

Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Elde Edilen
Cd_{1-x}Sn_xS Filmlerinin Bazı Fiziksel, Yapısal ve Yüzeysel
Özelliklerinin İncelenmesi

Tülay Özer

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Kasım 2010

The Investigation of Some Physical, Structural and Morphological Properties of
 $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ Films Grown by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique

Tülay Özer

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

November 2010

Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Elde Edilen Cd_{1-x}Sn_xS Filmlerinin Bazı Fiziksel,
Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi

Tülay Özer

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yard. Doç.Dr. Salih KÖSE

Kasım 2010

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Tülay Özer'in DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Elde Edilen $Cd_{1-x}Sn_xS$ Filmlerinin Bazı Fiziksel, Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE

Üye : Prof. Dr. Muhsin ZOR

Üye : Doç. Dr. Ferhunde ATAY

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ömer ÖZBAŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Derya PEKER

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
sayılı kararıyla onaylanmıştır.

tarih ve

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

$Cd_{1-x}Sn_xS$ ($0 \leq x \leq 0.5$) filmleri Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Yöntemi ile $300 \pm 5^\circ C$ taban sıcaklığındaki cam tabanlar üzerine oluşturulmuştur. X-ışını kırınım desenlerinden, elde edilen filmlerin polikristal ve hegzagonal yapıda oldukları, tanecik boyutlarının ise 23-38.5 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Film kalınlıklarının kalay katkı oranının artması ile azaldığı ve yaklaşık olarak 2.67 μm ile 1.00 μm arasında değiştiği görülmüştür. Filmlerin yasak enerji aralıklarının direkt bant geçişli olduğu ve enerji aralıklarının yaklaşık 2.44, 2.45 ve 2.46 eV değerlerinde olduğu saptanmıştır. Sıcak uç yöntemi ile bütün filmlerin n-tipi özellik gösterdikleri belirlenmiştir. Filmlerin karanlık ve aydınlatma şartlarında hesaplanan özdirenç değerlerinin karanlık ortamda $4.64 \times 10^6 - 1.24 \times 10^3 \Omega cm$ arasında, aydınlatma şartlarında ise $2.79 \times 10^3 - 1.30 \times 10^1 \Omega cm$ arasında değiştiği ve Sn katkı oranının artmasıyla azalma gösterdiği belirlenmiştir. Arrhenius grafikleri incelenerek aktivasyon enerji değerlerinin 0.011 ile 0.343 eV arasında değiştiği saptanmıştır. AFM, SEM ve optik mikroskop görüntü analizleri ile yüzey durumları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bileşik Yarıiletkenler, Kimyasal Püskürtme, Ohmik İletim, AFM, SEM, Optik Mikroskop

SUMMARY

$\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) films were deposited at $300 \pm 5^\circ\text{C}$ substrate temperature on glass substrates by ultrasonic spray pyrolysis technique. The x-ray diffraction spectra of the films showed that they are polycrystalline with the grain sizes between 23-38.5 nm and hexagonal in structure. The thicknesses of the films have been found to be in the range of $2.67 \mu\text{m}$ - $1.00 \mu\text{m}$ and thicknesses decreased with increasing Sn concentration. The materials have exhibited direct band gap characteristics with the band gap values of 2.44, 2.45 and 2.46 eV. n-type conductivity of the films were verified by the hot probe method. I-V characteristics of the films have shown ohmic conduction. The calculated values of the resistivity of the films in dark and under illumination have been found to lie in between 4.64×10^6 - $1.24 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ and 2.79×10^3 - $1.30 \times 10^1 \Omega\text{cm}$, respectively. The resistivity decreased with increasing tin concentration and under illumination. The activation energies from the Arrhenius plots of the films have been found to lie between 0.011 ile 0.343 eV. Surface situations and surface morphologies of the films were investigated by Optic Microscope, AFM and SEM analysis.

Keywords: Compound Semiconductors, Spray Pyrolysis, Ohmic Conduction, AFM, SEM, Optic Microscope

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın gerçekleştirilmesinde beni yönlendiren, bilimsel katkılarını ve tecrübesini benimle paylaşan öğrencisi olmaktan onur duyduğum saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE' ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmamın gerçekleşmesi sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyelerinden değerli hocalarım Prof. Dr. Muhsin ZOR'a ve Doç.Dr. A. Şenol AYBEK'e, SEM görüntülerinin alınmasında yardımcı olan Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR'a, samimiyetinden ve iyi niyetinden hiçbir zaman kuşku duymadığım çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Sabiha AKSAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında bilimsel deneyimlerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen, gösterdikleri ilgi, hoşgörü ve yardımları için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyelerinden değerli hocalarım Doç. Dr. Ferhunde ATAY ve Doç. Dr. İdris AKYÜZ'e, emek ve zamanlarını esirgemeyen değerli kardeşlerim Elif KETENCİ ve Meryem POLAT'a teşekkürlerimi sunarım.

Optik absorpsiyon spektrumlarının çekilmesine, bazı elektriksel ölçümlerin yapılmasına ve SEM görüntülerinin alınmasına izin veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Başkanlığı'na, X-ışını kırınım deseninin çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

Doğduğu günden itibaren önceliklerimi, hayatımın akışını tamamen değiştiren, varlığı ve o gülen yüzü ile bana hep umut ve güç veren annesi olmaktan gurur duyduğum gülyüzlüm canım oğlum Denizim'e gösterdiği sabır ve anlayış için çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	
1.1. Giriş.....	1
1.2. Yarıiletkenler.....	3
1.3. II-VI Grup Yarıiletken Bileşikler.....	6
1.4. CdS ve SnS Yarıiletken Bileşiklerinin Özellikleri.....	9
1.5. Amaç.....	11
2.YARIİLETKEN FİMLERİN ELDE EDİLMESİ	
2.1 Giriş.....	13
2.2 Kimyasal Püskürtme Yöntemi.....	13
2.3. Cd _{1-x} Sn _x S Filmlerinin Elde Edilmesi.....	16
2.3.1 Çözeltilerin Hazırlanması.....	16
2.3.2 Püskürtme Odacığı.....	17
2.3.3 Isıtıcı ve Sıcaklık Kontrolü.....	18
2.3.4. Püskürtme Başlığı.....	20
2.3.5 Taşıyıcı Gaz.....	22
2.3.6 Çözelti Akış Hızı.....	22
2.4. Deneyin Yapılışı.....	22
2.5. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları.....	23
3.Cd_{1-x}Sn_xS FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ	
3.1. Giriş.....	25
3.2. Metal Yarıiletken Yapıların Oluşturulması.....	26
3.3. Cd _{1-x} Sn _x S Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri.....	26
3.4. Cd _{1-x} Sn _x S Filmlerinin Aktivasyon Enerjileri.....	32
3.4.1 Cd _{1-x} Sn _x S Filmlerinin Sıcaklığa Göre İletkenlik Değişimleri.....	36
4. Cd_{1-x}Sn_xS FİMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ	
4.1. X-Işını Kırınımı.....	43
4.2. Cd _{1-x} Sn _x S Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri.....	46

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
5. Cd_{1-x}Sn_xS FİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ	
5.1. Giriş.....	57
5.2. Temel Absorpsiyon.....	58
5.3. Optik Metot İle Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi.....	60
5.4. Cd _{1-x} Sn _x S Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları.....	61
6. Cd_{1-x}Sn_xS FİMLERİNİN YÜZEY ÖZELLİKLERİ	
6.1. Giriş.....	68
6.2. Cd _{1-x} Sn _x S Filmlerinin SEM Görüntüleri.....	69
6.3. Cd _{1-x} Sn _x S Filmlerinin AFM Görüntüleri.....	73
6.4. Cd _{1-x} Sn _x S Filmlerinin Optik Mikroskop Görüntüleri.....	80
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	88
KAYNAKLAR DİZİNİ	91
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. (a) Kristal yapıya ait atomik düzen (b)Amorf yapıya ait atomik düzen (Aytekin Hitit).....	3
1.2. (a) Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı (b) Zinc-blende (sphalerite) kristal yapı.....	8
1.3. (a) Sıkı-paketlenmiş hekzagonal yapı (b) Hekzagonal (wurtzite) yapı.....	8
1.4. (a)Greenockite b)Hawleyite CdS kristal yapısı.....	10
2.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli püskürtme yöntemleri.....	14
2.2. Ultrasonik kimyasal püskürtme yöntemi için kullanılan sistemin şematik gösterimi.....	18
2.3. Ultrasonik kimyasal püskürtme yönteminde kullanılan sistemin fotoğrafı.....	19
2.4. Püskürtme yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve aerodinamiğinin şematik gösterimi.....	21
3.1. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken yapıların şematik gösterimi.....	26
3.2. Sıcak uç metodunun şematik gösterimi.....	28
3.3. CdS filminin karanlık ve aydınlatılmış ortamda I-V grafiği.....	29
3.4. Cd _{0,9} Sn _{0,1} S filminin karanlık ve aydınlatılmış ortamda I-V grafiği.....	29
3.5. Cd _{0,8} Sn _{0,2} S filminin karanlık ve aydınlatılmış ortamda I-V grafiği.....	30
3.6. Cd _{0,7} Sn _{0,3} S filminin karanlık ve aydınlatılmış ortamda I-V grafiği.....	30
3.7. Cd _{0,6} Sn _{0,4} S filminin karanlık ve aydınlatılmış ortamda I-V grafiği.....	31
3.8. Cd _{0,5} Sn _{0,5} S filminin karanlık ve aydınlatılmış ortamda I-V grafiği.....	31
3.9. Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişimi.....	34
3.10 CdS filmi için $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.....	36
3.11. Cd _{0,9} Sn _{0,1} S filmi için $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.....	37
3.12. Cd _{0,8} Sn _{0,2} S filmi için $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.....	38
3.13 Cd _{0,7} Sn _{0,3} S filmi için $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.....	39

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.14. Cd _{0,6} Sn _{0,4} S filmi için $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.....	40
3.15. Cd _{0,5} Sn _{0,5} S filmi için $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.....	41
3.16. Aktivasyon enerjilerini açıklamak için kurgulanan enerji bant diyagramı.....	41
4.1. Kristalde X-ışınımı kırınımı.....	45
4.2. CdS filminin X-ışını kırınım deseni.....	47
4.3. Cd _{0,9} Sn _{0,1} S filminin X-ışını kırınım deseni.....	49
4.4. Cd _{0,8} Sn _{0,2} S filminin X-ışını kırınım deseni.....	50
4.5. Cd _{0,7} Sn _{0,3} S filminin X-ışını kırınım deseni.....	52
4.6. Cd _{0,6} Sn _{0,4} S filminin X-ışını kırınım deseni.....	54
4.7. Cd _{0,5} Sn _{0,5} S filminin X-ışını kırınım deseni.....	55
5.1. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu.....	59
5.2. Direk bant aralıklı yarıiletken için absorpsiyon katsayısının foton enerjisine göre değişim grafiğinden yasak enerji aralığının belirlenmesi	61
5.3. CdS filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu, (b)($\alpha h\nu$) ² \sim (h ν) değişim grafiği.....	62
5.4. Cd _{0,9} Sn _{0,1} filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu, (b)($\alpha h\nu$) ² \sim (h ν) değişim grafiği.....	63
5.5. Cd _{0,8} Sn _{0,2} S filminin oda sıcaklığındaki (a)temel absorpsiyon spektrumu, (b)($\alpha h\nu$) ² \sim (h ν) değişim grafiği.....	64
5.6. Cd _{0,7} Sn _{0,3} S filminin oda sıcaklığındaki (a)temel absorpsiyon spektrumu, (b)($\alpha h\nu$) ² \sim (h ν) değişim grafiği.....	65
5.7. Cd _{0,6} Sn _{0,4} S filminin oda sıcaklığındaki (a)temel absorpsiyon spektrumu, (b)($\alpha h\nu$) ² \sim (h ν) değişim grafiği.....	66
5.8. Cd _{0,5} Sn _{0,5} S filminin oda sıcaklığındaki (a)temel absorpsiyon spektrumu, (b)($\alpha h\nu$) ² \sim (h ν) değişim grafiği.....	67
6.1 CdS filminin SEM görüntüsü.....	70
6.2. Cd _{0,9} Sn _{0,1} S filminin SEM görüntüsü.....	70

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.3. Cd _{0,8} Sn _{0,2} S filminin SEM görüntüsü.....	71
6.4. Cd _{0,7} Sn _{0,3} S filminin SEM görüntüsü.....	71
6.5. Cd _{0,6} Sn _{0,4} S filminin SEM görüntüsü.....	72
6.6. Cd _{0,5} Sn _{0,5} S filminin SEM görüntüsü.....	72
6.7. CdS filmine ait AFM görüntüleri.....	74
6.8. Cd _{0,9} Sn _{0,1} S filmine ait AFM görüntüleri.....	75
6.9. Cd _{0,8} Sn _{0,2} S filmine ait AFM görüntüleri.....	76
6.10. Cd _{0,7} Sn _{0,3} S filmine ait AFM görüntüleri.....	77
6.11. Cd _{0,6} Sn _{0,4} S filmine ait AFM görüntüleri.....	78
6.12. Cd _{0,5} Sn _{0,5} S filmine ait AFM görüntüleri.....	79
6.13. CdS filminin X objektif ile alınmış optik görünüşleri.....	81
6.14. Cd _{0,9} Sn _{0,1} S filminin X objektif ile alınmış optik görünüşleri.....	82
6.15. Cd _{0,8} Sn _{0,2} S filminin X objektif ile alınmış optik görünüşleri.....	83
6.16. Cd _{0,7} Sn _{0,3} S filminin X objektif ile alınmış optik görünüşleri.....	84
6.17. Cd _{0,6} Sn _{0,4} S filminin X objektif ile alınmış optik görünüşleri.....	85
6.18. Cd _{0,5} Sn _{0,5} S filminin X objektif ile alınmış optik görünüşleri.....	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri.....	7
2.1 Elde edilen $Cd_{1-x}Sn_xS$ filmlerinin kalınlıkları.....	24
3.1. Elde edilen filmlerin karanlık (ρ_k) ve aydınlatılmış (ρ_a) ortamda öz direnç değerleri.....	28
4.1. CdS filminin X-ışını kırınım deseni verileri.....	47
4.2. $Cd_{0.9}Sn_{0.1}S$ filminin X-ışını kırınım deseni verileri.....	49
4.3. $Cd_{0.8}Sn_{0.2}S$ filminin X-ışını kırınım deseni verileri.....	50
4.4. $Cd_{0.7}Sn_{0.3}S$ filminin X-ışını kırınım deseni verileri.....	52
4.5. $Cd_{0.6}Sn_{0.4}S$ filminin X-ışını kırınım deseni verileri.....	54
4.6. $Cd_{0.5}Sn_{0.5}S$ filminin X-ışını kırınım deseni verileri.....	55

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
c	: Işık hızı
d	: Kristal düzlemleri arası uzaklık
D	: Tane boyutu
e	: Temel yük
E	: Elektrik alan
E_a	: Aktivasyon enerjisi
E_c	: İletim bandı minimum enerji seviyesi
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_v	: Valans bandı maksimum enerji seviyesi
eV	: Elektron volt
h	: Planck sabiti
I	: Işık şiddeti
J	: Akım yoğunluğu
l	: Elektrot boyu
m^*	: Taşıyıcıların etkin kütlesi
Ωcm	: Ohm.santimetre
n	: İletim bandındaki elektronların yoğunluğu
n_i	: Has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu
M	: Molar
T	: Mutlak sıcaklık
v	: Elektrik alan uygulanan bir yarıiletkende taşıyıcıların sürüklenme hızı
w	: Cam taban üzerine kaplanan yarıiletken filmin kalınlığı
ρ_a	: aydınlık şartlarında özdirenç
ρ_k	: karanlık şartlarında özdirenç
σ	: Elektriksel iletkenlik

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

α	: Lineer absorpsiyon katsayısı
ν	: Işığın frekansı
τ	: Taşıyıcıların çarpışmaları arasında geçen süre
μ_n	: Elektron mobilitesi
μ_p	: Hol mobilitesi
λ_g	: Gelen fotonun dalgaboyu
θ_B	: Bragg açısı
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
UV	: Ultraviyole
XRD	: X-Ray Diffraction

1.GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Enerji insanlık yaşamı ve ülkelerin kalkınması için zorunlu ve vazgeçilmez bir ihtiyaçtır. Teknolojinin ilerlemesine bağlı olarak yaşam standardı yükseldikçe ve her geçen yıl sürekli olarak dünya nüfusu arttıkça enerjiye olan talep ve gereksinim de artmaktadır. Hızla tükenen, her geçen gün fiyatları yükselen ve çevreyi kirleten fosil enerji kaynakları yerine yenilenebilir, ucuz ve tükenmez temiz enerji kaynaklarının araştırılması ve kullanılması zorunlu hale gelmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının en büyük potansiyelini ise güneş oluşturmaktadır. Bugün dünyaya gelen güneş enerjisi, dünyada kullanılan tüm enerjinin 15-16 bin katı dolayındadır (www.elektrobilim.org/forum/attachment). Güneş enerjisinin önemli bir uygulama alanı da fotovoltaik güneş pilleridir.

