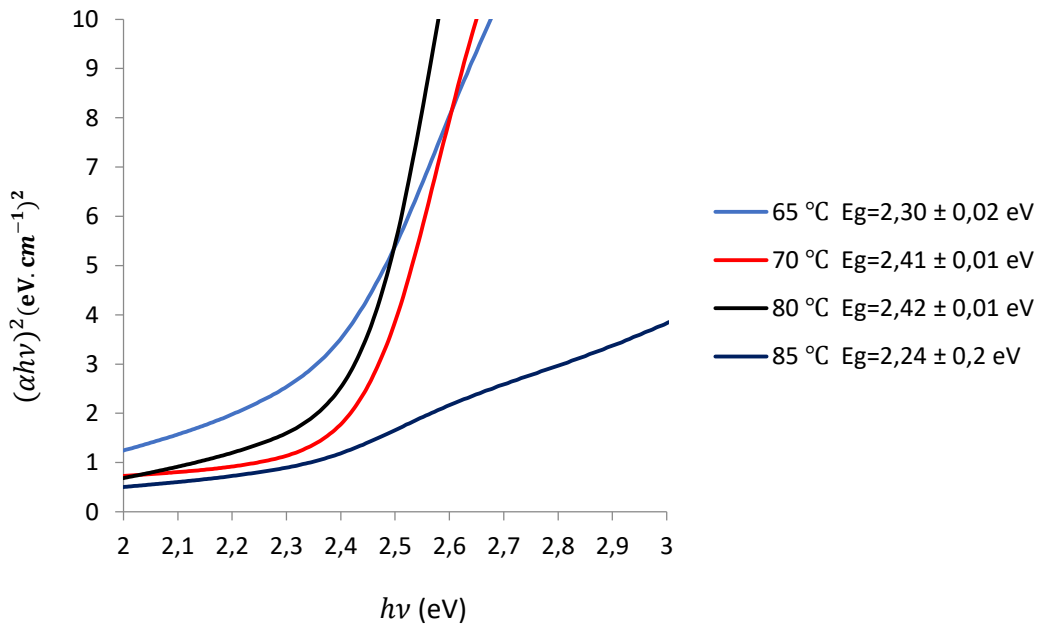
CdS filmlerin geçirgenlik spektrumları SHIMADZU UV-1800 marka spektrofotometre ile ölçülmüştür. Cam alt taban üzerine oluşturulan filmlerin absorpsiyon/geçirgenlik spektrumları ölçülürken, boş (kaplama yapılmamış) cam referans olarak alınır. Referans numunenin absorpsiyon/geçirgenlik spektrumları alınarak camdan geçen ışık %100 olarak ayarlanır. Böylece alt tabandan kaynaklanacak etki ortadan kaldırılmış olur. CdS filmlerin yasak enerji aralıkları optik metotla belirlenmiştir. Üretilen filmler direkt geçişli olduğundan denklem 5.15'te m değeri yerine $1/2$ yazılır ve daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi Tauc metoduna göre $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ grafiği çizilir.



Şekil 6.1. Farklı sıcaklıklarda elde edilen filmlerin absorpsiyon grafikleri

Depozisyon süresi 30 dakikada sabit tutularak, sıcaklığı 65-85 °C arasında değişen kimyasal banyolarda üretilen filmlere ait absorpsiyon grafikleri şekil 6.1'de gösterilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere tüm filmlerde absorpsiyon değeri ~500 nm'den başlayarak bir

artış göstermektedir. Absorbans – dalgaboyu grafiğine göre neredeyse tüm filmlerde 500 nm’de absorbans değerinde hızlı bir artış gözlenmektedir. Bu durum materyalin 500 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen, bu değerden daha küçük dalga boylarında ise kuvvetli bir absorblayıcı gibi davrandığını gösterir. Şekil 6.1 incelendiğinde, 400 nm dalgaboyunda en düşük absorbans değeri 85 °C’de, en yüksek absorbans değeri ise 80 °C’de üretilen filmde görülmüştür.



Şekil 6.2. Farklı sıcaklıklarda elde edilen CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları

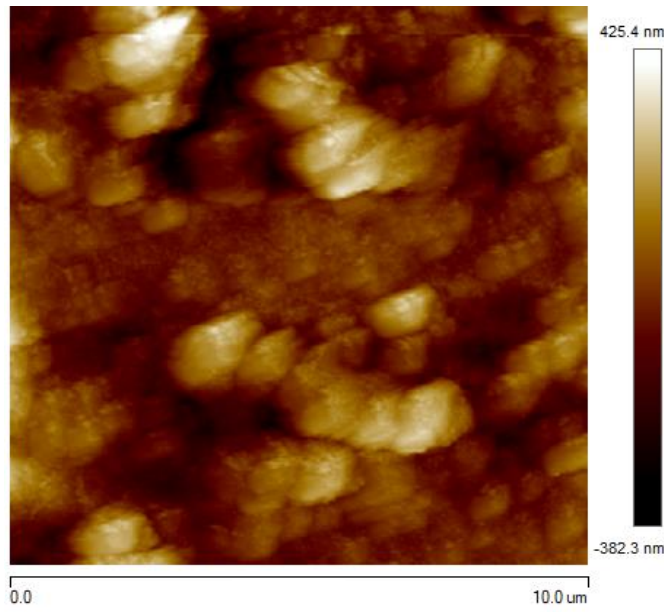
Yaklaşık 500 nm dalgaboyunda absorpsiyon değerlerinde görülen artış CdS filmlerinin yasak enerji aralıklarına karşılık gelir. Değişen banyo sıcaklığı ile filmlerin absorpsiyon kenarlarında da değişiklik gözlenir. Bu da yasak enerji aralığının sıcaklık ile değiştiğini göstermektedir. Şekil 6.2’de farklı sıcaklıklarda elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları gösterilmektedir. Banyo sıcaklığının artmasıyla yasak enerji aralıklarının arttığı görülür. 65°C’de üretilen film amorf yapıdadır. Banyo sıcaklığı 70 °C ve 80°C’ye çıkarıldığında yasak enerji aralığı artmıştır. Bant aralığının artması kristalliğin artması ile ilişkilendirilebilir (Ramaiah, vd., 2000). Ancak 85 °C banyo sıcaklığında üretilen film bu korelasyonu bozmuş ve yasak enerji aralığı değeri düşmüştür. Banyo sıcaklığının 85°C’ye

yükseltilmesiyle, banyo stabilizasyonu kaybolmuş ve şekilsiz yapılar gözlenmiştir. Bu durum yasak enerji aralığı değerinin düşmesine sebep olmuştur.

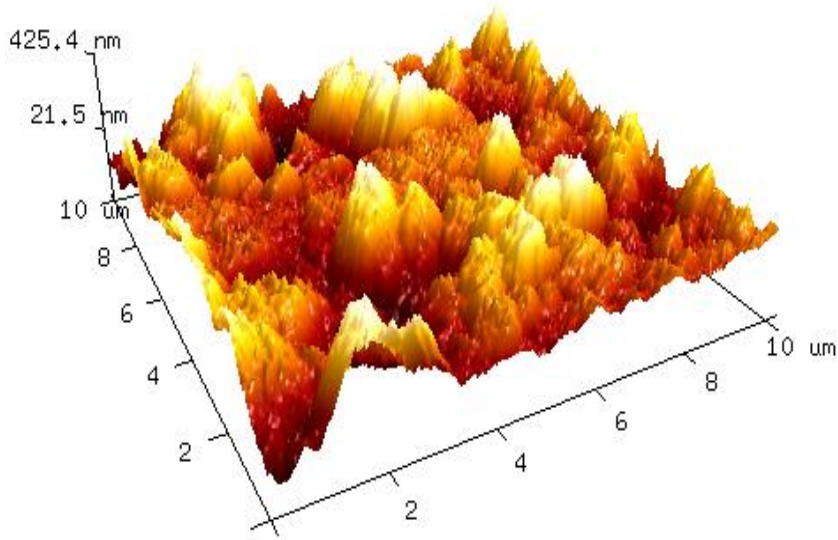
6.2. CdS İnce Filmlerinin AFM İncelemeleri

Bu bölümde farklı sıcaklıklarda üretilen CdS ince filmlerinin Veeco Multimode 5 cihazı ile tapping modda alınan AFM görüntüleri incelenmiştir. Analizler sırasında kullanılan kantiliver rezonans frekansı 360 kHz'dir. Alınan iki ve üç boyutlu görüntülere göre CdS ince filmlerinin yüzey morfolojisi incelenmiştir. Alttaş üzerine ilk önce Cd iyonları veya reaksiyon sonucu oluşan kompleksleri yerleşir. Cd metal olduğundan her zaman en kararlı ve en kolay bağı yapar. Sülfür ametal olduğundan zor kurulan kovalent bağ karakterine daha yatkındır. Dolayısıyla kurulması zor olan bağ daha yavaş gerçekleşir. Reaksiyonun ilerleyen evrelerinde bu kez S iyonları ya da kompleksleri alttaş yüzeyine yerleşir ve bu şekilde yüzey morfolojisi belirlenir.