İlk kez 1839 yılında Becquerel, elektrolit içerisine daldırılmış elektrotlar arasındaki gerilimin, elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlı olduğunu gözlemleyerek fotovoltaik olayını bulmuştur. Katılarda benzer bir olay ilk olarak selenyum kristalleri üzerinde 1876 yılında G.W. Adams ve R.E. Day tarafından gerçekleştirilmiştir (www.elektrik.gen.tr/icerik/güneş-pilleri-ve-teknolojik-uygulamaları). Bunu izleyen yıllarda çalışmalar bakır oksit ve selenyuma dayalı fotodiyotların, yaygın olarak fotoğrafçılık alanında ışık metrelerinde kullanılmasını beraberinde getirmiştir. 1914 yılında fotovoltaik diyotların verimliliği %1 değerine ulaşmış ise de gerçek anlamda güneş enerjisini % 6 verimlilikle elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik diyotlar ilk kez 1954 yılında Chapin tarafından silikon kristali üzerinde gerçekleştirilmiştir (Chapin, et al.,1954; Goetzberger,et al., 2000).

Fotovoltaik güç sistemleri için dönüm noktası olarak kabul edilen bu tarihi izleyen yıllarda araştırmalar ve ilk tasarımlar, uzay araçlarında kullanılacak güç

sistemleri için yapılmıştır. Fotovoltaik güç sistemleri 1960'ların başından beri uzay çalışmalarının güvenilir kaynağı olmayı sürdürmektedir.

Güneş pillerinin yeryüzünde de elektriksel güç sistemi olarak kullanılabilmesine yönelik araştırma ve geliştirme çabaları çok daha önceki yıllarda başlamış olmasına rağmen, gerçek anlamda ilgi 1973-1974 yıllarında ortaya çıkan petrol krizi ile birlikte başlamıştır. Güneş enerjisinin elektrik enerjisine çevrilmesi, basit, çevre dostu olan fotovoltaik sistemlerin araştırılması ve geliştirilmesi, maliyetinin düşürülerek yaygınlaştırılması görevi uzun yıllar üniversitelerin yüklendiği ve yürüttüğü bir görev olmuş ve bu nedenle kamuoyunda hep laboratuvarda kalan bir çalışma olarak kalmıştır. Ancak son yirmi yılda dünya genelinde çevre konusunda duyarlılığın artmasına bağlı olarak kamuoyundan gelen baskı, çok uluslu büyük şirketleri fosile dayalı olmayan yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları konusunda çalışmalar yapmaya zorlamıştır.

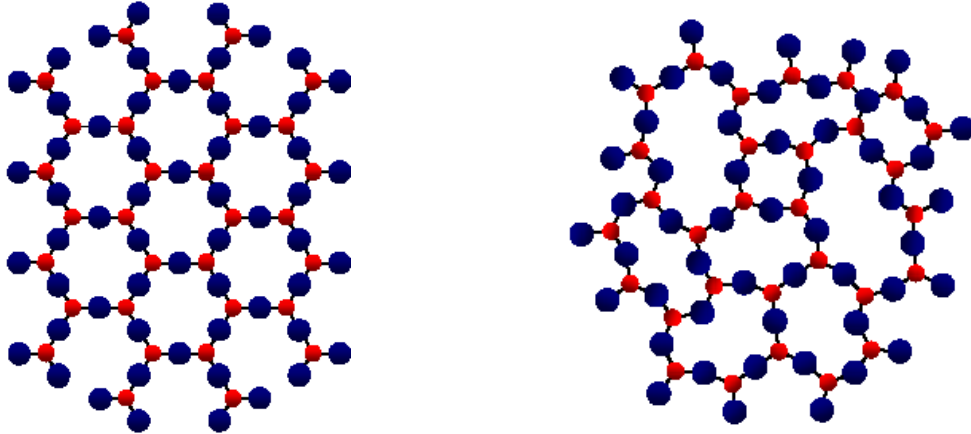
Güneş pillerinde kullanılan malzemenin ve işçiliğin azaltılması, teknolojinin basitleştirilerek maliyetlerinin düşürülmesi yönünde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları sonucu, yarıiletken malzemenin geniş yüzeyler üzerine ince film şeklinde kaplanması yöntemi çekici bir yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır. Bir yandan uzay çalışmalarında kendini ispatlamış silisyum kristaline dayalı güneş pillerinin verimliliğini artırma çabaları ve diğer yandan alternatif olmak üzere çok daha az yarıiletken malzemeye gerek duyulan ve bu nedenle daha ucuza üretilebilecek yarıiletken filmler üzerindeki çalışmaların da artmasına sebep olmuştur. Dolayısıyla başta güneş enerjisi sistemleri olmak üzere, elektronik ve optoelektronik devre elemanlarında kullanılan yarıiletken ince filmlerin optik, elektrik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi teknolojik gelişmelere paralel olarak daha da önemli hale gelmiştir. Bu çalışmamızda $Cd_{1-x}Sn_xS$ ($0 \leq x \leq 0.5$) filmlerinin fiziksel, yapısal ve yüzeysel özellikleri incelenerek bu gelişmelere katkıda bulunulması amaçlanmıştır.

Yarıiletken filmler tek kristal, polikristal ve amorf şeklinde üç grup olarak karşımıza çıkmaktadır. Tek kristal filmlerin üretimi ileri teknoloji ve yüksek maliyet gerektirdiğinden daha çok düşük maliyetli ve pratik olarak elde edilen polikristal

filmler tercih edilmektedir. Polikristal filmler elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken fotodetektörler, lazerler gibi birçok uygulama alanlarına sahiptirler.

1.2. Yarıiletkenler

Katıların en önemli özelliği amorf (cam) ve kristal yapıda bulunmalarıdır. Amorf katıların yapıları düzensiz olup gelişigüzel yayılmışlardır, katıların kristal yapısı ise maddeyi oluşturan atom yapıları o katıya özgü belli bir sıraya dizilerek oluşur (Şekil 1.1.). Gerçekte kristal yapıya sahip bir katı tümüyle tek tip bir sıralanmadan ibaret değildir. Bu katıda atomik sıralamalardan oluşan küçük bölgecikler vardır. Küçük bir bakır telde bu bölgeciklerden milyonlarca bulunur. Bu tür kristallere polikristaller denir. Eğer katı cisim tümü ile aynı düzende ise veya tek bölgecikten oluşuyorsa tek kristal adını alır. Doğadaki tek kristaller kuartz (SiO_2), kayatuzu (NaCl), yakut ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \%0,05 \text{ Cr}$) ve elmas (C) olarak sayılabilir.



(a)

(b)

Şekil 1.1. (a) Kristal yapıya ait atomik düzen (b) Amorf yapıya ait atomik düzen
(Aytekin Hitit)

Katılar elektriksel özelliklerine göre, yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler olmak üzere üç grupta toplanırlar. Enerji bant teorisine göre, valans bandı tamamen dolu ve iletim bandı tamamen boş olan katılara “yalıtkan” adı verilir. Valans ve iletim bantları üst üste binen katılara “iletken” adı verilir ve tüm metaller bu gruba girerler. Valans ve iletim bantları arasındaki yasak enerji aralığı yalıtkanlarda olduğu kadar geniş olmayan katılara ise “yarıiletken” adı verilir.

Yarıiletkenler çok çeşitli olmakla beraber en önemlileri element yarıiletkenler, bileşik yarıiletkenler ve alaşım yarıiletkenlerdir. Element yarıiletkenler; Ge ve Si gibi aynı atomdan oluşan yarıiletkenlerdir. Atomlar kovalent bağlarla birbirlerine bağlanmışlardır. Bileşik yarıiletkenler; iki veya daha çok elementten meydana gelen yarıiletkenlerdir. Bileşik yarıiletkenlerde, elektronegatiflikteki farklılıktan dolayı kristal bağlanma iyonik ve kovalent bağlanmanın bir kombinasyonudur (Örneğin GaAs ve InP). Alaşım yarıiletkenler ise bileşiğe belirli miktarda farklı bir elementin katılmasıyla oluşturulan üçlü ya da dörtlü yarıiletkenlerdir. Bu katılarda bant yapısı ve örgü sabiti gibi fiziksel özellikler kendisini meydana getiren ikili yarıiletkenlerden farklıdır (Örneğin $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ ve $Al_xGa_{1-x}As$).

Si ve Ge gibi periyodik tablonun IVA grubunda bulunan elementler tipik yarıiletkenlerdir. Doğada en iyi bilinen yarıiletken malzeme olan Si ve Ge mikroçip üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğal yarıiletkenler iletim bandında çok az sayıda serbest elektron bulundurdıkları için akımı çok iyi iletmezler. Yani doğal bir yarıiletkenin öz direnci iletkeninkine göre çok büyüktür. Bununla beraber GaAs veya ZnSe gibi periyodik tablonun IIIA-VA ve IIA-VIA gruplarında bulunan elementlerin özel kombinasyonlarından da bileşik yarıiletkenler olarak adlandırdığımız yapay yarıiletkenler elde edilmektedir. İndiyum fosfat (InP) ve galyum arsenik (GaAs) gibi ikili, InGaAs gibi üçlü ve InGaAlAs gibi dörtlü alaşımlar da elektronik ve optoelektronik cihazların üretiminde temel elemanlardır.

Günümüzün elektronik sanayisi, ileri teknolojinin kullanıldığı ve üretildiği birimlerin başında gelmektedir. Elektronik ve optoelektronik teknolojisinin en temel

taşlarından birisi ise yarıiletken malzemelerdir. Yarıiletkenlerin özdirençleri sıcaklık, optik uyarılma ve içerisine yerleştirilen katkı maddesi ile büyük ölçüde değiştirilebilir.

Bir yarıiletken materyale, As, P, Sn gibi son yörüngelerinde 5 elektron bulduran yabancı atomlar katkılanarak iletim bandındaki serbest elektron sayısını arttırabilir ve dolayısıyla daha fazla iletim sağlanabilir. Bu şekilde katkılanmış yarıiletkenlere serbest taşıyıcıların çoğunun elektronlar olması sebebiyle n-tipi yarıiletkenler denir. Saf yarıiletkenlere, Al, B, Ga gibi son yörüngelerinde 3 elektron bulduran yabancı atomlar katkılanarak valans bandındaki serbest hol sayısını arttırabilir ve dolayısıyla daha fazla iletim sağlanabilir. Bu şekilde katkılanmış yarıiletkenlere ise serbest taşıyıcıların çoğunun holler olması nedeniyle p-tipi yarıiletkenler adı verilir. Elektriksel özelliklerindeki bu çeşitlilik ve değişim elektronik aygıt tasarlanmasında yarıiletkenleri önemli kılmıştır. Bu tip elektronik cihazlar günlük hayatımızda kullanıldığı gibi askeri ve uzay teknolojisinde de vazgeçilmezler arasındadır.

Çok çeşitli uygulama alanlarına sahip olan yarıiletkenlerin belirgin özelliklerinden biri $T=0$ K'de yalıtkan olmalarıdır. Yasak enerji aralıkları, 0.2-3 eV aralığında olan yarıiletkenler ısı uyarılmayla erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik gösterirler. Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin özdirençleri 10^{-3} - 10^9 Ωcm , yalıtkanların 10^{14} - 10^{22} Ωcm , metallerin ise 10^{-6} Ωcm mertebesindedir. Özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletkenler Ge ve Si materyalleridir. Bu grupta yer alan karbon yalıtkanır ($E_g=5.5\text{eV}$). Gri kalay ise yarıiletkenidir.

III-V bileşikler de yarıiletkenlerin diğer önemli bir sınıfını oluştururlar. Bu bileşikler periyodik tablonun üçüncü ve beşinci grup elementlerinin bileşik oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle elde edilirler. Bu gruba InSb, GaAs, GaP ve InAs örnek verilebilir. III-V bileşikler kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler, bağlanma tipi de ağırlıklı olarak kovalent bağlanmadır. Diğer bir grup yarıiletkenleri ise II-VI bileşikler oluştururlar. II-VI bileşiklerinde bağlanma iyonik ve kovalenttir. Bu bileşikler hem

kübik hem de hegzagonal yapıda kristallenirler. Bu grubun bileşiklerine CdO, ZnO, CdS, ZnS, CdZnS ve CdSnS örnek verilebilir (Omar, 1975; Durlu, 1992).

1.3. II-VI Grup Yarıiletken Bileşikler

Kimyasal formülü AB olan yarıiletken bir bileşikte A elemanı iki değerlikli ve B elemanı altı değerlikli ise bunlara II-VI bileşikleri adı verilir. Periyodik tablonun iki değerlikli olan atomları Zn, Cd, Hg ile altı değerlikli O, S, Se ve Te aralarında oniki tane ikili bileşik oluştururlar. 1.4-4 eV arasında değişen enerji bant aralığına sahip II-VI bileşikleri geniş bant aralıklı yarıiletken materyaller olarak bilinirler (Nag, 1980). Bu nedenle bu bileşikler fotovoltaik güneş pilleri, kızılötesi dedektörler, elektrolüminesans diyotlar, lazerler, radyasyon dedektörler gibi teknolojide ve bilimsel çalışma alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Jain, 1993).

Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri Çizelge 1.1'de verilmiştir. II-VI bileşiklerinden olan yarıiletkenler, hem kübik (sphalerite) hem de hegzagonal (wurtzite) kristal yapıda kristallenmektedir (Nag, 1980; Ma, et al.,2004).

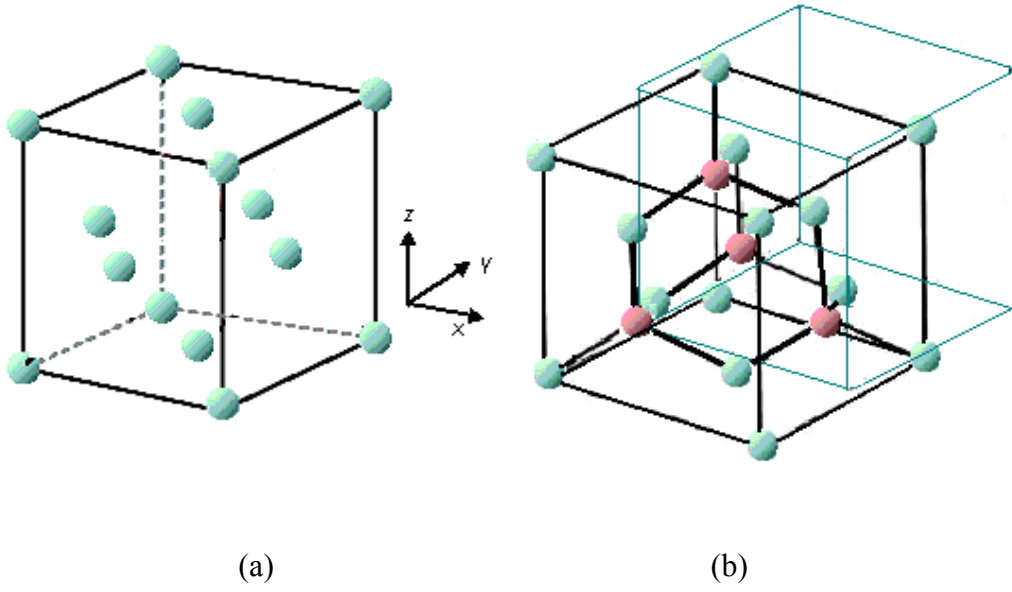
Kübik yapıda ikili bileşiği oluşturan atomlardan biri, diğer türün dört atomu tarafından eşit uzaklıkta olacak şekilde çevrilmiştir. Komşu atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki yüzey merkezli kübik yapıdan oluşmaktadır. Her kübik yapı aynı tür atomlardan meydana gelmiştir. Şekil 1.2.(a)'da yüzey merkezli kübik yapı (fcc), Şekil 1.2.(b)'de ise kübik (sphalerite) yapı gösterilmiştir.

Hekzagonal (wurtzite) yapıdaki atomların yerleşim düzeni ise kübik yapıya benzemektedir. Bu yapıda ise bir atom, diğer türün dört atomu tarafından tetrahedral olarak çevrilmiştir. Atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı paketlenmiş hegzagonal örgüden oluşmuştur. CdS, ZnO, ve CdSe gibi II-VI grup yarıiletken bileşikler genellikle hegzagonal wurtzite kristal yapısına sahip bileşiklerdir.