65 °C ve 85 °C'de üretilen CdS ince filmleri düzensiz yapıdadır. 70 °C ve 80 °C'de üretilen filmlerde ise tanecikli yapı oluşmuştur. AFM görüntüleri incelendiğinde farklı büyüklük ve yükseklikte rastgele dağılmış kümelenmeler görülmektedir. Film yüzeyi üzerinde görülen beyaz renkli bu bölümler, biriktirme sırasında atomların üst üste gelerek cam yüzeyine tutunduklarını gösterir. Oluşan beyaz kümelenmelerin farklı bölgelere dağılmış olması banyo sıcaklığının değişmesinden ve cam alt tabanların yüzey özelliklerinden kaynaklanmış olabilir. Homojen çekirdeklenme yoluyla oluşan bu kümeler yüzey pürüzlülüğünü artırır. Film yüzeylerinde pinhole rastlanmamıştır. Alt taban yüzeyinin hemen her noktasında film oluşmuştur.



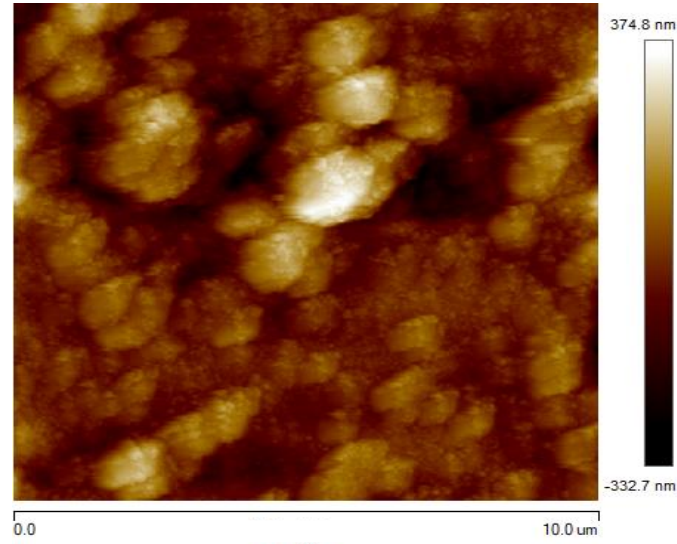
(a)



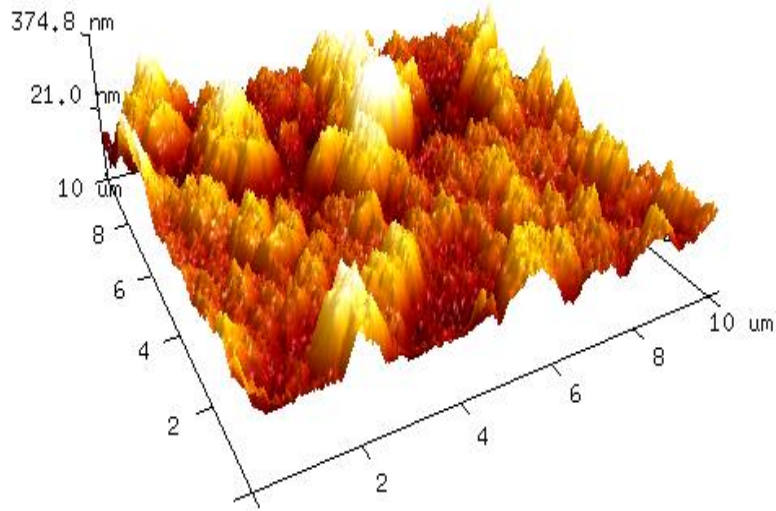
(b)

Şekil 6.3. 65 °C' de üretilen filmin ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) a) 2 boyutlu b) 3 boyutlu AFM görüntüleri

Şekil 6.3' te 65 °C' de üretilen CdS ince filminin iki ve üç boyutlu AFM görüntüsü yer almaktadır. Düzensiz bir yapının ve büyük kümelenmelerin oluştuğu gözlenmektedir. XRD ve SEM görüntüleri ile de desteklenmiş ve oluşan filmin amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. Oluşan kümelenmelerin büyüklük ve yükseklik değerleri de fazladır. Bu durum yüzey pürüzlülüğünü doğrudan etkiler. Filme ait ortalama pürüzlülük (R_a) değeri 85,7 nm iken RMS yüzey pürüzlülüğü (R_q) değeri 110 nm olarak bulunmuştur.



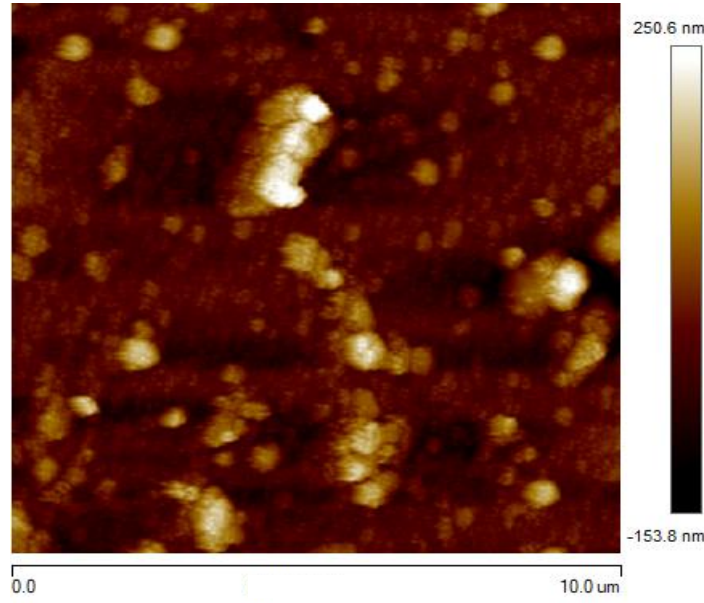
(a)



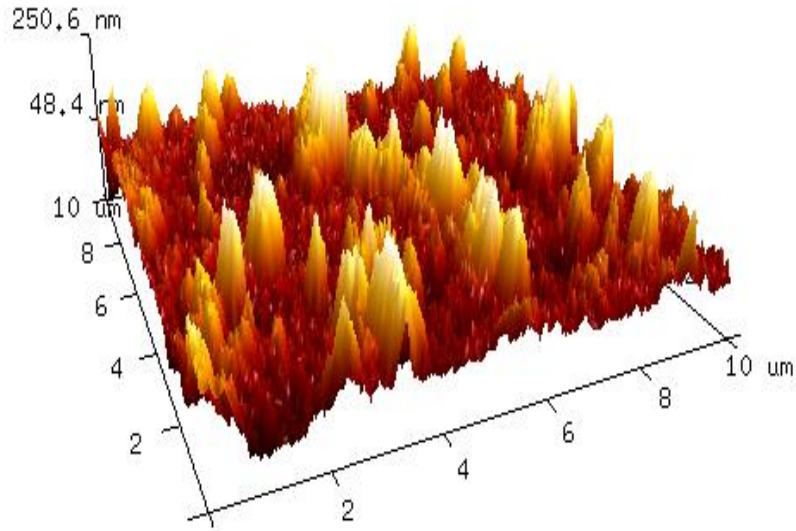
(b)

Şekil 6.4. 70 °C'de üretilen filmin (10 μm x10 μm) a) 2 boyutlu b) 3 boyutlu AFM görüntüleri

Şekil 6.4' te 70 °C' de üretilen CdS ince filminin iki ve üç boyutlu AFM görüntüsü yer almaktadır. Banyo sıcaklığının 65 dereceden 70 dereceye çıkmasıyla amorf yapı yerini tanecikli yapıya bırakmıştır. Bazı bölgelerde Cd^{+2} ve S^{-2} iyonlarının çözelti içerisinde birleşerek cam yüzeyine tutunmasıyla oluşan kümelenmelere rastlanmıştır. Ancak bu kümelenmelerin büyüklük ve yükseklik değerlerinin 65 °C' de üretilen filme kıyasla azaldığı görülmektedir. Bu durum yüzey pürüzlülüğünün azaldığı anlamına gelir. Filme ait ortalama pürüzlülük (R_a) değeri 82,1 nm iken RMS yüzey pürüzlülüğü (R_q) değeri 106 nm olarak bulunmuştur.



(a)



(b)

Şekil 6.5. 80 °C'de üretilen filmlerin ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) a) 2 boyutlu, b) 3 boyutlu AFM görüntüleri

Şekil 6.5 'te 80 °C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin iki ve üç boyutlu AFM görüntüsü yer almaktadır. Görüntüye bakıldığında banyo sıcaklığının 70 °C'den 80 °C'ye çıkmasıyla homojenliğin daha da arttığı görülmektedir. Ayrıca 70 °C'de üretilen filmle kıyaslandığında kümelenmelerin büyüklük ve yüksekliklerinin azaldığı görülmektedir. Banyo sıcaklığının 80 °C' ye çıkarılmasıyla beyaz renkli kümelenmelerin boyutları ve

yüzey pürüzlüğü en düşük değerine ulaşmıştır. Yani, banyo sıcaklığının artmasıyla tane boyutunda küçülme meydana gelmiştir. Şekil 6.2'ye göre artan banyo sıcaklığı ile yasak enerji aralığının da arttığı görülmektedir. AFM görüntülerinden elde edilen sonuca göre tane büyüklüğünün azalması ile yasak enerji aralığının arttığı sonucuna varılabilir. Filme ait ortalama pürüzlülük (R_a) değeri 37,1 nm iken RMS yüzey pürüzlülüğü (R_q) değeri 52,8 nm olarak bulunmuştur.

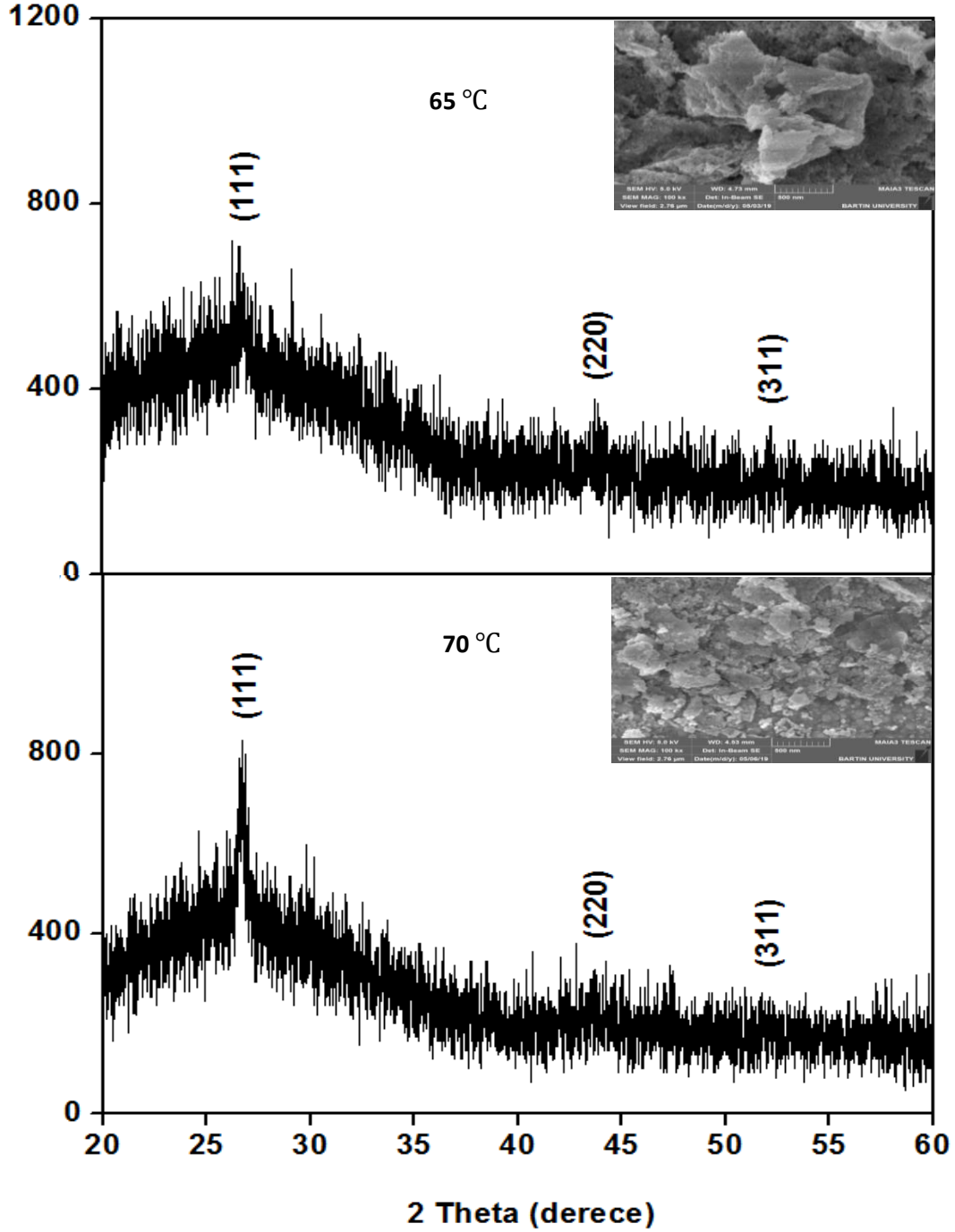
Banyo sıcaklığının artmasıyla pürüzlülük değeri ve tane boyutunun azaldığı gözlenmektedir. Bunun sonucunda da beklenildiği gibi homojenliğin arttığı görülmüş ve bu sonuçlar AFM görüntüleri ile desteklenmiştir.

6.3. CdS Filmlerinin XRD Görüntüleri

Kimyasal banyo yöntemiyle üretilen CdS filmlerinin x-ışını kırınım desenleri Rigaku SmartLab marka x-ray difraktometre ile ölçülmüştür. 1.5405 Å dalgaboylu CuK_{α} ışını kullanılarak toz metodu ile alınan ölçümler $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ arasında $0,01^{\circ}$ dalgaboyu aralıklarında incelenmiştir. Kırınım desenleri üzerinde farklı şiddet ve genişlikteki piklerin varlığı filmlerin polikristal yapıda olduğunu gösterir.

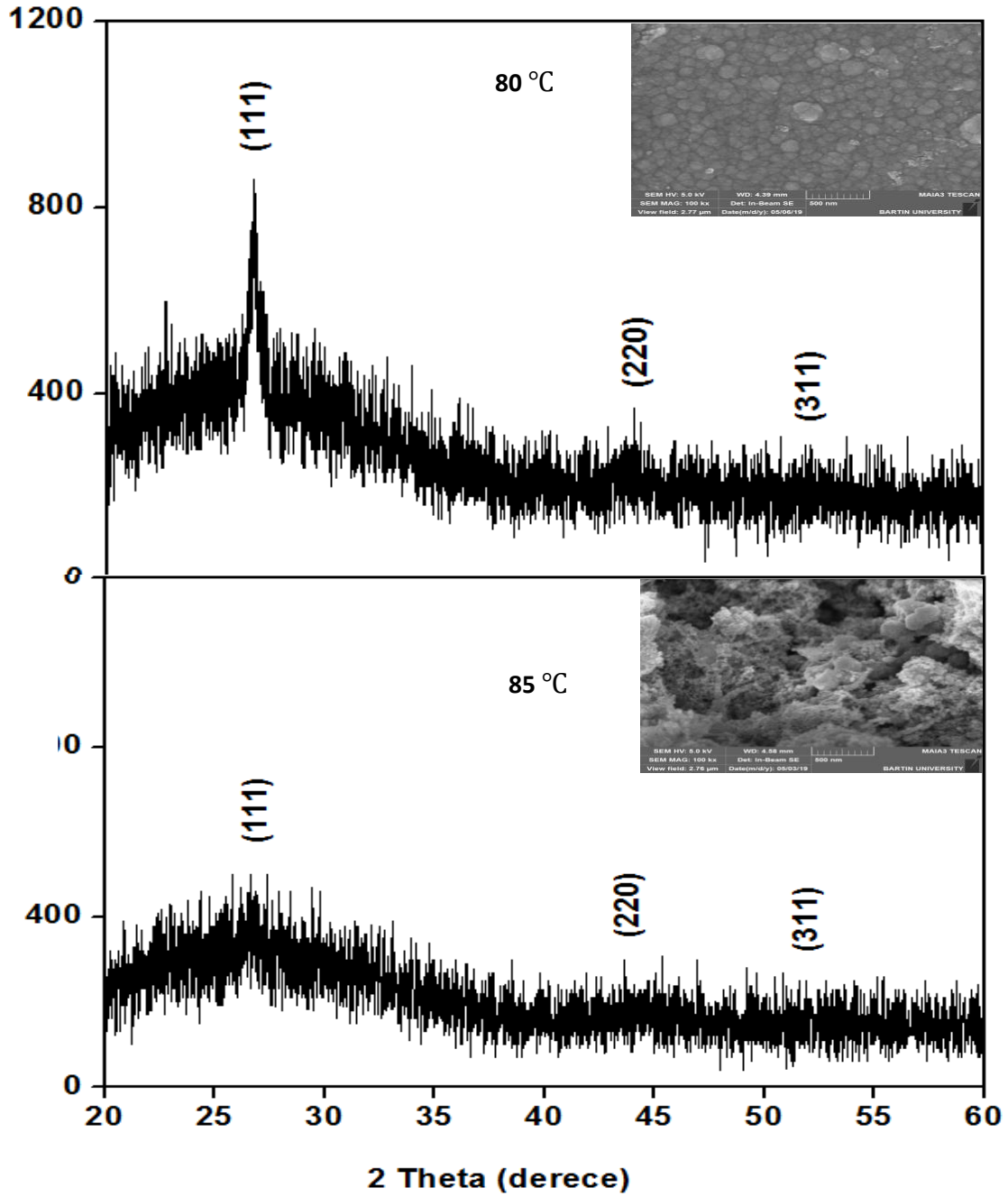
Şekil 6.6 ve 6.7'de CdS filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. Piklerin genişlik ve şiddet değerleri kristalleşme hakkında bilgi verir. Piklerin dar ve keskin olduğu yerlerde iyi kristalleşme görülür. Aksi takdirde amorf yapı oluşmuş demektir. Tercihli yönelim, polikristal yapılarda tane yönelimlerinin baskın olduğu doğrultulardır. (111) düzlemine ait piklerin daha şiddetli olması, filmlerin tercihli yöneliminin (111) yönünde olduğunu gösterir. XRD sonuçlarına göre filmlerin kübik yapıda olduğu görülmektedir. 70 °C 'de üretilen filmde $2\theta \cong 26,79^{\circ}$ değerine karşılık gelen (111) düzleminde kuvvetli bir kırınım piki gözlenirken, $2\theta \cong 43,71^{\circ}$ ve $2\theta \cong 52,12^{\circ}$ değerlerine karşılık gelen (220) ve (311) düzlemlerinde zayıf kırınım pikleri görülmüştür. 80 °C 'de üretilen filmde ise $2\theta \cong 26,72^{\circ}$ değerine karşılık gelen (111)