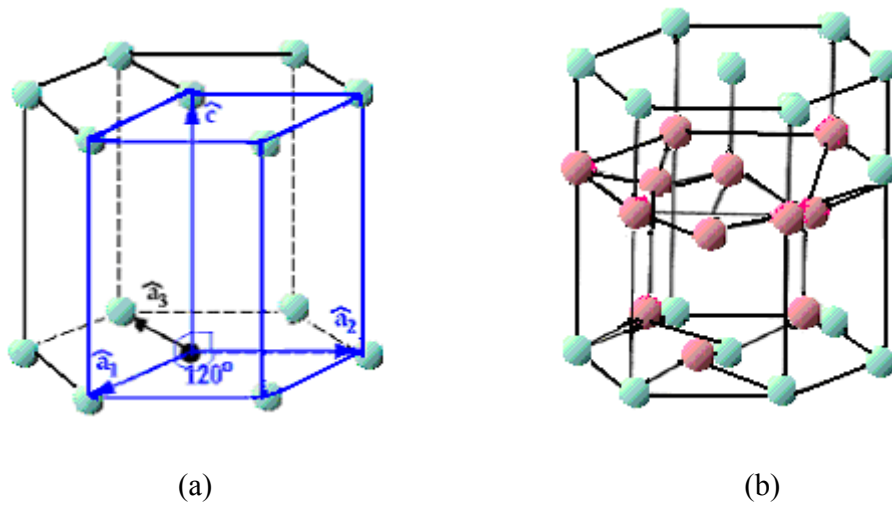
Şekil 1.3.(a)'da sıkı-paketlenmiş hegzagonal yapı ve Şekil 1.3.(b)'de hegzagonal (wurtzite) yapı verilmiştir (Nag, 1980).

Çizelge 1.1. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (Sze, 1981; Fahrenbruch, 1977; Reddy, et al., 2003)

Materyal	İletkenlik tipi	E_g (eV)
CdO	n	2.45
CdS	n	2.42
CdSe	n	1.70
CdTe	n	1.47
ZnS	n	3.60
ZnO	n	3.20
ZnSe	n	2.67
ZnTe	p	2.25
ZnSSe	n	3.12
ZnCdS	n	2.80



Şekil 1.2. (a) Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı (b) Zinc-blende (sphalerite) kristal yapı (Nag 1980)



Şekil 1.3. (a) Sıkı-paketlenmiş hekzagonal yapı (b) Hekzagonal (wurtzite) yapı (Nag, 1980)

Hem kübik hem de hekzagonal yapıdaki atomlar, tetrahedral örgü simetrisine göre dizilmişlerdir. Bu iki yapıda atomun en yakın komşusu olarak diğer türden dört tane atom, en yakın ikinci komşu olarak aynı tür atomdan on iki tane vardır. Kübik ve hekzagonal yapı arasındaki benzerlikten dolayı, II-VI bileşiklerinin enerji-bant yapıları da birbirine benzemektedir. II-VI yarıiletken bileşikleri kimyasal buhar depolama (CVD), elektrokimyasal çöktürme, vakumda buharlaştırma ve kimyasal püskürtme (spray pyrolysis) gibi çeşitli yöntemlerle elde edilebilmektedirler.

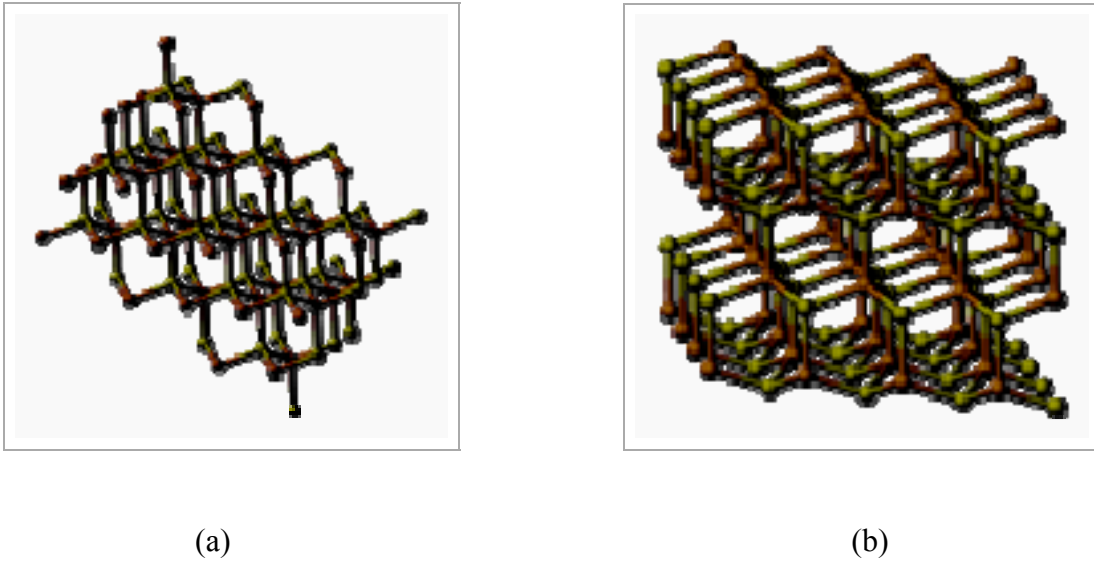
1.4. CdS ve SnS Yarıiletken Bileşiklerinin Özellikleri

Kadmiyum sülfür (CdS) ve üçlü bileşik yarıiletken filmler optoelektronik aygıt üretiminde kullanılabilmeleri, gaz sensörleri, ışık yayan diyotlar, fotoelektrokimyasal güneş pilleri ve optik fiberler için uygun optik ve elektriksel özelliklere sahip olmaları nedeniyle de son 20 yıl içerisinde oldukça cazip hale gelmişlerdir. Kadmiyum (Cd) periyodik cetvelin II-B gurubu elementi olup atom numarası 48, atom ağırlığı ise 112.411 g/mol'dür. Cd mavi-beyaz renkte yumuşak bir metal olup bir bıçakla dahi kolayca kesilebilir ve bazı yönleri ile çinkoya oldukça benzemektedir. Cd ve tüm bileşikleri zehirlidir, bu yüzden çıplak elle temasından kaçınılmalıdır. Sülfür (S) VI-A gurubu elementi olup, atom numarası 16, atom ağırlığı ise 32 g/mol'dür. CdS, II-VI gurubu, sarı-turuncu renkte bir yarıiletken malzeme olup erime noktası 1750 °C, yoğunluğu ise 4.83 g/cm³'tür.

CdS daha kararlı hekzagonal wurtzite yapı (Greenockite mineralinde bulunur) ve kübik zinc blende yapı (Hawleyite mineralinde bulunur) olmak üzere iki farklı kristal formda oluşabilir. Greenockite mineraline ilk kez 1840 yılında İskoçya'da bir tünel inşaatı sırasında rastlanmış ve arazi sahibi Lord Greenock olması nedeniyle bu ad verilmiştir.

CdS oda sıcaklığında 2.42-2.45 eV (Megahid, et al., 2004; Ernits, et al., 2007) arasında değişen geniş yasak enerji aralığına sahip olması nedeni ile güneş pili

uygulamalarında pencere materyali olarak geniş yer bulmaktadır. n-tipi iletkenliğe sahip CdS üretimi n-CdS/p-CuInSe₂ ve n-CdS/p-CdTe heteroeklem güneş pilleri ile ilgili çalışmaların başlamasıyla büyük önem kazanmıştır (Megahid, et al., 2004; Moons, et al., 1996; Touskovo, et al., 1997).



Şekil 1.4. (a) Greenockite (b) Hawleyite CdS kristal yapısı
(http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_sulfide)

CdS bileşiği, [Cu₂S ($E_g=1.2$ eV); InP ($E_g=1.35$ eV); CuInSe₂ ($E_g=1.01$ eV); CdTe ($E_g=1.45$ eV)] heteroeklem güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılmaktadır (Mathew, et al., 1995). Direkt bant geçişli CdS yarıiletken bileşiği heteroeklem güneş pilleri için uygun bir pencere materyalidir. Pencere materyalleri düşük özdirenç ve yüksek geçirgenlik gibi iki özelliğe sahip olmalıdır. Fakat CdS filmlerinin özdirençlerinin yüksek olması kullanımlarını kısıtlamaktadır. Daha düşük dirence sahip CdS filmleri elde etmede yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi katkılama yöntemidir. Şu ana kadar birçok çalışmada In, Fe, Ni, B elementleri ile katkılama işlemi üzerinde durulmuş ve kalay katkısı ise çok az incelenmiştir (Ghosh, et al., 2006). CdS filmlerinin elde edilmesinde ısıl buharlaştırma, ultrasonik kimyasal püskürtme ((ultrasonik spray pyrolysis (USP)), elektrokimyasal çöktürme gibi çeşitli

yöntemler kullanılmıştır. Bu teknikler arasında ultrasonik kimyasal püskürtme yöntemi karmaşık aletler ve vakum gerektirmeyen, daha geniş yüzeyli filmlerin elde edilmesini sağlayan basit, ekonomik aynı zamanda farklı elementlerin katılanmasına da imkan veren uygun bir yöntemdir (Ahmad-Bitar, 2000). CdS bileşiklerinin oda sıcaklığındaki öz direnç değerleri $1 \times 10^{6-7} \Omega \text{cm}$ mertebesindedir (Hiee, et al., 2006; Chaure, et al., 2003).

CdS yarıiletken filmi, püskürtme yöntemiyle en kolay elde edilen yarıiletken tabakalardan biridir. CdS yarıiletken filmlerin elde edilmesinde CdCl_2 ve tioüre veya N-N dimetil tioüre kullanılır. Çözeltiler belirli oranda karıştırılıp ısıtılan taban üzerine püskürtüldüğünde, açığa çıkan Cd ve S atomları sıcak taban üzerinde birleşerek CdS filmi oluştururlar. CdS filmi ilk olarak 1966'da Skarman ve Chamberlin tarafından püskürtme yöntemiyle elde edilmiştir. Isıtılan taban üzerine püskürtülen CdCl_2 ve $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ karışım çözeltisinin kimyasal reaksiyonu



şeklinindedir (Krishnakumar, et al., 1987; Bougnot, et al., 1986; Brown, et al., 1990; Ramariah, et al., 1998).

Periyodik tablonun IV. ve VI. Grup elementlerinden oluşan SnS bileşiği ise bir absorplayıcı olarak ince film heteroeklem güneş pillerinin üretim çalışmalarında kullanım alanı bulmuştur. SnS bileşiği, bozunmuş NaCl yapısında kristalize olur. Genellikle p-tipi iletkenliğe sahip olan SnS filmlerinin yasak enerji aralığı, yaklaşık 1.1 eV olarak karşımıza çıkmaktadır (Ghazali, et al., 1998).

1.5. Amaç

Bu çalışmadaki amacımız, ultrasonik kimyasal püskürtme yöntemi ile $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) yarıiletken bileşiğini elde ederek bu filmlerin bazı fiziksel, yapısal ve

yüzeysel özelliklerini incelemektir. Çalışmamız doğrultusunda, $Cd_{1-x}Sn_xS$ yarıiletken filmleri $300\pm 5^\circ C$ taban sıcaklığında ve farklı kalay konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin X-ışını kırınım desenlerine bakılarak kristal yapıları incelenmiş, oda sıcaklığında optik absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak yasak enerji aralıkları hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Filmlerin karanlık ve aydınlık şartları altında ve ayrıca düşük sıcaklıklarda elektriksel özellikleri incelenmiştir. Son olarak AFM, SEM ve optik mikroskop görüntülerinden yüzey özellikleri incelenmiştir.

2. YARIİLETKEN FİMLERİN ELDE EDİLMESİ

2.1. Giriş

Kimyasal püskürtme yöntemiyle yarıiletken film elde etme çabalarının başlangıcı 1940'lı yıllara dayanmaktadır. İlk kez 1951 yılında Mochel, SnCl_2 çözeltisini hava yardımıyla püskürterek SnO_2 filmlerini elde etmiştir. 1960'lı yıllarda Chamberlin ve Skarman, bu yöntemi kullanarak geniş yüzeyli CdSe ve CdS filmlerini elde etmişlerdir (Zor, 1982; Fahrenbruch, 1977). Yarıiletken filmlerden bazılarının ışığa duyarlı olduğunun anlaşılması bu filmlerin fotovoltaiik güneş pilleri için kullanılabilirliğini gündeme getirmiştir. 1970 yılından itibaren ise bu yöntemle üçlü, dörtlü ve beşli yarıiletken filmler elde edilmeye başlanmıştır.

Bu çalışmada II-IV-VI üçlü yarıiletken bileşiklerinden olan $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) yapısındaki filmler ultrasonik kimyasal püskürtme yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

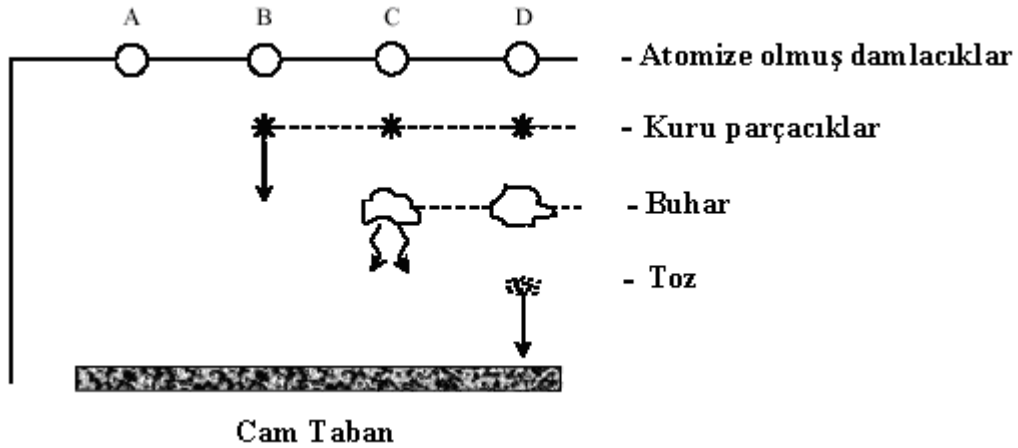
2.2. Kimyasal Püskürtme Yöntemi

Kimyasal püskürtme tekniğinde elde edilmesi istenilen yarıiletken film için uygun çözeltiler hazırlanarak sıcak cam tabanlar üzerine azot gazı (N_2) ya da basınçlı hava yardımıyla atomize edilerek belirli bir sürede püskürtülür. 100°C ' den daha yüksek taban sıcaklıklarında filmlerin sulu çözeltileri kullanılır. Hazırlanacak çözeltilerde çözücü olarak deiyonize su ve bazı durumlarda da etil alkol (ethanol) kullanılabilir. Taban sıcaklığı aralığına göre çözücü seçimi yapılır. Etil alkol 200°C taban sıcaklığına kadar kullanılabilir. Bununla birlikte, daha yüksek taban sıcaklığı değerleri için çözücü olarak deiyonize su kullanılmalıdır (Bougnot ve ark. 1986). Taşıyıcı gaz seçiminde filmlerin yapısında meydana gelecek oksitlenme göz önünde

bulundurulmalıdır. Bu nedenle oksitlenmeyi önlemek ya da en aza indirebilmek amacıyla, püskürtme gazı olarak azot gazı tercih edilmektedir.

Bu yöntem, üretimde karmaşık aletler gerektirmeyen, kısa zamanda diğer yarıiletken üretme tekniklerine göre cm^2 boyutunda daha geniş yüzeyli filmler elde edilmesini sağlayan basit ve ekonomik bir tekniktir (Lee, et al.,2001; Ramachandran, et al., 2005). Elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar püskürtme hızı ve süresi, taban sıcaklığı, taban ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe ve püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının boyutlarıdır.

Çözelti damlacıklarının film oluşturacak tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaştırılmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır. Herhangi bir nedenle damlacığın tabana ulaşamaması onların kütlelerine bağlıdır. Damlacıkların boyutlarının farklı olmasından dolayı farklı çöktürme yöntemleri vardır (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Damlacık boyutuna bağlı çeşitli püskürtme yöntemleri (Viguie ve Spitz 1975; Siefert, 1984)

Şekil 2.1.'de A sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu çok büyüktür. Damlacıkların çevreden absorpladığı ısı, tabana ulaşmaya kadar buharlaşmasına yeterli değildir. Böylece damlacık tabana çarptığında kuru bir çökelti bırakarak buharlaşır. Bu süreçte taban sıcaklığı düşer ve kötü bir film oluşur.

B sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu A sürecine göre daha küçüktür. Tabana ulaşan parçacıkların bir bölümü buharlaşır ve bir bölümü de yoğunlaşır. Bu süreçte de film yüzeyinde delikler ve çatlaklar ya da kavlamalar oluşur.

C sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu A ve B sürecindekilere göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir. Damlacıklar tabana ulaşmadan içerisindeki su buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir ve tabana yapışır. Bu reaksiyon olayı dört safhadan oluşur. Bunlar;

- 1) reaksiyon moleküllerinin tabana difüzyonu,
 - 2) yüzeyde bir veya birden çok molekülün absorbe olması,
 - 3) örgü içerisinde birleşme ve
 - 4) tabana ulaşan bazı moleküllerin yüzeyden uzaklaşması
- gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.

D sürecinde ise damlacıkların boyutları çok küçük olduğundan tabana ulaşmadan buharlaşırlar. Moleküller tabana toz halinde tutunduğundan film oluşumunu bozarlar (Siefert, 1984).

Bu dört sürecin içerisinde en ideal film C sürecinde elde edilir. Püskürtme yönteminde taban olarak silisyumlu camlar, çelik, titanyum, tungsten, alüminyum gibi metaller de kullanılır. Ayrıca payreks camlar, seramik, düşük taban sıcaklıklarında plastik ve polimer tabanlar da kullanılabilir.

Kimyasal püskürtme yöntemi ile film elde etmenin diğer yöntemlere göre bazı dezavantajları olmasına karşın, ekonomik ve kolay bir yöntem olduğu için tercih edilmektedir. Ayrıca film elde etmek için püskürtülmek üzere hazırlanan çözeltiye

istenen miktarda katkı yaparak filmin fiziksel özelliklerini kolaylıkla değiştirebilmek gibi avantajları vardır. İkili, üçlü, dörtlü ve beşli alaşımların elde edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3. Cd_{1-x}Sn_xS Filmlerinin Elde Edilmesi

Cd_{1-x}Sn_xS (0 ≤ x ≤ 0.5) filmleri Şekil 2.2.'de ve Şekil 2.3.'te gösterilen ultrasonik kimyasal püskürtme deney setinde elde edilmiştir. Bu filmlerin elde edilmesi için, öncelikle kullanılacak materyalleri içeren kimyasal maddelerin çözeltileri belirli molaritelerde hazırlanmıştır. Cd_{1-x}Sn_xS filmlerinin çözeltilerinin hazırlanmasında, çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Burada x alt indisi başlangıç püskürtme çözeltisi içerisindeki kalayın oranını göstermektedir. Daha sonra farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler, T=300±5°C taban sıcaklığına kadar ısıtılmış olan cam tabanlar üzerine püskürtülerek filmler oluşturulmuştur.

2.3.1. Çözeltilerin hazırlanması

Filmlerin içerisinde bulunması istenilen Cd, Sn ve S elementlerini içeren bileşiklerin kimyasal tuzları, saf su içerisinde ayrı ayrı çözdürülerek belirli molaritelerde çözeltiler hazırlanmıştır. Her çözelti hazırlanırken homojenliği sağlamak için bileşikler ilk önce 50 ml saf su içerisinde karıştırıcıda karıştırılarak çözdürülmüşlerdir. Daha sonra çözelti saf su ilavesiyle istenilen miktara tamamlanmıştır.

i) CdCl₂H₂O çözeltisinin hazırlanması

Kadmiyum (Cd) kaynağı olarak formül ağırlığı 201.32 g mol⁻¹ olan CdCl₂H₂O tuzu kullanılmıştır. % 98'lik CdCl₂H₂O tuzu suda kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti

0.05M konsantrasyonunda ve 1000 ml'lik saf su içerisinde 10.2714 g $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$ tuzu çözdürülerek hazırlanmıştır.

ii) $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin hazırlanması

Kalay (Sn) kaynağı olarak $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılmıştır. %98'lik $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu, suda yavaş ve zor çözünebilen bir bileşiktir ve formül ağırlığı 225.63 gmol^{-1} 'dir. Çözelti 0.01M konsantrasyon için 100 ml'lik saf su içerisinde 0.2302 g $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu çözdürülerek hazırlanmıştır.

iii) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ çözeltisinin hazırlanması

Sülfür (S) kaynağı olarak $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (tioure) kullanılmıştır. %98'lik $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, formül tartısı 76.11 gmol^{-1} olup suda kolay çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0.05M konsantrasyonunda ve 1000 ml'lik saf su içerisinde 3.8831 g $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ çözdürülerek hazırlanmıştır.

Bu çözeltiler hazırlandıktan sonra ayrı ayrı saf su ile temizlenmiş şişelerde saklanmışlardır. $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) formundaki filmleri elde etmek için, belirli miktarlarda çözeltilerden alınmıştır. Örneğin toplam çözelti 100 ml olacak şekilde $x=0.1$ için $\text{Cd}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}$ bileşiğinin çözeltisini oluşturmada, 0.05M'lık $\text{CdCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 45 ml, 0.01M'lık $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 5 ml ve 0.05 M'lık $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ çözeltisinden ise 50 ml alınarak bir kap içerisinde karıştırılmıştır. Toplam 100 ml'lik çözelti bu hali ile kullanılabilir duruma gelmiştir.

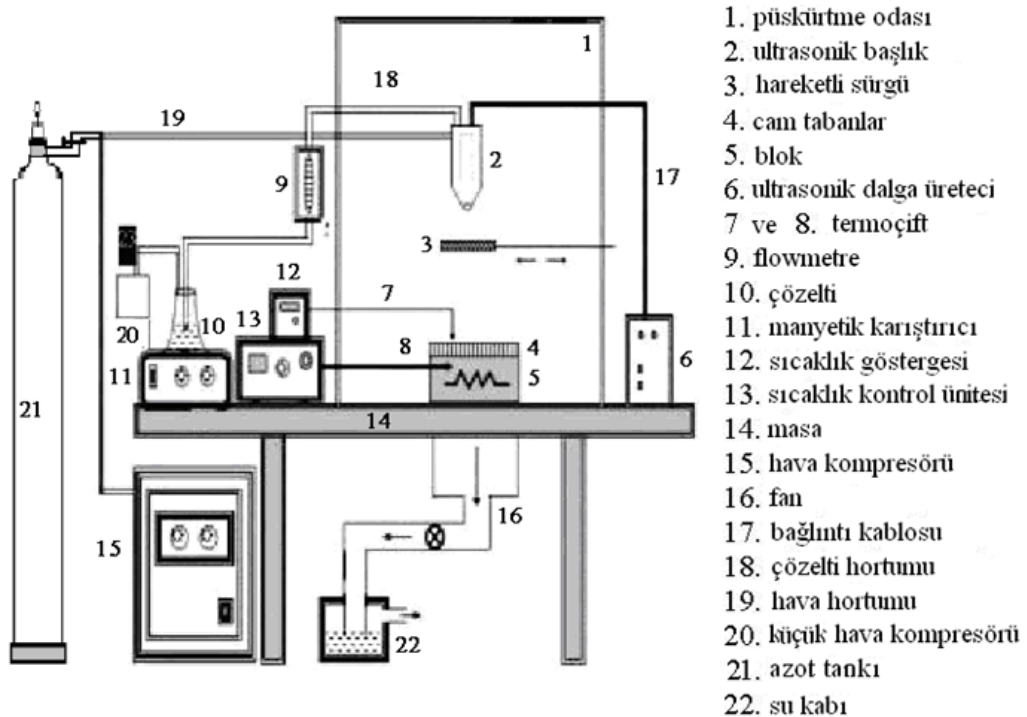
2.3.2. Püskürtme Odacığı

Şekil 2.3.'te görülen püskürtme odası $1 \times 1 \times 1 \text{ m}^3$ ebatlarında çift cidarlı paslanmaz çelikten yapılmıştır. Püskürtme esnasında kabin içerisinde açığa çıkan atık gazlar masanın altında bulunan içi su dolu kap içerisinde geçirilerek temiz hava olarak dışarı atılmaktadır.

2.3.3. Isıtıcı ve Sıcaklık Kontrolü

Taban sıcaklığı, gömme rezistanslı bronz bloklu 5-6 kW'lık bir elektrikli ısıtıcı ile sağlanmakta ve dijital bir gösteregeye bağlanmış demir-konstantan termoçift ile kontrol edilmektedir. Cam taban ile termoçift arasındaki temas indiyum ile sağlanmaktadır.

Bu yöntemde taban sıcaklığının sabit bir değerde tutulması çok zor olduğundan istenen taban sıcaklığından $\pm 5^{\circ}\text{C}$ gibi bir sapma olmaktadır. Püskürtme sırasında püskürtülen çözelti ve taşıyıcı gaz taban sıcaklığının bir miktar düşmesine neden olduğundan, istenen sıcaklık sınırlarında kalabilmek için taban önceden ve daha yüksek sıcaklıkta ısıtılmalıdır. Taban sıcaklığı film kalınlıkları için etkili bir parametredir (Sasikala, et al., 2000).



Şekil 2.2. Ultrasonik kimyasal püskürtme yöntemi için kullanılan sistemin şematik gösterimi

Genel olarak düşük taban sıcaklıkları filmlerin kalın, yüksek taban sıcaklıkları ise filmlerin ince olmasına neden olmaktadır. Cam tabanların üzerine yerleştirildiği 15.00x15.00x2.00 cm³ ebatlarındaki gömme rezistanslı bronz blokların zamanla üzerlerinde oksit tabakaları olduğundan belirli aralıklarla uygun fırçalar kullanarak temizlenmesi taban sıcaklığının homojen olmasına katkı sağlar (Köse vd., 2000).



Şekil 2.3. Ultrasonik kimyasal püskürtme yönteminde kullanılan sistemin fotoğrafı (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı)

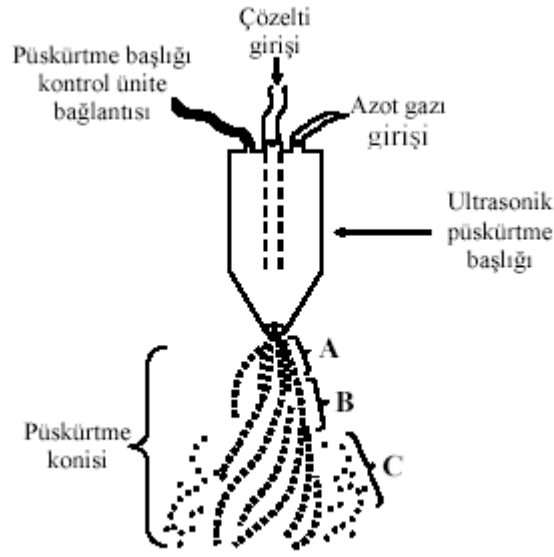
2.3.4. Püskürtme Başlığı

Püskürtme başlığı püskürtülecek çözeltiyi atomize etmek için kullanılmaktadır. Püskürtme başlığı, püskürtme işlemi sırasında püskürtme gazının yardımıyla, ucunda oluşan vakumla, çözeltinin atomize edilmesini sağlar. Püskürtme yönteminde cam veya paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlıkları kullanılabilir. Bu çalışmada paslanmaz çelikten yapılmış ultrasonik püskürtme başlığı kullanılmıştır. Şekil 2.4.'te püskürtme başlığı ve püskürtme başlığından çıkan damlacıkların sıcak cam tabanlara ulaşmaya kadar geçen değişik aşamalar gösterilmiştir.

Şekil 2.4.'te görülen şematik gösterimin A bölgesinde; çözelti atomize edilerek, taşıyıcı gaz (N_2) tarafından püskürtme başlığının ucundan hızlandırılır. Bu bölgede akış girdaplı ve koni şeklindedir. Çözelti damlacıkları sıkışık haldedir.

B bölgesinde; taşıyıcı gaz girdaplı akış yapan çözeltiliye kesme kuvvetleri uygular ve sonuçta atomize damlacıklar oluşur. Damlalar birbirlerinden uzaklaşarak sıcak tabana doğru hareket ederler. Damlacıkların hızı, A bölgesindekilere göre düşüktür. Akış püskürtme başlığının ucundan B bölgesinin sonuna kadar bir helis görünümündedir.

C bölgesi tabana çok yakın olduğu için gerçekte istenmeyen bir durumdur. Bu bölgenin oluşumu püskürtme başlığının ucundaki mekanik aşınma veya çözeltilerin bıraktığı tortuların akışı bozarak düşük hızlı damlacıklara neden olmasından kaynaklanmaktadır (Zor,1982). Tortuları önlemek için her püskürtme işlemi sonunda püskürtme başlığından saf su geçirilerek püskürtme başlığı temizlenmelidir. Bölgedeki damlacıkların hızı A ve B bölgelerindeki damlacıkların hızlarından daha düşüktür. Bu nedenle, çözelti geniş bir yüzeye dağılmaktadır ve daha küçük parçalara ayrılmaktadır. Bu küçük damlacıklar sıcak tabana ulaştığı anda kimyasal ayrışmanın olduğu pyrolysis meydana gelir.



Şekil 2.4. Püskürtme yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve aerodinamiğinin şematik gösterimi

Ultrasonik başlık kullanılarak elde edilen film yüzeyleri daha homojen ve buna bağlı olarak da daha kaliteli olmaktadır. Çalışma sırasında püskürtme başlığının püskürtme çıkış kısmının belirli zaman aralıklarında temizlenmesi gerekmektedir. Bu işlemler yapılmadığında taban üzerine püskürtülen damlacıkların geometrisi bozulmakta ve bu da taban sıcaklığında ani değişimler meydana getirdiği için tabanların kırılmasına neden olmaktadır (Köse, 2000; Akyüz,2005).

Yarıiletken filmler elde edilirken, püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe için en uygun değer 30-40 cm dir. Uzaklığın bu değerlerin altında olması taban üzerinde tortular oluşturduğundan taban sıcaklığının kontrolü zorlaşır. Bu değerlerin üzerinde olması durumunda ise taban üzerine düşen damlacık sayısının azalmasına, taban sıcaklığının artmasına ve dolayısıyla filmlerin düzgün kalınlıklara sahip olmamasına neden olmaktadır (Kamada, et al., 2006; Köse vd., 2000). Film kalınlıklarının artması kristalleşme derecesini olumsuz etkileyebilmektedir.

2.3.5. Taşıyıcı Gaz

Çözelti, basıncı 0.2 kg/cm^2 olan azot (N_2) gazı yardımıyla atomize edilmiştir. Azot gazı basıncı, azot tüpü üzerinde bağlantılı ve el ile kontrol edilebilen $0-1 \text{ kg/cm}^2$ aralıklı bir manometre yardımı ile istenilen değerde sabit tutulmuştur. Azot gazı miktarı da, azot tüpü ile bağlantılı olan $0-200 \text{ kg/cm}^2$ aralıklı diğer bir manometreden kontrol edilmiştir. Basınç değerlerinin artırılması cam tabanların hızlı soğumasına ve sıcaklığın sabit değerde tutulamamasına neden olmaktadır. Basınç değerlerinin azaltılması da püskürtülen çözeltinin atomize edilemeyerek bozuk film oluşumuna sebep olmaktadır.

2.3.6. Çözelti Akış Hızı

Çözelti akış hızı elde edilecek filmlerin kalitesi açısından oldukça önemlidir. Çözelti akış hızının uygun değerden yüksek olması gözenekli filmlerin oluşmasına, düşük olması da enerji ve zaman kaybına neden olmaktadır. Püskürtülecek çözeltilerin akış hızını belirlemek için akış ölçer (flowmeter) kullanılmış ve akış hızı yaklaşık 5 ml/dak olarak ayarlanmıştır.

2.4. Deneyin Yapılışı

$\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) filmlerini elde etmek için $11 \times 13 \text{ mm}^2$ ebatlarında düzgün olarak kesilmiş Objekttrager marka 1 mm kalınlığında mikroskop camları kullanılmıştır. Bu camlar istenilen boyutlarda kesildikten sonra deterjanlı saf su ile kaynatılmış ve daha sonra deiyonize su ile durulanmıştır. Durulanan camlar sıcak hava ile kurutularak teker teker kromik asitten geçirilmiş ve deiyonize su ile durulandıktan sonra kurutulmuştur. Püskürtme öncesinde püskürtme başlığının ucunda çözelti damlacıklarının cam tabanlara düşmesini önlemek için sürgülü kap püskürtme başlığının ağız kısmına gelecek şekilde sürülmüştür. Püskürtme için hazırlanan cam

tabanlar merkezde olacak şekilde bakır blok üzerine yaklaşık 90 cm^2 'lik bir alana düzgün ve aralıksız olarak dizilmişlerdir. Bu işlemler bittikten sonra püskürtme odasının penceresi kapatılarak sistem deney için hazır hale getirilmiştir.

Bütün hazırlıklar tamamlandıktan sonra elektrik ısıtıcısı ve taban sıcaklıkları panodan kontrol edilmeye başlanmıştır. Taban sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaşmaya kadar, ısıtma işlemine devam edilmiştir. Taban sıcaklığı istenilen değerden $\sim 15-20 \text{ }^\circ\text{C}$ daha yüksek bir değere getirilmiştir. Çünkü ilk püskürtme anında, püskürtülen çözeltinin sıcaklığı taban sıcaklığından küçük olduğundan gaz akışıyla birlikte tabanda ani sıcaklık düşmelerine neden olmaktadır. İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra azot gazının basıncı 0.2 kg/cm^2 ve çözelti çıkış anahtarı açıldığında çözelti akış hızı akış ölçerden $\sim 5 \text{ ml/dak}$ olarak ayarlanmış ve püskürtme süresi ~ 15 dakika sürmüştür.