düzlemine ait kuvvetli bir pik görülürken, $2\theta \cong 44,09^\circ$ ve $2\theta \cong 52,01^\circ$ değerlerinde sırasıyla (220) ve (311) düzlemlerinde kırınım pikleri gözlenmiştir.



Şekil 6.6. 65-70 °C’de üretilen CdS filmlerine ait XRD grafikleri

65 °C 'de üretilen filme ait XRD grafiği incelendiğinde (111), (220) ve (311) piklerinde düşük kırınım açılarında bulunan geniş tepeler ve gürültülü yapılar görülmüştür. Bu durum filmin amorf yapıda olduğunu gösterir. Amorf yapıya gömülmüş küçük kristalitlerin varlığından bahsedilebilir (Moualkia vd., 2009). Bu durum Şekil 6.6'nın içinde yer alan SEM görüntüsü ile de desteklenmektedir.



Şekil 6.7. 80-85 °C' de üretilen CdS filmlerine ait XRD grafikleri

70 °C ve 80 °C 'de üretilen filmlerin XRD grafiklerinde ise (111) düzlemine ait piklerin keskin ve şiddetli olduğu görülmektedir. Bu durum tanecikli yapı oluşumunun başladığını, kristallik düzeyinin arttığını gösterir. Banyo sıcaklığı 70 °C 'den 80 °C 'ye çıkarıldığında, (111) düzlemindeki pik şiddetinin arttığı görülmüştür. Banyo sıcaklığının artmasıyla reaktifler daha iyi ayrışır ve film oluşumu için gerekli olan iyonlar üreilmeye başlar. Bu sayede kristallik düzeyinde artış gözlenmiştir (Moualkia vd., 2009).

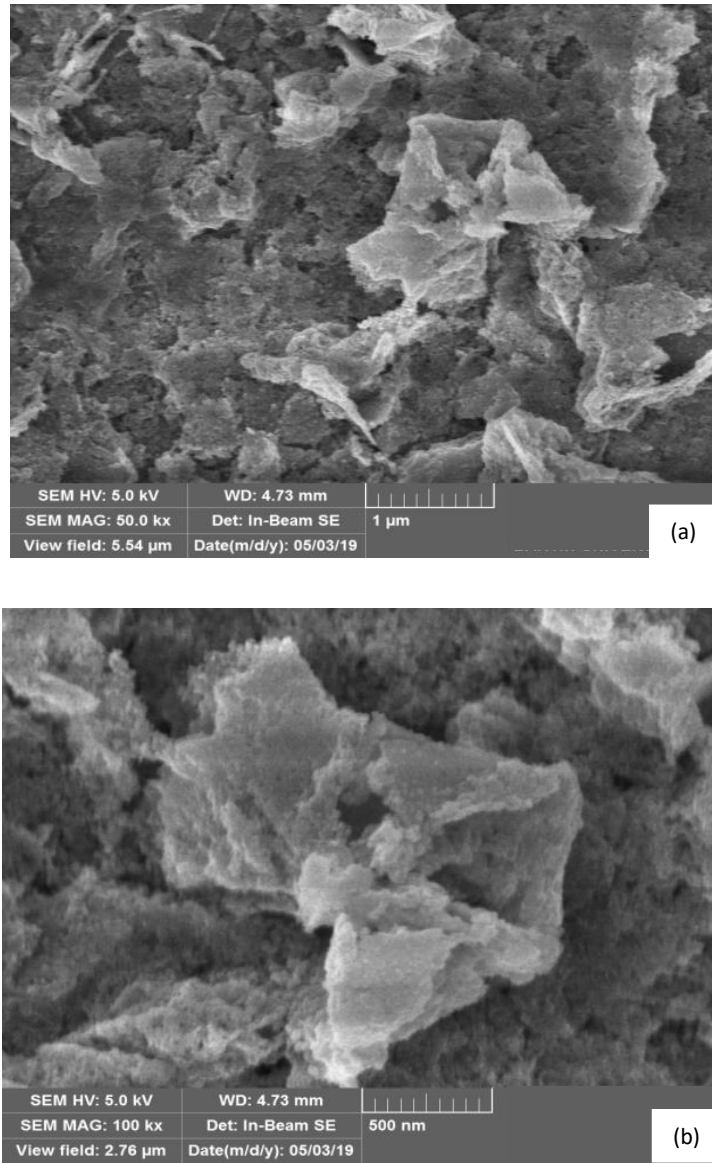
Ancak banyo sıcaklığı 85 °C'ye çıkarıldığında banyo stabilizasyonu bozulmuş ve tanecikli yapı kaybolmuştur. Bu durum pik genişliğinin daralması ve SEM görüntüleriyle desteklenmektedir.

Genel olarak; 65 °C 'de üretilen filmde amorf yapı gözlenirken sıcaklığın artmasıyla kristal yapının arttığı gözlenmiştir. Ancak sıcaklık değeri fazla artarsa tanecikli yapı kaybolup düzensiz yapı oluşabilir. Nitekim 85 °C'de üretilen filmde düzensiz bir yapı gözlenmiştir. Bu çalışmada geçerli olan deneysel şartlar ile en uygun biriktirme aralığının 70-80 °C olduğu görülmektedir. 80 °C'de üretilen filmin en iyi sonucu verdiğini söylemek mümkündür.

6.4. CdS İnce Filmlerin SEM ve EDS Analizi

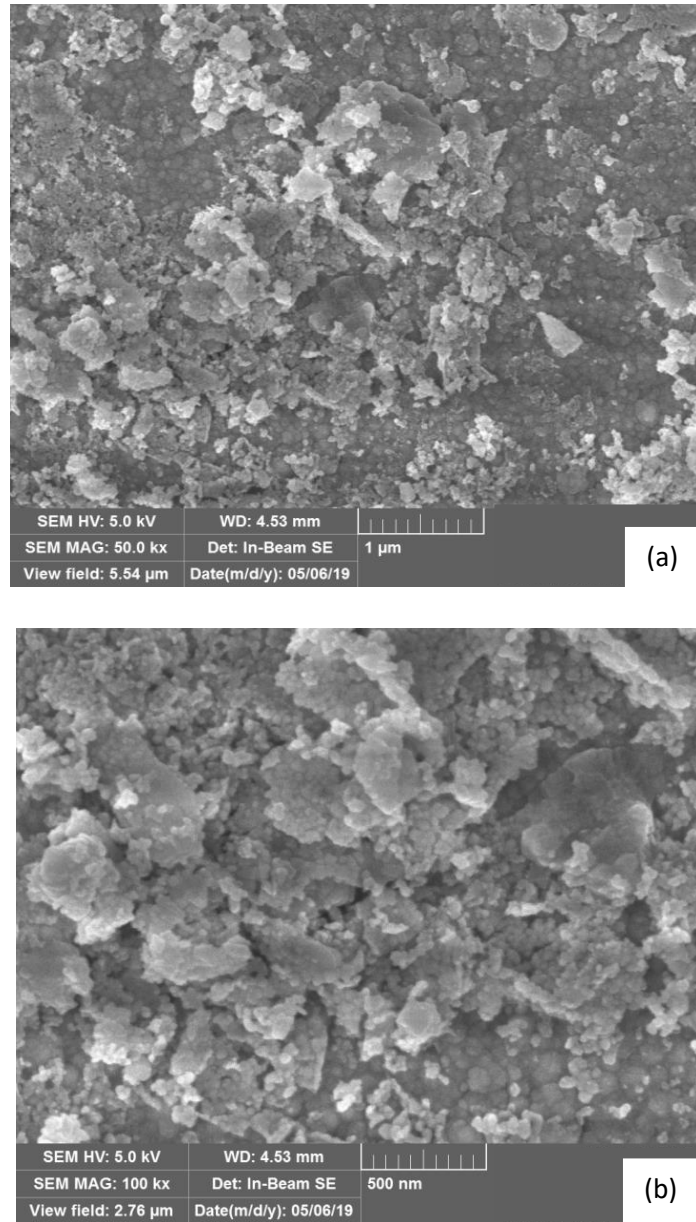
Farklı sıcaklıklarda üretilen CdS ince filmlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde sıcaklık değerinin değişmesiyle yüzey morfolojisinin değiştiği görülmektedir. Görüntülere göre filmlerinin tamamının homojen yapıda olduğunu söylemek güçtür. Bazı filmler amorf yapıda iken, bazı filmler polikristal yapıdadır ve kristal taneleri farklı yönelimler gösterir. Beklenildiği gibi bütün filmlerde Cd ve S elementleri görülmüştür.

Şekil 6.8'de verilen 65 °C'de biriktirilen filmin amorf yapıda olduğu görülmektedir. Belirgin bir tanecik yapısına rastlanamamıştır.



Şekil 6.8. 65 °C’ de üretilen CdS filmlerinin SEM görüntüleri a) 50 kx b) 100 kx

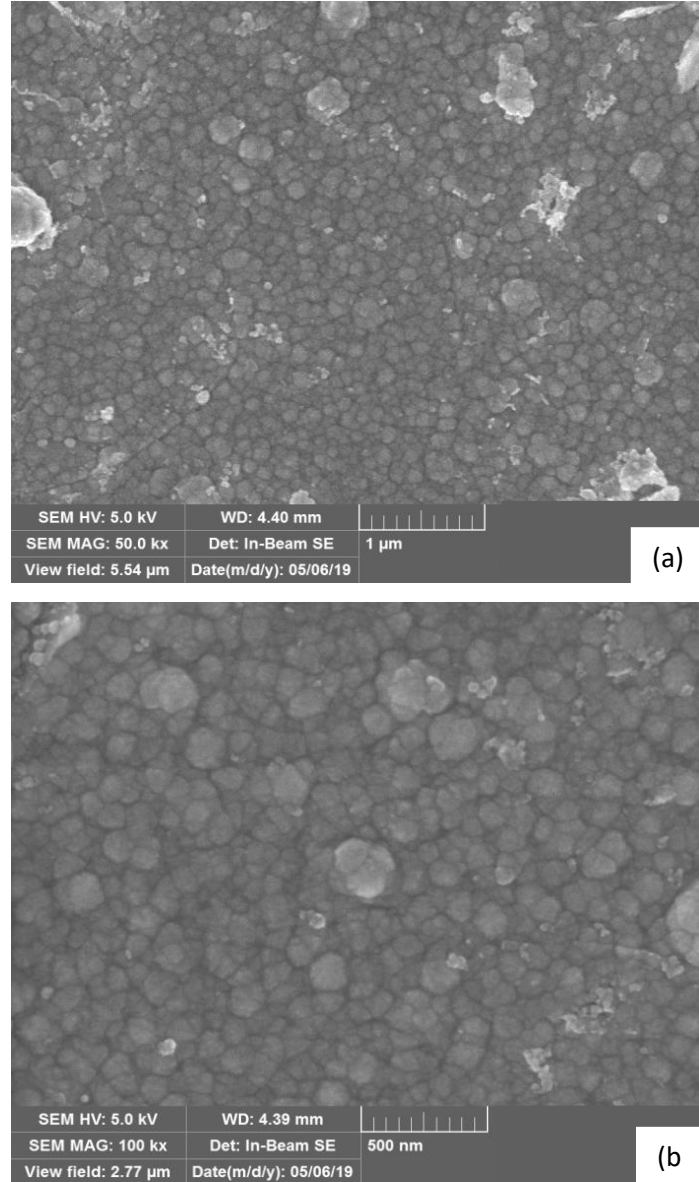
Şekil 6.9’da verilen 70 °C ‘de üretilen filmde ise tane sınırları belirginleşmeye başlamış ve homojen bir görüntü kazanmıştır. Cam yüzeyine düzgün bir dağılım gösteren filmde yer yer kümelenmelere rastlanmaktadır. SEM görüntülerinden elde edilen tane büyüklüğü boyutu 74-109 nm arasında değişirken ortalama tane büyüklüğü 108 nm’dir.



Şekil 6.9. 70 °C’ de üretilen CdS filmlerinin SEM görüntüleri a) 50 kx b) 100 kx

80 °C’ de üretilen filme ait SEM görüntüsüne bakıldığında tanecikli yapının devam ettiği görülmektedir (Şekil 6.10). Küçük CdS tanecikleri bütün yüzeye dağılmıştır. Hatta 70 °C’de üretilen filmle kıyaslandığında daha homojen bir yapı olduğu söylenebilir. SEM görüntülerinden elde edilen tane büyüklüğü boyutu 66-131 nm arasında değişirken ortalama tane büyüklüğü 86 nm’dir. Sıcaklık değerinin 70 °C’den 80 °C’ ye çıkmasıyla tane boyutunun küçüldüğü görülür. 70 °C ve 80 °C ‘de üretilen filmler düzgün ve kompakt bir yapıya sahip olmalarına rağmen yine de bazı bölgelerde kümelenmiş parçacıklara rastlanmaktadır. Ancak bu parçacıkların sıklığı ve boyutu 70 °C’ de üretilen filme göre

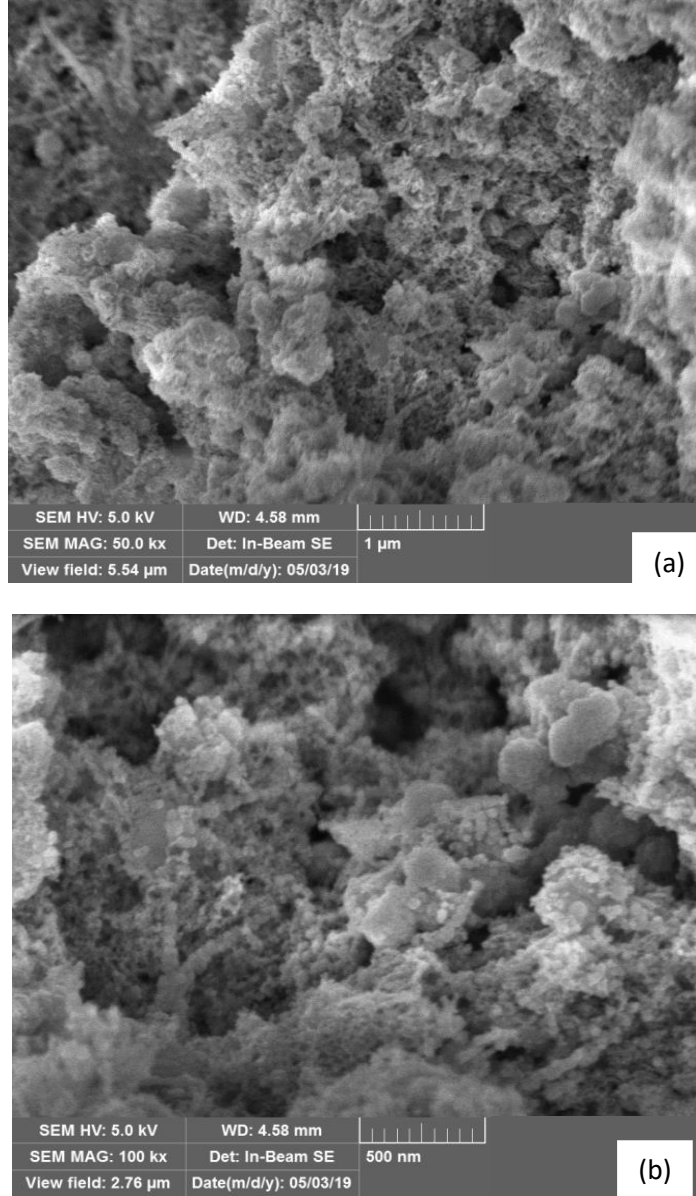
azalma eğilimindedir. Bu parçacıkların bir araya geldiği noktalarda çıkıntılar görülür ve bu durum pürüzlülüğü etkilemektedir. Ayrıca kümelenmiş bölgelerdeki parlaklığın diğer bölgelerden farklı olduğu görülür. Bu parlaklık farkının, farklı elektron seviyelerinden gelen sinyallerden kaynaklandığı düşünülmektedir.