Püskürtme başlığı altındaki sürgülü kap geri çekilerek deneye başlanmıştır. Püskürtme işlemi boyunca azot gazı basıncı, çözelti akış hızı ve taban sıcaklığı sürekli kontrol edilmiştir.

Püskürtme işlemi bittikten sonra, ısıtıcının akımı kesilmiş ve 10-15 dakika kadar bir süre azot gazı püskürtülmeye devam edilmiştir. Daha sonra sürgülü kap püskürtme başlığının altına getirilerek azot gazı kapatılmıştır. Yaklaşık 12-15 saat soğumaya bırakılan filmlerden homojen görünümlü olanlar seçilip, petri kaplarına konulmuştur.

2.5. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerinde elde edilen $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) filmlerinin kalınlıkları Phe-101 Discrete Wavelength Ellipsometre kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler 635 nm dalgaboyu kullanılarak yapılmıştır. Kalınlığı ölçülecek film, kaplı yüzeyi yukarı yani lazer ışınlarını göreceğ şekilde yerleştirilmiş ve üzerine düşey nokta lazer

kaynağından ışın düşmesi için merkezlenmiştir. Yansıyan ışın tekrar 180 derece yukarı yansımali ve geldiği delikten tekrar girecek şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra düşeyle açı yapan lazer ışını kaynağı ve detektör düşeyle sırasıyla 20°, 30°, 40°, 50° ve 60° açılara mekanik olarak ayarlanarak veriler alınmıştır. Elde edilen filmlerin kalınlıkları Çizelge 2.1.'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Elde edilen $Cd_{1-x}Sn_xS$ filmlerinin kalınlıkları

Materyal	Kalınlık (μm)
CdS	2.67
$Cd_{0.9}Sn_{0.1}S$	2.01
$Cd_{0.8}Sn_{0.2}S$	2.22
$Cd_{0.7}Sn_{0.3}S$	1.34
$Cd_{0.6}Sn_{0.4}S$	1.07
$Cd_{0.5}Sn_{0.5}S$	1.00

3. Cd_{1-x}Sn_xS FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

3.1. Giriş

Bir yarıiletkenin elektriksel özellikleri oluşturulan p-n eklemleri ve metal-yarıiletken yapılar için çok önemlidir. Yarıiletkenlerin özdirencini hesaplamak için ohm kanunundan yararlanılmakta ve elektriksel bağlantılar metal kontaklar kullanılarak sağlanmaktadır. Metal-yarıiletken kontaklar modern elektronik cihazlarda çok sık kullanılmaktadır. Bunun başlıca nedeni böyle bir yapıda, azınlık akım taşıyıcılarının düz elektrik alan uygulanmış ise, engeli aşarken; ters besleme yapılmış ise bu bölgeyi boşaltırken çok hızlı hareket edebilmeleridir. Bu büyük avantajdan, hızlı çalışması gereken birçok elektronik sistemin yapılmasında faydalanılır. Bu nedenle yarıiletken malzemelerin elektriksel özellikleri ayrıntılı bir biçimde incelenmektedir.

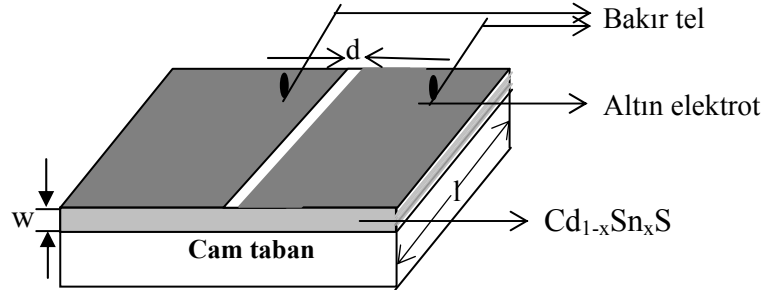
Metal-yarıiletken arasında ihmal edilebilir düzeyde düşük empedansa sahip kontak, ohmik kontak olarak tanımlanmaktadır (Kao and Hwang, 1979). Ohmik kantağın materyalin akım-voltaj karakteristiğini etkilememesi gerekmektedir. Dolayısıyla ohmik kontak serbest taşıyıcı geçişine engel olmayacaktır (Bar-Lev. 1984, Kao and Hwang, 1979). Metal kontak olarak alüminyum, altın, bakır, platin, indiyum gibi metaller kullanılır.

Yarıiletken materyallerin dc iletkenlik özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için öncelikle metal-yarıiletken yapıların oluşturulması gereklidir. Bu yapıların oluşturulması ile yarıiletken materyallerin akım-voltaj karakteristikleri elde edilebilir ve yarıiletkenin iletim özelliği belirlenebilir.

3.2. Metal Yarıiletken Yapıların Oluşturulması

Metal-yarıiletken yapılar oluşturulurken, film üzerinde iki metal kontak arasında kalan yarıiletken bölge alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Açıkta kalan kısımlara vakumda kimyasal buhar depolama tekniği ile, 10^{-5} torr basınçta 2500\AA kalınlığında altın elektrot kaplanarak metal-yarıiletken yapılar oluşturulmuştur (Şekil 3.1.). Filmler üzerinde metal elektrotlar düzlemsel formda, Leybold Heraus 300 Univex model vakumda kimyasal buhar depolama cihazında yapılmıştır.

Şekil 3.1.'de, w ; cam taban üzerine kaplanan yarıiletken filmin kalınlığını, d ; elektrotlar arasındaki mesafeyi ve l ; elektrot boyunu göstermektedir. $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) filmleri için elektrotlar arası uzaklık d ve elektrot boyu l değerleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken yapıların şematik gösterimi

3.3. $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ Filmlerinin Akım-Voltaj Karakteristikleri

300 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen katkısız ve Sn katkılı CdS filmlerinin oda sıcaklığında akım-voltaj karakteristikleri incelenmiştir. Ölçümler Hewlett Packard 4140 pA meter/DC Voltage Source ölçüm cihazı kullanılarak karanlık ve 11.7 lux UV

lamba ile 51W/m^2 şiddetinde aydınlatılmış ortamda elde edilmiştir. DC voltaj kaynağının ölçüm aralığı, uygulanan voltaj değerleri için 0.01-100 V arasında değişmektedir.

$\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ filmleri için oda sıcaklığında elde edilen ölçüm sonuçlarından 0-40V aralığında akım-voltaj (I-V) değişim grafikleri çizilmiştir (Şekiller 3.3-8). İletim mekanizmalarını belirlemek için I-V grafiklerinin geometrik eğimleri bulunmuş ve elde edilen filmlerin karanlık ortamda ohmik iletim özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle, hesaplar ve yorumlar filmlerin ohmik iletim özellik gösterdiği kabul edilerek yapılmıştır.

I-V karakteristikleri kullanılarak karanlık ortamda 0-40 V aralığı ve aydınlatılmış ortamda 40V değeri için filmlerin özdirenç değerleri hesaplanmış ve Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Çizelge 3.1. den görüldüğü gibi kalay konsantrasyonu arttıkça filmlerin özdirencinde belirli oranda bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedenini kalay atomlarının yasak enerji aralığı içerisinde tuzaklar oluşturmalarına bağlayabiliriz. Işığın etkisi ile birlikte elde edilen filmlerde kalay konsantrasyonu arttığında özdirencin daha da azaldığı gözlenmektedir. Buradan da $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ filmlerinin ışığa karşı duyarlı oldukları sonucuna varılmıştır.

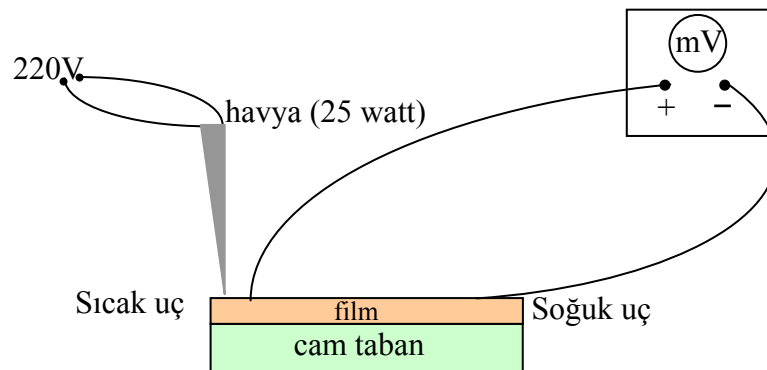
Elde edilen $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ filmlerinin iletkenlik türünün sıcak uç metodu kullanılarak n-tipi olduğu belirlenmiştir. Sıcak uç yöntemi; soğuk metal taban üzerine yerleştirilmiş numune yüzeyi üzerine, küçük bir alanda sıcaklık uygulamak anlamına gelmektedir. Numune üzerinde oluşturulan iki metal kontak birisi oldukça yakın mesafeden elektrikli havaya yardımı ile ısıtılır ve iki metal kontak arasına doğru bağlanmış bir voltmetre yardımı ile mV mertebesinde voltaj değerleri alınır. Sıcak uç yöntemi şematik olarak Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Bu durumda;

- a) Voltmetrenin polaritesi çoğunlukla değişmiyorsa yani pozitif değerleri gösteriyor ise numune n-tipidir.

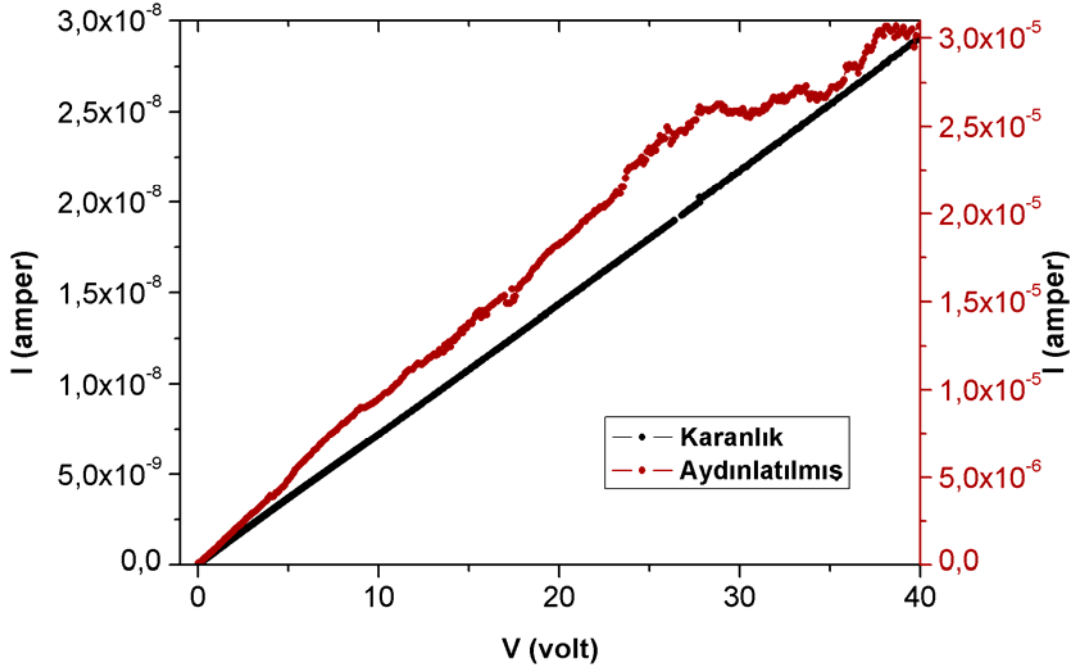
b) Voltmetre çoğunlukla negatif değerleri gösteriyorsa yani voltmetrenin polaritesi değişiyorsa yarıiletken p-tipi iletkenlik türü söz konusudur.

Çizelge 3.1. Elde edilen filmlerin karanlık (ρ_k) ve aydınlatılmış (ρ_a) ortamda özdirenç değerleri

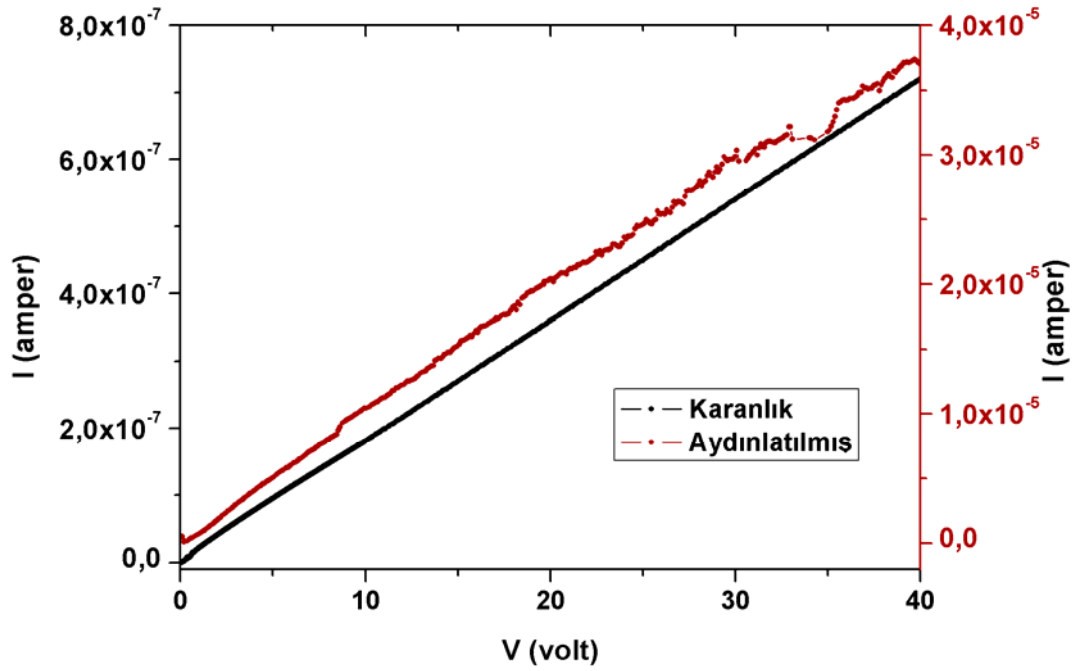
Materyal	d(mm)	l(mm)	ρ_k (Ωcm)	ρ_a (Ωcm)
CdS	0.88	1.11	4.64×10^6	2.79×10^3
$\text{Cd}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}$	0.80	1.02	1.42×10^5	2.77×10^3
$\text{Cd}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{S}$	0.63	1.05	1.24×10^3	1.30×10^1
$\text{Cd}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{S}$	0.92	1.02	6.74×10^5	2.36×10^3
$\text{Cd}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}$	0.58	1.01	5.03×10^3	8.75×10^2
$\text{Cd}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}$	0.67	1.10	5.67×10^3	3.61×10^2



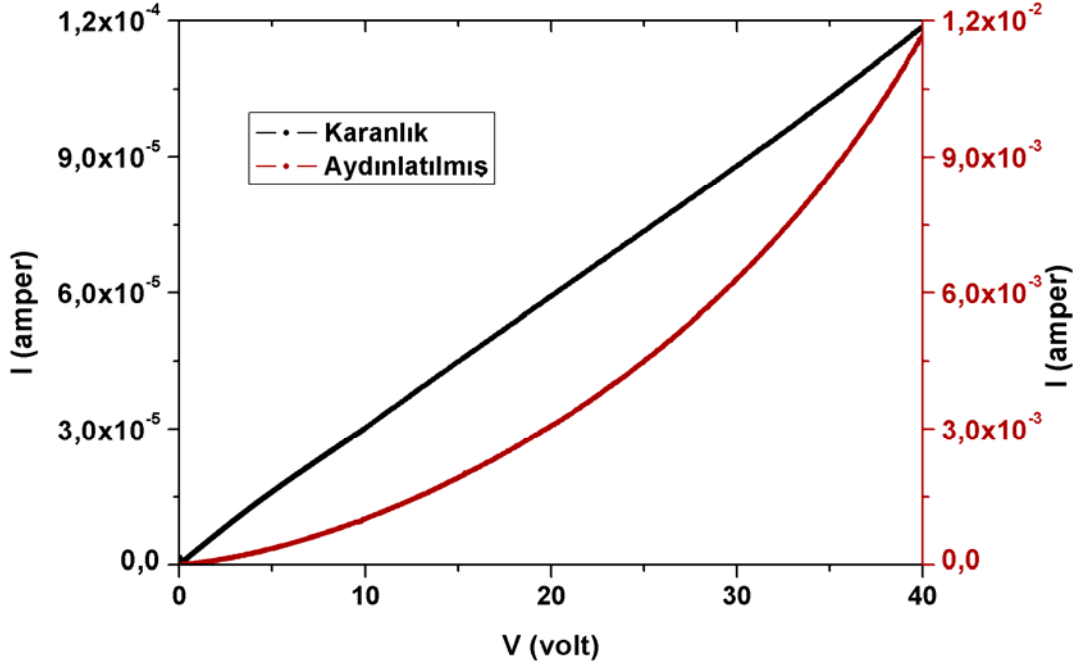
Şekil.3.2. Sıcak uç metodunun şematik gösterimi