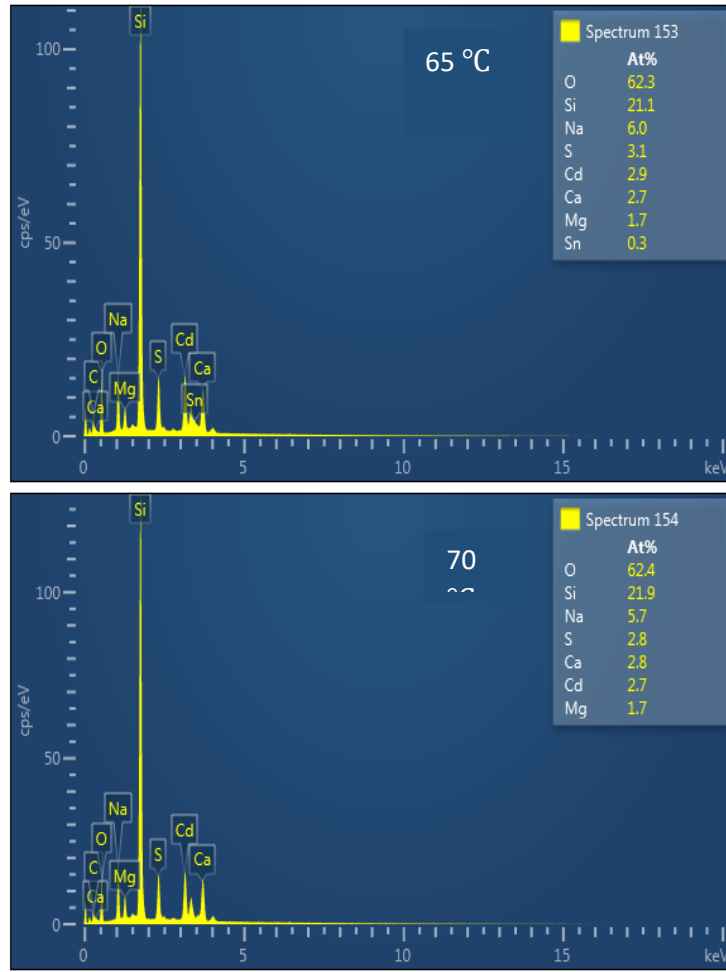
Şekil 6.10. 80 °C’ de üretilen CdS filmlerinin SEM görüntüleri a) 50 kx b) 100 kx

85 °C’de biriktirilen filme bakıldığında düzensiz bir yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 6.11). Düzgün ve kristal yapıda bir film elde edilebilmesi için banyo sıcaklığının

çok yüksek ya da çok düşük olmaması gerekir. Bant aralığı varyasyonu da SEM görüntüleri ile uyum içerisindedir. 70 °C'den 80 °C'ye çıkıldığında tanecik boyutu azalmış bant aralığı ise artmıştır. Ancak banyo sıcaklığı 80 °C' den büyük olduğunda bant aralığı azalmış ve düzensiz yapı gözlenmiştir.

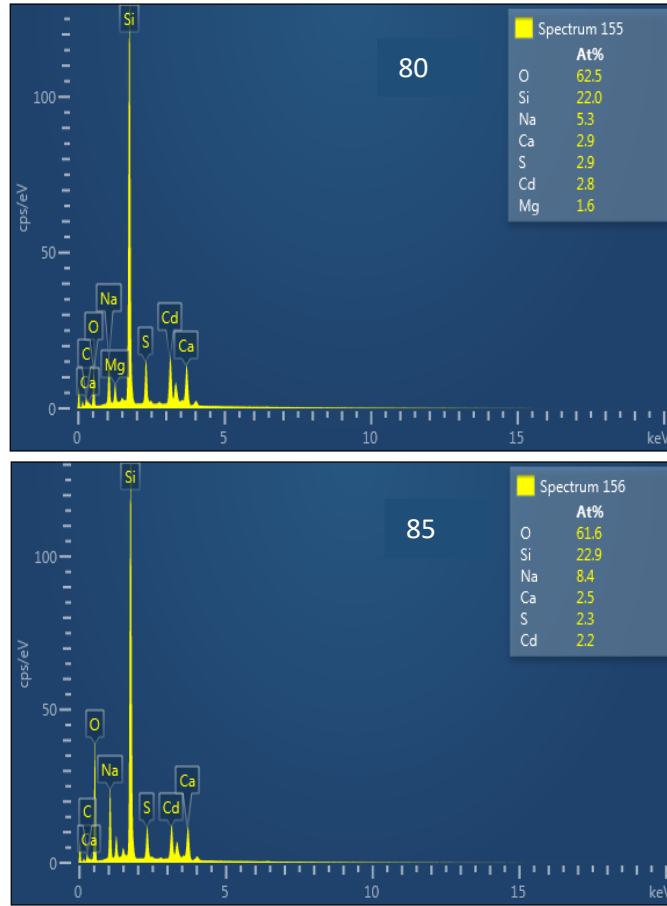


Şekil 6.11. 85 °C' de üretilen CdS filmlerinin SEM görüntüleri a) 50 kx b) 100 kx



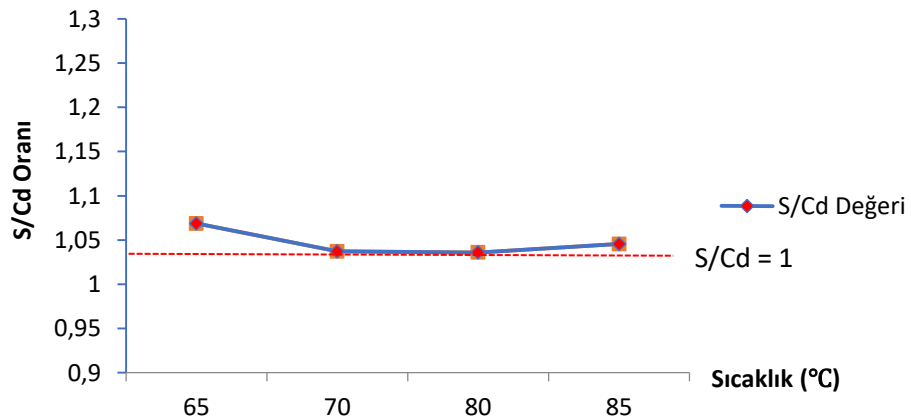
Şekil 6.12. 65 – 70 °C ‘ de üretilen CdS filmlerinin EDS spektrumları

Şekil 6.12 ve 6.13’te farklı sıcaklıklarda üretilen filmlere ait EDS görüntüleri yalmaktadır. Sıcaklığın 65 °C ‘den 85 °C ‘ye yükselmesiyle Cd/S oranı değişmiştir. $S/Cd \cong 1$ olduğu filmlerin 70 °C ve 80 °C ‘de üretilen filmler olduğu görülmüştür. Ortamdaki Cd^{2+} ve S^{2-} iyon konsantrasyonunun birbirine yakın olması homojen bir oluşum olduğunu gösterir. Bu sıcaklıklarda üretilen filmler daha homojen ve kristal yapıdayken, bu oranın 1’den uzaklaştığı 65 °C ve 85 °C ‘de üretilen filmlerde bu durumdan bahsedilemez. EDS spektrumunda yer alan Cd^{2+} ve S^{2-} dışındaki iyonların cam alt tabandan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.13. 75 – 80 °C ‘ de üretilen CdS filmlerinin EDS spektrumları

Şekil 6.14’teki verilere göre bütün filmlerde S/Cd oranı 1’den büyüktür. Bu durum kadmiyum eksikliği ile açıklanabilir. Çözelti içindeki NH_3 miktarı, Cd^{2+} iyonunu $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ kompleksine dönüştürmek için yetersiz kalırsa, fazla Cd^{2+} iyonları OH^- iyonları ile bir araya gelerek $\text{Cd}(\text{OH})_2$ iyonu oluşturur. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ oluşumu serbest Cd^{2+} iyonlarının sayısını azaltacağından oluşan filmlerde kadmiyum eksikliği görülmüş olabilir (Liu, vd., 2010).



Şekil 6.14. Banyo sıcaklığına bağlı olarak S/Cd oranının değişimi

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Değişen banyo sıcaklığın CdS ince filmlerinin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 65,70,80 ve 85 °C 'de olmak üzere 4 farklı CdS filmi cam alt tabanlar üzerine biriktirilmiştir. İlk olarak CdS ince filmlerinin üretim yöntemi, karakterizasyon sırasında kullanılan cihazların çalışma prensipleri ve ölçüm yöntemleri açıklanmıştır. Daha sonra CdS ince filmlerin optik, yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları Tauc metodu kullanılarak hesaplanmıştır. $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği çizilerek $h\nu$ eksenini kesen noktalar belirlenmiş ve yasak enerji aralıkları bulunmuştur. Banyo sıcaklığının değişmesiyle yasak enerji aralığı değerinin 2.24-2.42 eV arasında değiştiği görülmüştür. Bant aralığı değerleri 85 °C 'ye kadar düzgün bir şekilde artarken, 85 °C 'de azalmıştır.

Atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak yüzey morfolojisi incelenmiştir. Banyo sıcaklığının artması yüzey pürüzlülüğüne etki etmiştir. 65 °C' de üretilen film en büyük pürüzlülük değerine sahiptir. Banyo sıcaklığının artmasıyla yüzey pürüzlülüğünde azalma görülmüştür. Ancak banyo sıcaklığı 80 °C' nin üzerine çıktığında aynı durumdan bahsedilemez. 70 °C ve 80 °C 'de düşük iyon difüzyonu nedeniyle, iyonlar birleşip cam alt taban üzerinde film oluşumu sağlayabilmiştir. Ancak banyo sıcaklığının büyümesi bu duruma engel olmuş, kaba ve büyük taneli bir film oluşmuştur. XRD ve SEM verileri bu durumu desteklemektedir.

XRD verilerinden filmlerin (111) tercihli yönelimli kübik yapıda olduğu görülmektedir. 70 °C ve 80 °C 'de üretilen filmler polikristal yapıdayken, 65 °C ve 85 °C 'de üretilen filmler düzensiz yapıdadır. 70 °C ve 80 °C 'de üretilen filmler kendi aralarında kıyaslandığında banyo sıcaklığının artmasıyla kristallik derecesinin arttığı söylenebilir. Banyo sıcaklığının artmasıyla tane boyutlarının küçüldüğü gözlenmiştir. 85 °C 'de üretilen

filimde banyo stabilizasyonu kaybolduğundan düzensiz film oluşumu gözlenir. Geniş ve keskin olmayan pikler düzensiz yapının varlığını işaret eder.

SEM görüntüleri incelendiğinde beyaz renkli kümelenmelerin varlığı göze çarpmaktadır. Homojen çekirdeklenme ile reaksiyon çözeltisi içinde oluşan ve daha sonra cam tabanlar üzerine tutunan yapılar beyaz renkli kümelerin oluşmasına neden olur. Bu durum film büyümesinin hem homojen hem heterojen çekirdeklenme ile gerçekleştiğini gösterir. Sıcaklığın 70°C 'den 80 °C' ye çıkmasıyla tanecik boyutu azalırken, bant aralığında artış gözlenmiştir. 65 °C ve 85 °C' de üretilen filmlerin düzensiz yapısı SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır.

Filmlerin EDS analizleri incelendiğinde kristal yapıli filmlerde S/Cd oranının 1'e yakın olduğu gözlenmektedir. Amorf yapıli filmlerde bu orandan uzaklaşıldığı görülür. Üretilen bütün filmlerin küçük farklarla da olsa sülfür bakımından zengin olduğu söylenebilir. Tanecikli yapının gözlendiği filmlerde banyo sıcaklığının 70 °C 'den 80 °C' ye çıkmasıyla sülfür oranının çok küçük miktarda da olsa (%0.03) azaldığı gözlenmektedir. S/Cd oranının değişimi yüzey morfolojisini doğrudan etkilemiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adams, F.C., Barbante, C., 2013, Nanoscience, Nanotechnology and Spectrometry, Spectrochimica Acta part B: Atomic Spectroscopy, Vol.86, 3-13
- Alagarasi,A,2011, Introduction to Nanomaterials,25 s.
- Akhanda, S., Matin, R., Bashar, M.S., Kowsar, A., Rahaman, M., vd., 2017, Experimental Study on Structural, Opticaland Electrical Properties of Chemical Bath Deposited CdZnS Thin Films, Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications, Vol.7, Issue1
- Al Kuhaimi, S.A., 1998, Influence of preparation technique on the structural, optical and electrical properties of polycrystalline CdS films, Vacuum, Vol.51,Issue3, 349-355
- Alyaz, B., 2017, Kimyasal Banyo Depolama Metodu İle Elde Edilen Cds Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Tavlama İşleminin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 115s.
- Ateş, H., 2015, Nano Parçacıklar ve Nano Teller, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 3,1,437-442
- Atsushi Ikai,2008 the World of Nano-biomechanics, Mechanical Imaging and Measurement by Atomic Force Microscopy, Elsevier, 282 p.
- Anonim, 2019, Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) nasıl çalışır? Ne işe yarar?, <http://www.taek.gov.tr/tr/sik-sorulan-sorular/148-malzeme-teknolojisi-sss/948-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html>
- Baykul, M.C., Balcioglu, A., 2000, AFM and SEM studies of CdS thin films produced by an ultrasonic spray pyrolysis method, Vol. 51-52, 703-713

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Baykul, M.C., Türkmen, C., 2006, Preparation and characterization of ZnS thin films produced by chemical bath deposition (CBD) method: Optical, Electrical, and Structure Properties, International Semiconductor Devices Research Symposium
- Baykul, M.C., Orhan, N., 2010, Band alignment of CdZnS produced by spray pyrolysis method, Thin Solid Films, Vol.518, 1925-1928
- Bhushan, B., 2017, Springer Handbook of Nanotechnology 4th Edition, Springer, 1699 p.
- Callister W.D., Rethwisch D.G., 2013. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği (Çev. Kenan Genel). Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık, Ankara. 967s
- Cao, G., 2004, Nanostructures&Nanomaterials, Imperial College Press, London, 433p.
- Chaku, A. K., Singh, P. K., Bhattacharya, B., 2017, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Cadmium zinc sulphide ($Cd_{1-x}Zn_xS$) films: effect of annealing, Vol. 28(15), 1116
- Çelik, S.S., 2011, Investigation of Optical, Structural and Electrical Properties of Semiconducting Films Produced By Different Chemical Techniques, Doctoral Thesis, Gaziantep University, Department of Natural&Applied Sciences
- Çetinörgü, E., Gümüş, C., Esen, R., 2006, Effects of deposition time and temperature on the optical properties of air-annealed chemical bath deposited CdS films, Thin Solid Films, 515(4), 1688-1693.
- Dautzenberg, J.H ve Kals, J.A.G.,1985, Surface Roughness Caused by Metal Forming, CIRP Annals, Vol.34, 477 – 479
- Demir, R.,2010, Kimyasal Depolama Yöntemiyle CdS İnce Filmlerin Elde Edilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Doğru, I., 2016, Fabrication And Characterization Of Carbon Nanotube Based Supercapacitor Electrodes, M.Sc. Thesis, Middle East Technical University Micro And Nanotechnology Department
- Erken, Ö, 2015, Kimyasal Depolama Yöntemi İle Hazırlanan ZnS ve Zn_{1-x}SMn_x (0.01 ≤ x ≤0.1) Yarıiletken İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal, Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi , Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Ergüzel, H., 2014, The Effect Of Erbium Ion Concentration On Structural and Optical Properties Of ZnSe Quantum Dot Doped SiO₂ Glass, M.Sc. Thesis Istanbul Technical University Physics Engineering Department
- Ede, A.M.D., Morton, E.J., DeAntonis, P., 2001, Thin-film CdTe for Imaging Detector Applications, Nuclear Instruments Methods Physics Research Section A, Vol.458, 7-11
- Enríquez, J. P., Mathew, X., 2003, Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films, Solar Energy Materials and Solar Cells, 76(3), 313-322.
- Erkoç, Ş., 2008, Nanobilim ve Nanoteknoloji, ODTÜ Yayıncılık, 107s.
- Ezekoye, B. A., Offor, P.O., Ezekoye, V. A., Ezema, F. I., 2013, Chemical Bath Deposition Technique of Thin Films: A Review, International Journal of Scientific Research, Vol.2, Issue:8, 452-456
- Fox , M., 2001, Optical Properties of Solid, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Pres Inc., New York

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ghezali,K., Mentar, L., Boudine, B., Azizi, A., 2017, Electrochemical deposition of ZnS thin films and their structural, morphological and optical properties, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol.794, 212-220
- Hannink, R.H.J. and Hill, A.J., 2006, Nanostructure control of materials, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England 344p.
- Hodes, G., 2002, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, Marcel Dekker Inc, 376p.
- Isah, K. U., 2013, Materials Sciences and Applications, Optical and Morphological Studies of Chemical Bath Deposited Nanocrystalline Cd_{1-x}Zn_xS Thin Films, Vol. 4, 287-292
- Kadioğlu, F., 2010, Fen Öğretiminde Öğrenim Gören Öğretmen Adaylarının Nanoteknoloji ile İlgili Güncel ve Geleceğe Yönelik Düşünceler, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü
- Karaağaç, Ö., 2007, CoCu Alaşım Filmlerin Elektrodpozisyonu, Yapısal ve Manyetik Özellikleri Üzerine Depozisyon Parametrelerinin Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Karcı, Ö., 2015, Design of a Self-Aligned, High Resolution, Low Temperature (30 Mk – 300 K) Magnetic Force Microscope, PhD. Thesis Hacettepe University Nanotechnology and Nanomedicine Department
- Khallaf, H., Oladeji, I.O., Chai G., Chow, L.,2008,Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources, Thin Solid Films, Vol.516, 7306 – 7312