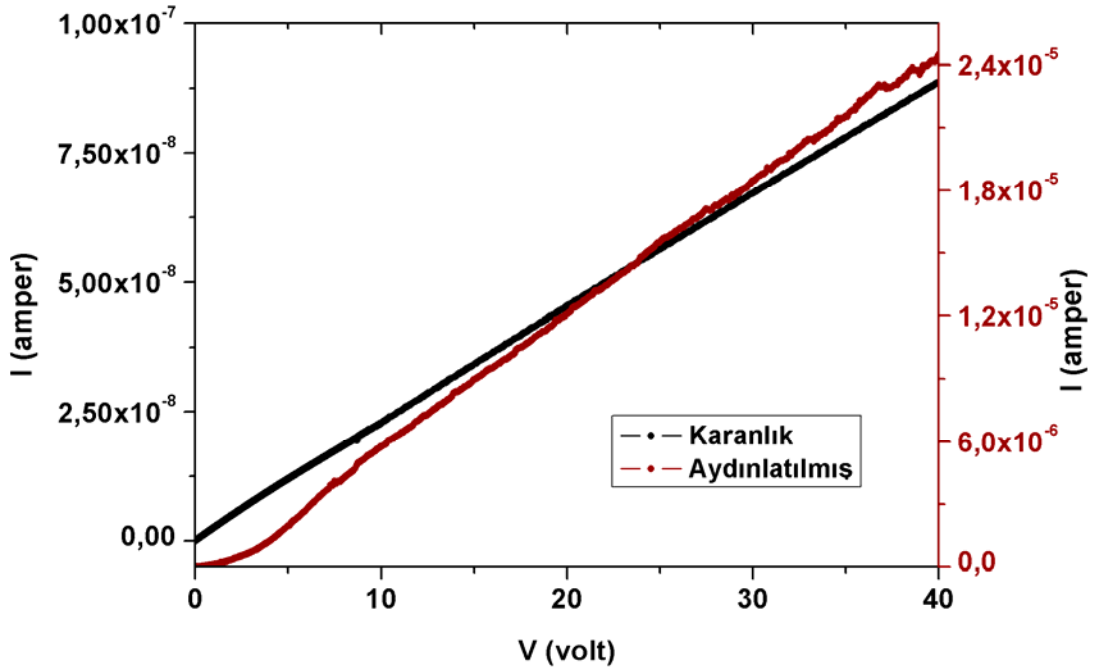
Şekil 3.3. CdS filminin karanlık ve aydınlatılmış ortamda I-V grafiği



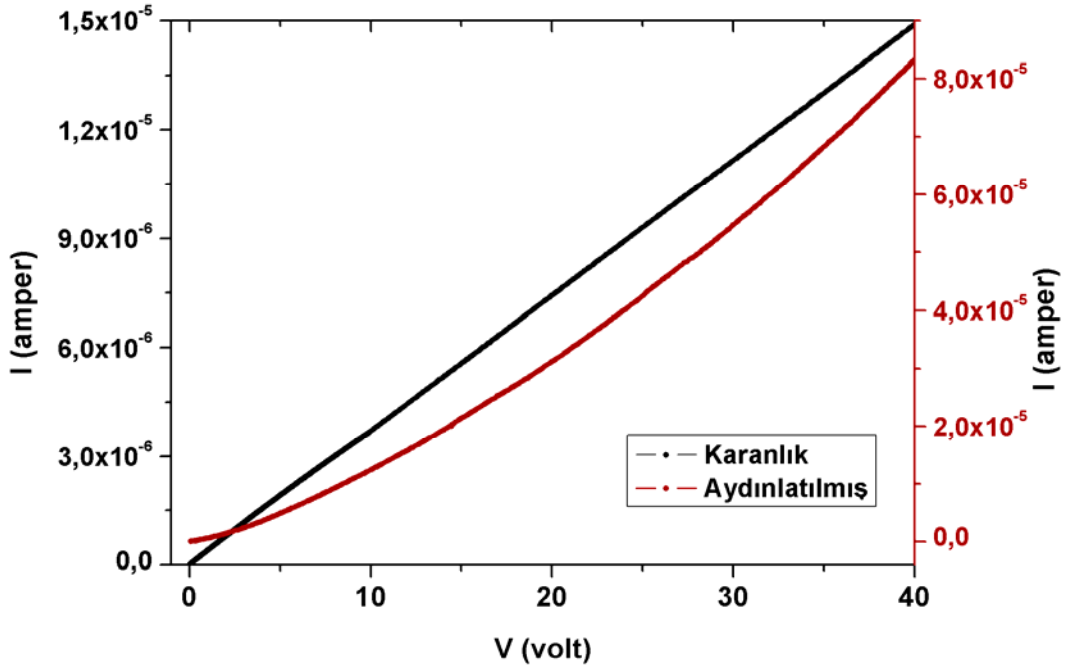
Şekil 3.4. $\text{Cd}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}$ filminin karanlık ve aydınlatılmış ortamda I-V grafiği



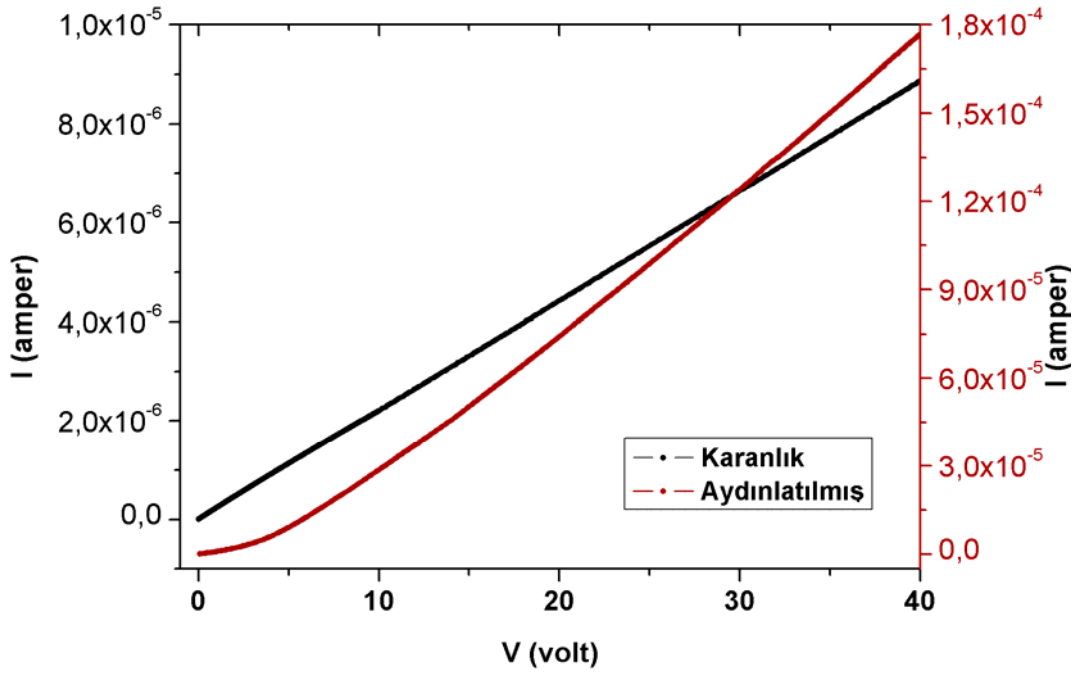
Şekil 3.5. $\text{Cd}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{S}$ filminin karanlık ve aydınlatılmış ortamda I-V grafiği



Şekil 3.6. $\text{Cd}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{S}$ filminin karanlık ve aydınlatılmış ortamda I-V grafiği



Şekil 3.7. $\text{Cd}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}$ filminin karanlık ve aydınlatılmış ortamda I-V grafiği



Şekil 3.8. $\text{Cd}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}$ filminin karanlık ve aydınlatılmış ortamda I-V grafiği

3.4. Cd_{1-x}Sn_xS Filmlerinin Aktivasyon Enerjileri

Kimyasal bağlanmalarda bir reaksiyonun oluşabilmesi, bir molekülün kovalent bağının kırılabilmesi için enerjiye ihtiyaç vardır. Bir atom veya parçacık, fiziksel veya kimyasal değişimler sırasında, yüksek enerjili bir durumdan daha kararlı bir duruma geçebilir. Bunun için önce kararsız duruma geçişi sağlayacak kadar ΔE enerjisini alması gerekir. Bu reaksiyonu sağlayacak yeterli en küçük enerji miktarına aktivasyon enerjisi adı verilir ve E_a ile gösterilir. Aktivasyon enerjisinden daha büyük veya eşit enerjilere sahip parçacıklar, buldukları yarı kararlı durumdan kararlı duruma potansiyel enerji engelini aşarak geçebilirler.

İletkenlerde elektrik akımına sadece elektronlar katkıda bulunurken, yarıiletkenlerde elektrik akımına hem elektronlar hem de holler katkıda bulunurlar. n-tipi bir yarıiletkene elektrik alanı uygulandığı zaman, elektronlar elektrik alanın tersi yönünde hareket ederek net bir elektrik akımı oluştururlar. Bu elektriksel iletkenlik,

$$\sigma_e = ne^2\tau/m^* \quad (3.1)$$

eşitliği ile verilir. Bu durumda iletkenlik

$$\sigma_n = ne \mu_n \quad (3.2)$$

$$\sigma_p = pe \mu_p \quad (3.3)$$

olur. Bu denklemlerden de görüldüğü gibi elektriksel iletkenlik, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite ile orantılıdır. Mobilite (μ) yarıiletkenlerde sıkça kullanılan önemli bir niceliktir. Bir yarıiletkene elektrik alan uygulandığında, elektron ve hollerin sürüklenme hızları elektrik alanının büyüklüğüyle orantılıdır ve bu orantı sabiti

mobilitedir. Yani mobilite, birim elektrik alan başına düşen yüklü parçacığın sürüklenme hızı olarak adlandırılır.

$$\mu = v/E \quad (3.4)$$

Mobilite, yarıiletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığa bağlıdır. İyonize katkı atomlarının ve fononların bulunması, serbest yüklerin ortalama serbest yollarını küçültür ve çarpışma sayısını artırır. Bu durum mobilitenin azalmasına neden olur. Elektronun etkin kütlesi küçük olduğunda mobilitesi büyük olur (Omar, 1975). Elektrik alan uygulanan bir yarıiletkende, elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu olan J,

$$J = J_n + J_p = e(n \mu_n + p \mu_p) \quad (3.5)$$

ile verilir. Elektriksel iletkenlik, birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlandığından,

$$\sigma = J/E \quad (3.6)$$

şeklinde yazılır ve $n=p=n_i$ olduğu has yarıiletkenler için iletkenlik

$$\sigma_p = e n_i (\mu_n + \mu_p) \quad (3.7)$$

şekline dönüşür. Burada n_i yarıiletken için has (intrinsic) taşıyıcı yoğunluğudur ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Taşıyıcı yoğunluğu $n_i(T)$,

$$n_i(T) = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (3.8)$$

bağıntısı ile verilir. n_i değeri yerine yazılıp exponansiyel terim dışındaki ifade σ_{oi} olarak gösterilirse has yarıiletkenlerde iletkenlik için;

$$\sigma_i = \sigma_{oi} e^{-E_g/2kT} \quad (3.9)$$

bağıntısı elde edilir. Katkılı yarıiletkenlerde ise iletkenlik

$$\sigma_e = \sigma_{oe} e^{-E_a/kT} \quad (3.10)$$

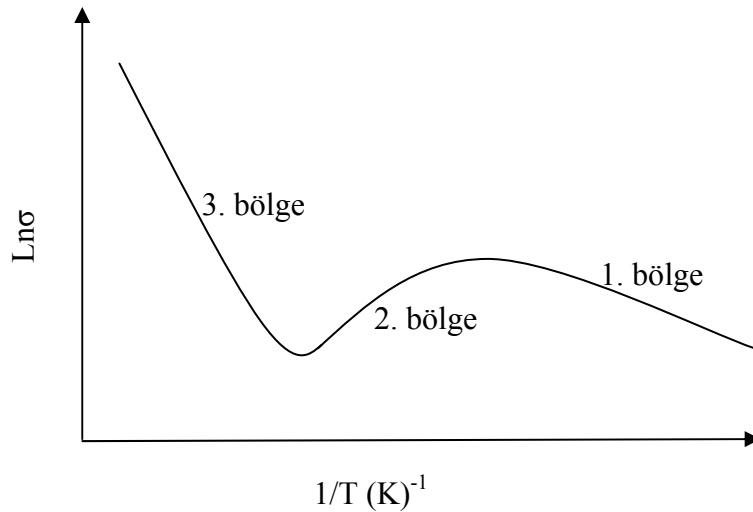
şeklinindedir. Katkılı bölgeye karşılık gelen eşitlik (3.10.)'da k Boltzmann sabiti ve T , mutlak sıcaklıktır.

Genelde bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik σ ,

$$\sigma = \sigma_{oi} e^{-E_g/2kT} + \sigma_{oe} e^{-E_a/kT} \quad (3.11)$$

biçiminde yazılabilir.

Yüksek sıcaklıklarda ilk terim etkili olur ve yarıiletken has yarıiletken özelliği taşır. Ancak düşük sıcaklıklarda ikinci terim etkili olur ve katkılı bölgeye geçiş olur. İletkenliğin sıcaklığa karşı değişimi n-tipi bir yarıiletken için incelendiğinde Şekil 3.9.' da gösterilen üç bölge karşımıza çıkmaktadır. Sıcaklık arttığı zaman taşıyıcı konsantrasyonu artmakta ve dolayısıyla iletkenlikte artmaktadır.



Şekil 3.9. Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişimi

1. bölgede sıcaklık çok düşük olduğundan elektronlar donör enerji seviyelerinden iletim bandına geçerler. Valans bandından iletim bandına elektronların geçişi azdır. İletkenlikteki bu artış katkı atomlarından kaynaklanmaktadır ve bu bölge katkılı (extrinsic) bölge olarak adlandırılmaktadır.

2. bölgede, sıcaklık arttıkça donörlerin tamamı iyonlaşmış olurlar. Sıcaklığın artmasıyla fononların yoğunluğu da artacağından, elektron-fonon çarpışmaları nedeniyle çarpışmalar arası geçen süre(τ) azalacak ve dolayısıyla mobilite küçülmüş olacaktır. Bu bölgedeki sıcaklık aralığında valans bandından iletim bandına geçiş yeteri kadar büyük olmaz ve materyal de çok katkılı değil ise şekil 3.9.'da görüldüğü gibi iletkenlikte azalma görülür. Mobilitenin azalmasıyla birlikte iletkenlik bir miktar azalacaktır. Bu bölgede serbest elektronların sayısı sabit kalmaktadır. Bu da katkı atomlarının tamamen iyonlaştığını ve termal örgü titreşimlerinin hala valans elektronlarını uyarmak için yetersiz kaldığını göstermektedir. Sonuç olarak bu bölgenin varlığı iki parametreye bağlıdır. Birincisi katkı atomlarının konsantrasyonu ikincisi ise katkı atomlarının iyonlaşma enerjisidir.

3. bölgede, daha yüksek sıcaklıklarda yeterli ısı enerjisi nedeniyle çok sayıda elektron valans bandından iletim bandına geçer. İletim bu bölgede yarıiletkenin yapısal özelliği olan has iletkenlik şeklinde olur (Bar-Lev 1993; Solymar ve Walsh 2004). Bu bölgedeki doğrunun eğimi dar bant aralıklı yarıiletkenler için yasak enerji aralığına karşılık gelse de geniş bant aralıklı yarıiletkenlerde derin tuzaklara karşılık gelmektedir.

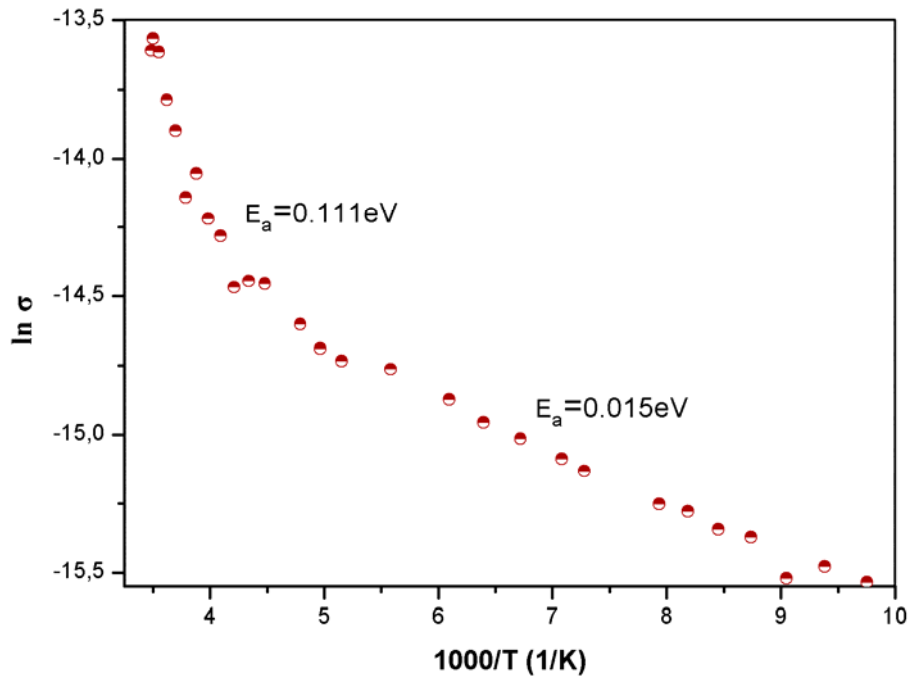
O halde 2. bölge için iletkenlikteki artış, katkı atomlarından kaynaklanmakta ve bu bölge katkılı bölge olarak adlandırılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda bu bölgeye karşılık gelen (3.10) iletkenlik ifadesinin logaritması alınarak;

$$\ln \sigma/\sigma_o = -E_a/kT \quad (3.12)$$

ifadesi elde edilir. $\ln \sigma$ nın $1000/T$ ye göre çizilen grafiğin eğiminden de aktivasyon enerjisi bulunabilir.

3.4.1. $Cd_{1-x}Sn_xS$ filmlerinin sıcaklığa göre iletkenlik değişimleri

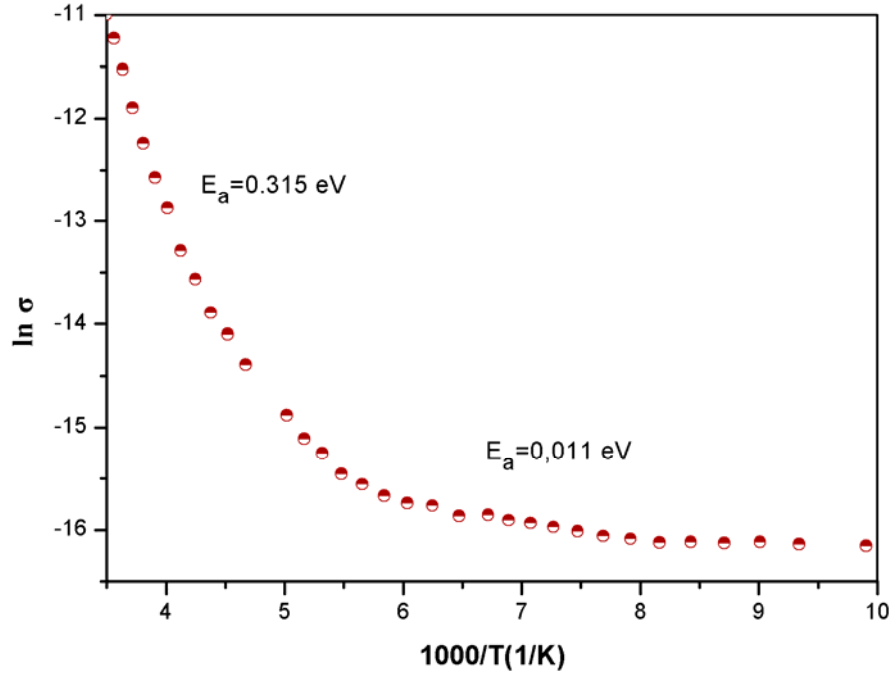
Elde edilen $Cd_{1-x}Sn_xS$ filmlerinin iletkenlik-sıcaklık değişim verileri Fluke Voltage/Current Calibraton Model 382a ve Keithley 619 Electrometer Cryostat sistemi kullanılarak alınmıştır. Şekil 3.10-15'te $Cd_{1-x}Sn_xS$ filmlerine ait akımın sıcaklıkla değişim grafikleri verilmiştir.



Şekil 3.10. CdS filmi için $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği

CdS filmi için iki bölge tespit edilmiştir. Farklı sıcaklık aralığındaki bu iki bölgeden 0,015eV değerindeki aktivasyon enerjisi donörlerin iyonlaşma enerjisi olarak yorumlanmış, kısmen boşalmış tane sınırlarındaki kusurlar ile sığ tuzakların da bu aktivasyon enerjisine katkı sağlayabileceği düşünülmüştür.

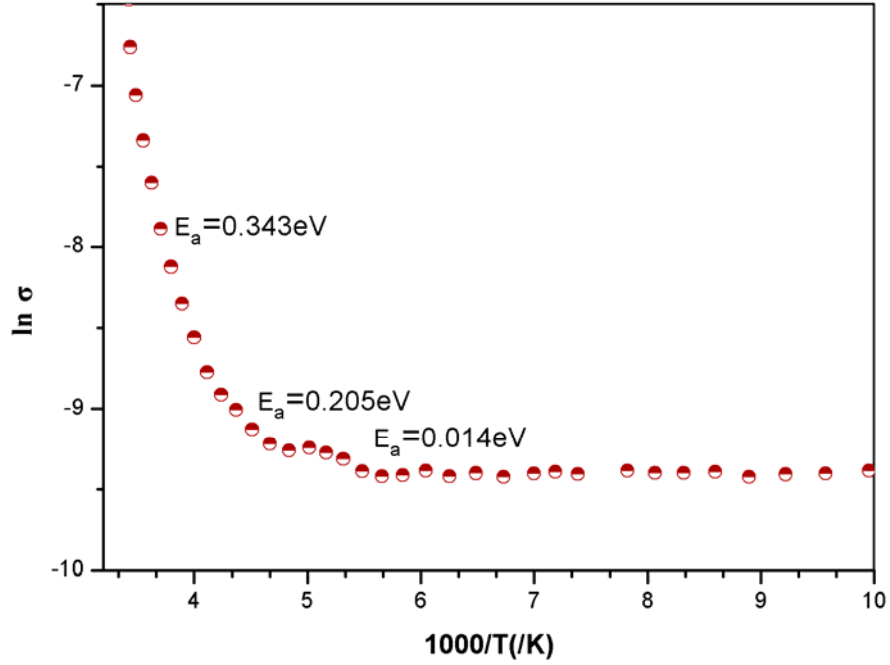
0,111 eV aktivasyon enerjisine ise derin tuzakların ve tane sınırlarındaki yoğun taşıyıcı konsantrasyonunun neden olduğu düşünülmektedir (Oumous, et al.,2001).



Şekil 3.11. $\text{Cd}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}$ filmi için $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişimi grafiği

$\text{Cd}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}$ filmi için yine iki bölge tespit edilmiştir. Farklı sıcaklık aralığındaki bu iki bölgeden 0.315 eV değerindeki daha yüksek aktivasyon enerjisinin kalaydan kaynaklanan elektronlar, iyonlaşma enerjileri ve derin tuzaklar ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

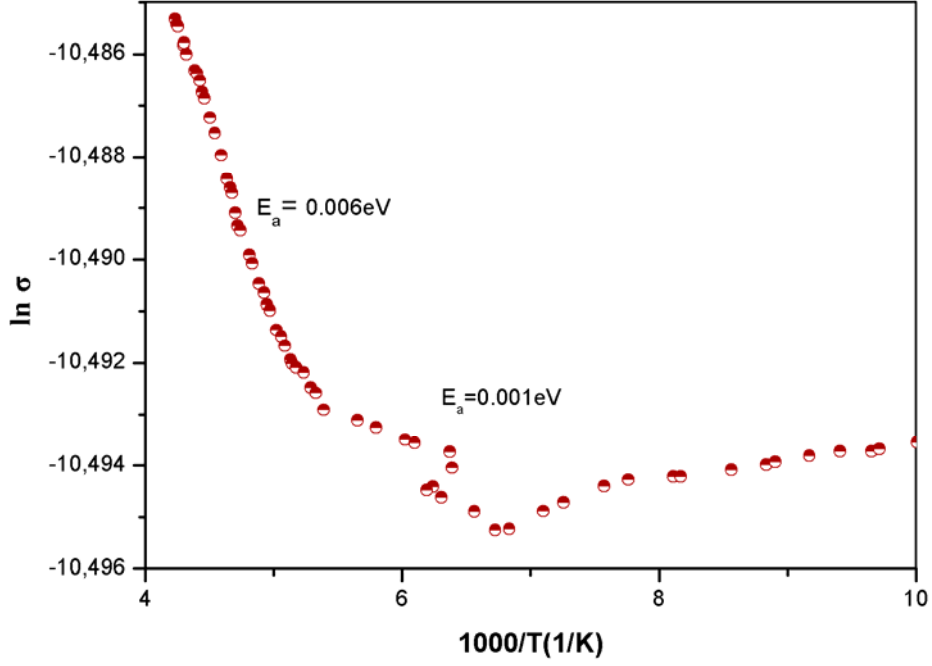
0.011eV değerindeki aktivasyon enerjisi donörlerin iyonlaşma enerjisi olarak yorumlanmış, kısmen boşalmış tane sınırlarındaki kusurlar ile sığ tuzakların da bu aktivasyon enerjisine katkı sağladığı düşünülmüştür.



Şekil 3.12. Cd_{0.8}Sn_{0.2}S filmi için $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği

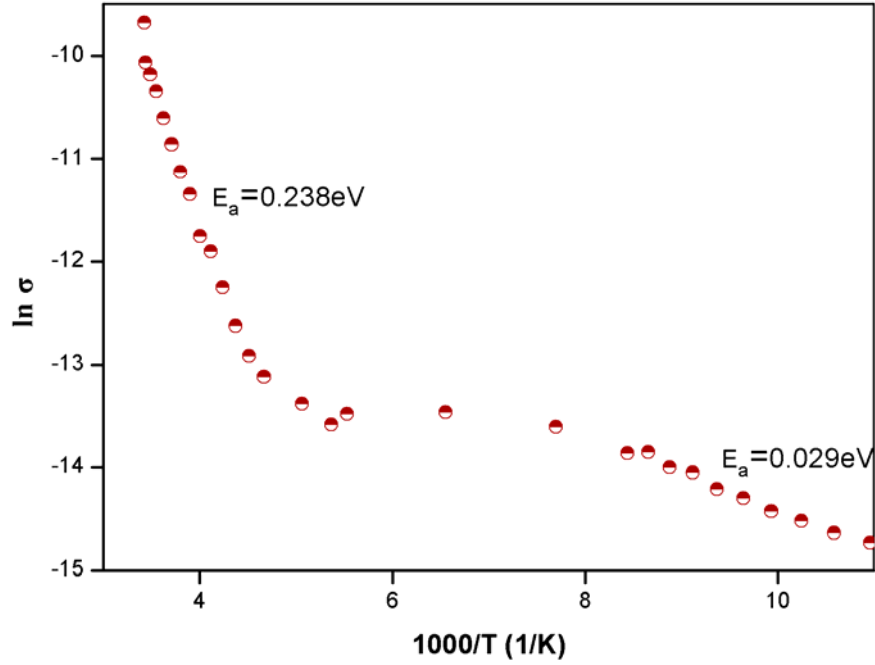
Cd_{0.8}Sn_{0.2}S filmi için üç bölge tespit edilmiştir. Kalay miktarının artması sonucunda ortama katılan elektronların farklı enerji düzeylerinde bulunmaları ve farklı enerji düzeylerinden iyonlaşmanın gerçekleşmesi nedeniyle ikiden fazla bölgenin ortaya çıktığı düşünülmektedir.

0.014 eV aktivasyon enerjisinin ise sığ tuzaklar ve tane sınırlarındaki yoğun taşıyıcı konsantrasyonu ile ilgili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.13. $\text{Cd}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{S}$ filmi için $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği

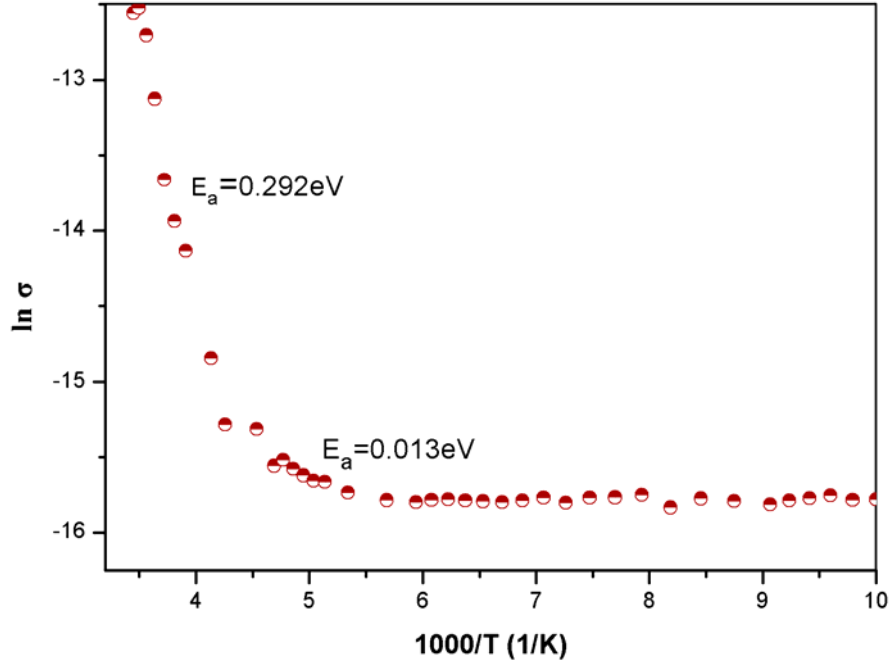
$\text{Cd}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{S}$ filmi için diğer filmlere göre eğimin biraz daha yayvan görüldüğü $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiğinin Arrhenius davranışına tam olarak uymadığını söyleyebiliriz. Bu tür çalışmalarda aktivasyon enerjisinin düşük olması reaksiyon hızının (uyarma) düşük olduğu ve bu tür davranış gösteren materyallerin kompleks bir yapıya sahip olduğu anlamına gelmektedir. Bunun nedeni uygun olmayan deneysel şartların yanı sıra CdS içerisine katılan Sn elementinin kaynaşma veya yapı içerisine yerleşme esnasında meydana gelebilen kimyasal reaksiyonun böyle bir kompleksliğe neden olabileceğidir.



Şekil 3.14. Cd_{0,6}Sn_{0,4}S filmi için $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişimi grafiği

Cd_{0,7}Sn_{0,3}S filmi için iki bölge tespit edilmiştir. 0.238 eV değerindeki aktivasyon enerjisinin kalaydan kaynaklanan elektronlar, iyonlaşma enerjileri ve derin tuzaklar ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

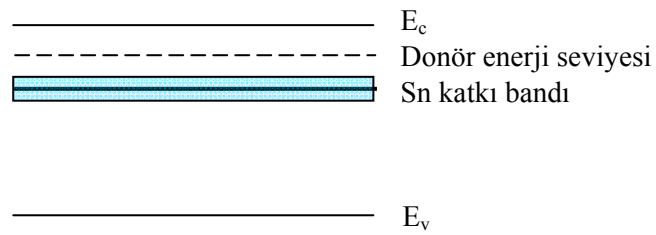
0.029eV değerindeki aktivasyon enerjisi donörlerin iyonlaşma enerjisi olarak yorumlanmış, tane sınırlarındaki kusurlar ile sığ tuzakların bu aktivasyon enerjisine katkı sağladığı düşünülmüştür. Bu tuzaklar donör gibi davranan S boşluklarının oluşturduğu tuzak enerjileri olabilir.



Şekil 3.15. $\text{Cd}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}$ filmi için $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişimi grafiği

$\text{Cd}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}$ filmi için yine iki bölge tespit edilmiştir. Kalay miktarının artması sonucunda, kalaydan kaynaklanan elektronların artış göstermesi sonucu artık Şekil 3.16' da açıklanan Sn safsızlık bandının oluştuğunu düşünmekteyiz.

0.013 eV değerindeki aktivasyon enerjisi ise donörlerin iyonlaşma enerjisi olarak yorumlanmıştır.



Şekil 3.16. Aktivasyon enerjilerini açıklamak için kurgulanan enerji bant diyagramı.