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kittel, C.,1996, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc., USA
- Konermann, L., 2017, Addressing a common misconception: Ammonium acetate as neutral pH “buffer” for native electrospray mass spectrometry. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 28(9), 1827-1835.
- Kostoglou, M., Andritsos, N., Karabelas, A. J. ,2001, Progress towards modelling the CdS chemical bath deposition process, Thin Solid Films, 387(1-2), 115-117.
- Krishnakumar, R., Subramanian, V., Ramprakash, Y., ve Lakshmanan, A.S., 1987, Thin Film Preparation by Spray-Pyrolysis for Solar Cells, Materials Chemistry and Physics, Vol.15, 385-395.
- Kumar, S.R., Kumar, S., Sharma, S.K., Roy, D., 2015, Structure, composition and optical properties of non aqueous deposited ZnCdS nanocrystalline film, Vol.2, 4563 - 4568
- Liu Q., Lu X., Li J., Yao X., Li J.H., 2007, Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase and Electrochemical Biosensing of Glucose on Quantum Dots/Carbon Nanotubes Electrodes, Biosensors and Bioelectronics, 22, 3203–3209
- Liu, Q.Q., Shi, J.H., Li, Z.Q., Zhang, D.W., Li, X.D., Sun, Z., Huang, S.M., 2010, Morphological and stoichiometric study of chemical bath deposited CdS films by varying ammonia concentration. Physica B: Condensed Matter, 405(20), 4360-4365.
- Ma, L., Ai, X., Wu, X., 2017, Effect of substrate and Zn doping on the structural, optical and electrical properties of CdS thin films prepared by CBD method, Journal of Alloys and Compounds, 691, 399-406.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mariappan, R., Ragavendar, M., Ponnuswamy, V., 2011, Growth and characterization of Chemical Bath Deposited $Cd_{1-x}Zn_xS$ Thin Films, Journal of Alloys and Compounds, Vol.509,7337-7343
- Metin, H., 2002, Çok Tabakalı Yarıiletken İnce Film Aygıtların Üretimi ve Modellemesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Metin, H., Esen, R., 2003, Annealing studies on CBD grown CdS thin films, Journal of Crystal Growth, 258(1-2), 141-148.
- Metin, H., Erat, S., Emen, F.M., Kafadar, V., Yazici, A.N., Ari, M., Kulcu, N., 2010, The Thermoluminescence Properties of CdS Films Under Nitrogen Atmosphere, Journal of Luminescence, Vol.130, 1531-1538
- Miandari, S., Jafarian, M., Mahjani M.G., Gobal, F., Heidaripour, A., 2015, Electrochemical Determination of CdS Band Edges and Semiconducting Parameters, Bulletin of Chemical Society of Japan, Vol.88, Issue 6
- Miller J. C., Serrato R., Represas- Cardenas J. M., Kundahl, G., 2004, The Handbook of Nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 368 p.
- Millman, J. and Halkias, C. C., 1967, Electronic Devices and Circuits, McGraw-Hill Book Company, Newyork, 752 p.
- Moualkia, H., Hariech, S., Aida, M. S., 2009, Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition, Thin Solid Films, 518(4), 1259-1262.
- Nag, B.R., 1980, Electron Transport in Compound Semiconductors, Springer-Verlag, Berlin,
- National Nanotechnology Initiative, 2010, National Science and Technology Council Committee on Technology Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering and Technology ,Washington D.C.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Oladeji, I. O., Chow, L.,1997, Optimization of chemical bath deposited cadmium sulfide thin films. Journal of the Electrochemical Society, 144(7), 2342-2346.
- Omar M., 2005, Semiconductor heterojunctions and nanostructures, McGraw-Hill, 554p.
- Omar, M.A., 1975, Elementary Solid State Physics: Principles and Applications, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 658 p.
- Orhan, N., 2012, CdS, CdO ve ZnO Yarıiletken Nanoyapılarının Boyut Kontrollü Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Ouachtari, F., Rmili, A., Elidrissi, B., Bouaoud, A., Erguig, H., Elies, P. ,2011, Influence of bath temperature, deposition time and S/Cd ratio on the structure, surface morphology, chemical composition and optical properties of CdS thin films elaborated by chemical bath deposition. Journal of modern physics, 2(09), 1073.
- Pankove, J.I., 1971, Optical Processes in Semiconductor ., Dover Publications, New York, 417p.
- Park, Y.S., Choi, W., 2014, Role of the Buffer Solution in the Chemical Bath Deposition of CdS Films for CIGS Solar Cell Applications
- Paunovic, M. and Schlesinder,M., 2006, Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons, Inc, 373p.
- Pawar, S.M., Pawar,B.S, Kim, J.H., Oh-Shim Joo, Lokhande, C.D.,2011, Recent Status Of Chemical Bath Deposited Metal Chalgogenide and Metal Oxide Thin Films, Current Applied Physics, Vol.11, Issue 2, 117-161
- Ramaiah, K. S., Pilkington, R. D., Hill, A. E., Tomlinson, R. D., Bhatnagar, A. K.,2001, Structural and optical investigations on CdS thin films grown by chemical bath technique. Materials chemistry and physics, 68(1-3), 22-30.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ramaiah, K.S., Raja, V.S. ve Sharon, M., 1998, Optical and Structural Investigations on Spray Deposited CdS Films, Journal of Material Science: Materials in Electronics, Vol.9, 261-265
- Rami, M., Benamar, E., Fahoume, M., Chraibi, F., Ennaoui, A., 1999, Effect of the cadmium ion source on the structural and optical properties of chemical bath deposited CdS thin films, Solid state sciences, 1(4), 179-188.
- Rao C.N. R., Muller A., Cheetham A. K. , 2005, The Chemistry of Nanomaterials, V. 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 741 p.
- Rüzgar , H , 2010 ,Cd_{1-x}Zn_xS İnce Filmleri İçin Ohmic Ve Schottky Kontaklar, Yüksek Lisans Tezi, ESOGÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- Sakaoğlu, T., 2014, Kimyasal Banyo Tekniği Kullanılarak Cam ve ITO Altlık Üzerine CdO Nanoyapıların Büyütülmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.28
- Sanap V.B., Pawar B.H., 2009, Growth and Characterization of Nanostructured CdS Films By Chemical Bath Deposition Technique, Chalcogenide Letters, Vol.6, No. 8 , p.415 – 419
- Singh J, 2003, Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures, Cambridge University Press, 559 p.
- Sönmezoglu, S., Koç, M., Akın, A., 2012, İnce Film üretim Teknikleri, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5), 389-401
- Şahin T, Elektrodepozisyon Tekniği ile Üretilen Co ve CoFe Filmlerin, Yapısal ve Manyetodirenç Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Şişman İ, 2006, CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi İle Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tec-Yam, S., Patino R., Oliva, A.I., 2011, Chemical bath deposition of CdS on Different Substrate Orientations, *Current Applied Physics*, Vol.11, 914-920
- Tosun B.S., Pettit, C., Campbell S.A., Aydil E.S., 2012, Structure and Composition of $Zn_xCd_{1-x}S$ Films Synthesized Through Chemical Bath Deposition, *Applied Materials & Interfaces*, Vol.4., 3676-3684
- Ünveroğlu, B., 2012, Güneş Hücreleri İçin CdS Tampon Tabakaların Üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü
- Yapan, T., 2014, Fotovoltaik Güneş Gözesi Uygulamaları İçin $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmlerin Büyütülmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Yavuz, N., 2012, Kadmiyum Sülfür (CdS) İnce Filmlerin Fotovoltaik Hücre Uygulamalarında Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Yılmaz, M., 2003, Fullerenlerin Yapısına Si ve Ge Katkılanması, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Yılmaz, Ö., 2014, Kimyasal Banyo Yöntemiyle Elde Edilen $Cd_{1-x}Co_xS$ İnce Filmlerinin Bazı Yapısal, Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Yücel, O., and Şahin, O., 2016, Effect of pH on structural, optical and nanomechanical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition, *Ceramics International*, 6399-6407
- Zhang, H., Ma, X., Yang, D., 2004, Effects of complexing agent on CdS thin films prepared by chemical bath deposition, *Materials Letters*, 58(1-2), 5-9.
- Zhou, L., Hu, X., & Wu, S., 2013, Effects of deposition temperature on the performance of CdS films with chemical bath deposition. *Surface and Coatings Technology*, 228, s. 171-174.