CdS ve $Cd_{1-x}Sn_xS$ bileşiklerine ilişkin Arrhenius grafikleri incelendiğinde belirgin olarak iki durum görülmektedir. Bunlardan ilginç olanı Sn katkılı olanlarda katkısız duruma göre yüksek olan 0.3 eV civarındaki aktivasyon enerjisidir. Bunun yüksek olmasında Sn katkısının önemi açıktır. Ancak, Sn etkisinin ne şekilde olduğunu kesin bir şekilde ifade etmek mümkün değildir. Şekil 3.14-15.'in dikkatle incelenmesi durumunda, Şekil 3.9.'daki gibi 2. bölgenin yer aldığı görülmektedir. Bu da takip eden 3. bölgenin, Sn katkısının sebep olduğu bir impurity bandının oluşumu sonucu ortaya çıktığı ifade edilebilir. Bu bölgeye ait aktivasyon enerjisinin de, bu bant ile iletim bandı arasındaki iyonlaşmaya ait olduğu düşünülebilir.

Tüm filmler için ~ 0.01 değerindeki aktivasyon enerjileri donörlerin iyonlaşma veya donör gibi davranan sığ tuzakların enerjisidir. Bu tuzaklar S boşlukları olabilir. Kristaller saf halde bulunmadıklarından yapılarında kusurlar ve safsızlıklar bulunabilir. Bu safsızlıklara ait enerji seviyeleri de, enerji aralığında yer alarak elektron tuzakları gibi davranırlar. İletim bandındaki elektronlar da bu seviyelere düşebilirler.

4. FİLMERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

4.1. X-Işını Kırınımı

X-ışınları, yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıyla veya atomun iç orbitallerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşturulan kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlardır. 30-50 kV gibi yüksek bir potansiyel fark altında ivmelenen elektronların bir metal hedefe çarpmasıyla elde edilirler. Çıkan X-ışınları metal atomlarının karakteristik çizgilerini içeren bir spektruma sahiptir. Kristal yapıyı incelemek için X-ışınlarının kullanılması düşüncesi ilk kez 1912 yılında Max Von Laue tarafından önerilmiştir (Cullity ve Stock, 2001).

Deneysel olarak kristal yapı içerisindeki atomların dizilimi yani kristallerin yapısı X-ışını kırınımıyla belirlenir. Kırınım çok sayıda atomu içeren saçılma olarak tanımlanır. X-ışınlarının dalgaboyu ise 0.1 Å ile 100 Å arasındadır yani atomlar arası mesafeyle kıyaslanabilir boyuttadır. Bu nedenle kristal yapının belirlenmesinde X-ışını kırınımı kullanılır. Kristal çalışmalarında 0.1 Å ile 10 Å arasındaki dalga boylu X-ışınları kullanılır. X-ışını kırınım desenleri ASTM (American Society for Testing Materials) kartlarından yararlanılarak incelenmiştir.

X-ışını kırınım yöntemi bilinmeyen kristal yapıların incelenebilmesine ve kristal içeriğinin atomik düzeyde ayrıntılı bir görüntüsünün elde edilebilmesine olanak veren oldukça önemli bir tekniktir. Bu teknik; kristalde bulunan mevcut değişik fazların miktarları hakkında yaklaşık bir fikir vermesi ile birlikte kristallenme derecesi ve pik genişlikleri kullanılarak kristal boyutu ile ilgili bilgi elde edilmesine de olanak sağlar.

Kırınımın temelinde yatan fiziksel olay kristaldeki farklı atomlardan elastik olarak saçılan ışınlar arasındaki faz farklarından ortaya çıkan girişim etkileridir. Bir kristaldeki atomların dizilişi birbirine paralel ve özdeş düzlemler oluşturur. Dolayısıyla kristal, X ışınına karşı üç boyutlu bir kırınım ağı gibi davranır. Kırınım yalnızca belirli

geometrik şartların gerçekleşmesi sonucunda ortaya çıkar. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı İngiliz fizikçiler W.H. Bragg ve oğlu W.L. Bragg tarafından 1913 yılında bulunmuştur.

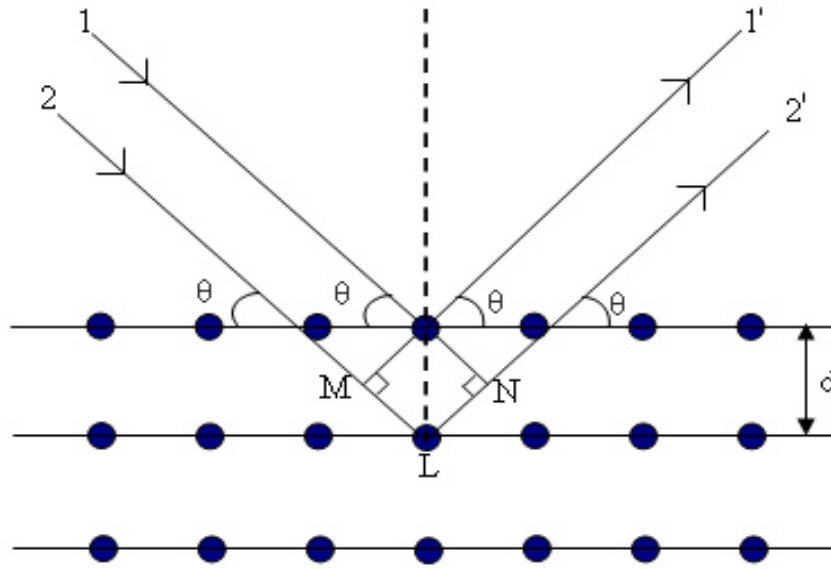
İki ardışık düzlemden olan saçılmalarda yol farkı, dalgaboyunun tam katları olduğunda yansıyan ışınlar yapıcı girişime uğrarlar ve kırınım maksimumu elde edilir. Düzlemler arası uzaklığı d olan ardışık iki düzlemdeki atomlardan saçılan dalgalar göz önüne alındığında iki dalga arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur. Ardışık iki düzlemden kırınımına uğrayan dalgaların aynı fazda olabilmesi için yol farkı λ dalgaboyunun tam katları olmalıdır.

$$2d\sin\theta_B = n\lambda \quad (4.1)$$

Bu olay Bragg Yasası olarak adlandırılır (Şekil 4.1.) ve burada n ; 1, 2, 3, değerlerini alabilen yansıma mertebesi, λ ; gelen ışının dalgaboyu, d ; kristal düzlemleri arasındaki mesafe ve θ_B ise; Bragg açısıdır. Genel olarak kristal incelemelerinde $n=1$ alınır. Çünkü kırınımına uğrayan ışının şiddeti gittikçe azalır. Eğer Bragg şartı ($\lambda \leq 2d$) iki paralel düzlem tarafından yerine getirilmişse, bu durum düzlemlere paralel ve aralarındaki mesafe aynı olan düzlem tarafından yerine getirilecektir yani yapıcı girişim şartı sağlanmış olacaktır. Böylece Bragg şartından en küçük bir sapmanın anlamı her yansıyan ışığın az da olsa farklı faza sahip olduğudur. Bu durumda kristaldeki bütün paralel düzlemlerden olan faz farkları sonucunda yıkıcı girişim oluşur. Bu yüzden kristal yapıdan elde edilen kırınım desenleri çok keskin piklere sahiptir, ancak amorf yapıdaki pikler geniş piklerdir.

Deneysel olarak Bragg yasasından iki şekilde yararlanılır. λ dalgaboyu bilinen bir X-ışını kullanılarak 2θ açısı ölçülür ve kristal yapıdaki düzlemler arası mesafe belirlenir. Düzlemler arası mesafeleri bilinen bir kristal yardımıyla da 2θ açısı ölçülerek kullanılan ışının λ dalgaboyu belirlenebilir. X-ışını kırınım desenleri çalışmalarında üç yöntem kullanılmaktadır ve bu yöntemlerin hepsinin çalışma prensibi Bragg yasasına dayanmaktadır. Bunlar Laue metodu, döner kristal metodu ve toz

metodudur (Cullity ve Stock, 2001). Laue metodunda, numune olarak tek kristal ve değişen dalgaboylu ışınlar kullanılır ve Bragg açısı θ_B sabittir. Döner kristal yönteminde, yine numune olarak tek kristal ve değişen açılarda sabit dalgaboylu ışınlar kullanılarak kırınım elde edilir. Toz yönteminde ise, numuneler polikristaldir ve toz haline getirilmiştir. Bu yöntemde, sabit dalgaboylu ışınlar ve değişen açılar kullanılır. Polikristal yapıdaki materyallerin incelenmesinde kullanılan tek yöntem toz yöntemidir.



Şekil 4.1. Kristalde X-ışınımı kırınımı (Cullity ve Stock 2001)

Elde edilen filmlerin kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri farklılık gösterebilmektedir. Pik şiddetinin büyük ve genişliklerinin küçük olması kristallenmenin iyi olduğu, pik şiddetinin küçük ve genişliklerinin büyük olması kristallenme derecesinin iyi olmadığı anlamına gelir.

Ultrasonik kimyasal püskürtme yöntemi ile 300 ± 5 °C taban sıcaklığında ve farklı kalay konsantrasyonlarında elde edilen $Cd_{1-x}Sn_xS$ yapısındaki filmlerin kristal yapıları, toz yöntemi ile oluşturulan X-ışını kırınım desenlerinden belirlenmiştir.

4.2. Cd_{1-x}Sn_xS Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenleri

Cd_{1-x}Sn_xS (0 ≤ x ≤ 0.5) filmlerinin X-ışını kırınım desenleri, Rigaku X-Ray Diffractometer ve λ=1.541 Å dalgaboylu CuK_α ışını kullanılarak 20° ≤ 2θ ≤ 70° açı aralıklarında elde edilmiştir. X-ışını kırınım desenlerine ait veriler Çizelge 4.1-6.'da verilmiştir.

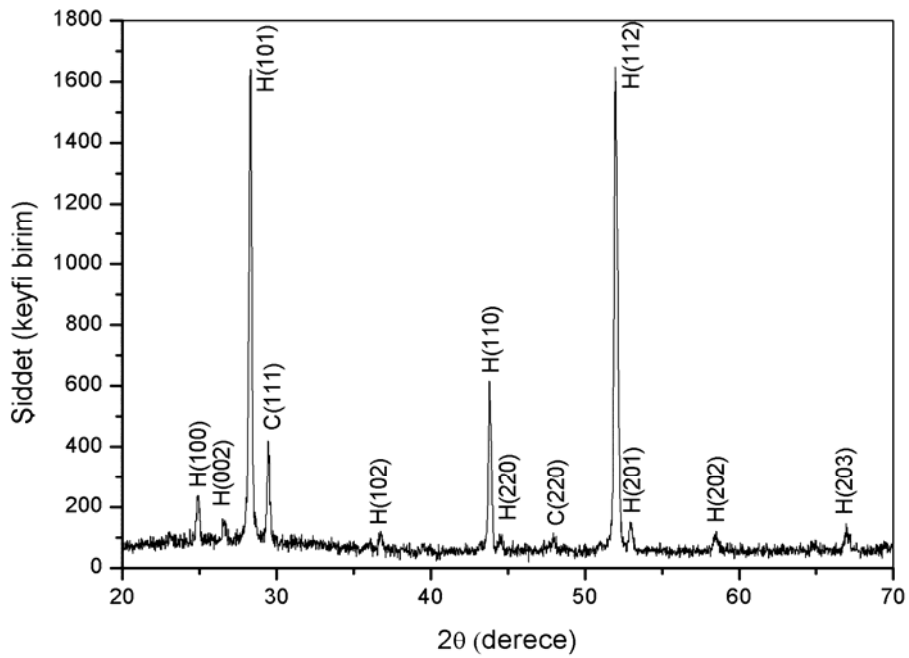
Cd_{1-x}Sn_xS filmlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.2-7.'de gösterilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen *d* değerleri ASTM kartları ile karşılaştırılarak, yapı içerisinde oluşan kristal fazları ve bu fazların yapıları belirlenmiştir. Piklerin üzerinde parantez içerisinde ilgili düzlemlere ait Miller indisleri ve parantez yanında da bu piklerin hangi kristal sistemine ait olduğu belirtilmiştir. Burada H; hekzagonal, C; kübik anlamına gelmektedir. Elde edilen filmlerin X-ışını kırınım desenlerinden tane boyutları Scherer formülü,

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4.2)$$

kullanılarak hesaplanmıştır (Cullity ve Stock, 2001). Burada, *D* tane boyutunu, λ gelen x-ışınının dalgaboyunu, *B* (radyan olarak) yarı-pik genişliğini, ve θ_B Bragg açısını göstermektedir.

Çizelge 4.1. CdS filminin X-ışını kırınım deseni verileri.

	2 θ (derece)	d (Å)	Şiddet	Faz	(hkl)
1	24.937	3.5677	144	Greenockite	(100)
2	26.617	3.3463	91	Greenockite	(002)
3	28.319	3.1489	976	Greenockite	(101)
4	29.461	3.0294	235	Greenockite	(111)
5	36.761	2.4428	70	Greenockite	(102)
6	43.839	2.0635	347	Greenockite	(110)
7	44.467	2.0358	65	Greenockite	(220)
8	47.722	1.9042	64	Greenockite	(220)
9	51.981	1.7578	983	Greenockite	(112)
10	52.999	1.7264	86	Greenockite	(201)
11	58.459	1.5775	64	Greenockite	(202)
12	66.980	1.3960	76	Greenockite	(203)



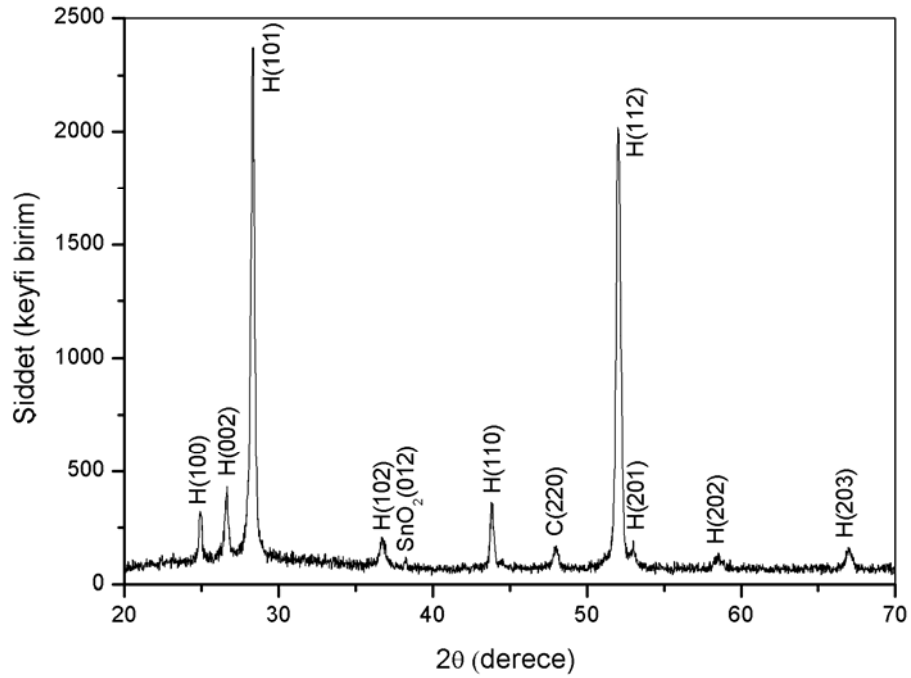
Şekil 4.2. CdS filminin X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.2.'de CdS filminin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Bu kırınım deseni üzerinde, şiddetleri ve genişlikleri birbirinden farklı olan oniki belirgin pik gözlenmektedir. Gözlenen piklerin yoğunluklu olarak hekzagonal ve çok az yoğunlukta kübik CdS yapısına ait olduğu belirlenmiştir. Bu piklerin H(100), H(002), H(101), C(111), H(102), H(110), H(220), C(220), H(112), H(201), H(202) ve H(203) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Burada, $2\theta=28.19^\circ$ ve $2\theta=51.981^\circ$ 'deki pikler, diğer piklere göre daha şiddetli ve genişlikleri daha dar olan piklerdir ve tercihli yönelim (112) doğrultusundadır.

Şekil 4.3.'te $Cd_{0.9}Sn_{0.1}S$ filminin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Bu kırınım deseni üzerinde, şiddetleri ve genişlikleri birbirinden farklı olan onbir belirgin pik gözlenmektedir. Pik genişliklerinin küçük olması filmin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu göstermektedir. Gözlenen piklerin yoğunluklu olarak hekzagonal ve çok az yoğunlukta kübik CdS yapısına ait olduğu belirlenmiştir. Kalay katkılanması ile birlikte (012) doğrultusunda ortorombik SnO_2 yapısına ait pik gözlenmiştir. CdS yapısına ait piklerin H(100), H(002), H(101), H(102), C(220), H(112), H((201), H(202), ve H(203) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Burada, $2\theta=28.339^\circ$ ve $2\theta=52.040^\circ$ 'deki pikler, diğer piklere göre daha şiddetli ve genişlikleri daha dar olan piklerdir ve tercihli yönelme CdS filmi için (112) iken $Cd_{0.9}Sn_{0.1}S$ filmi için (101) olarak farklılık göstermiştir. Sn katkısı aynı zamanda pik şiddetlerinde belirgin bir artış meydana getirmiştir.

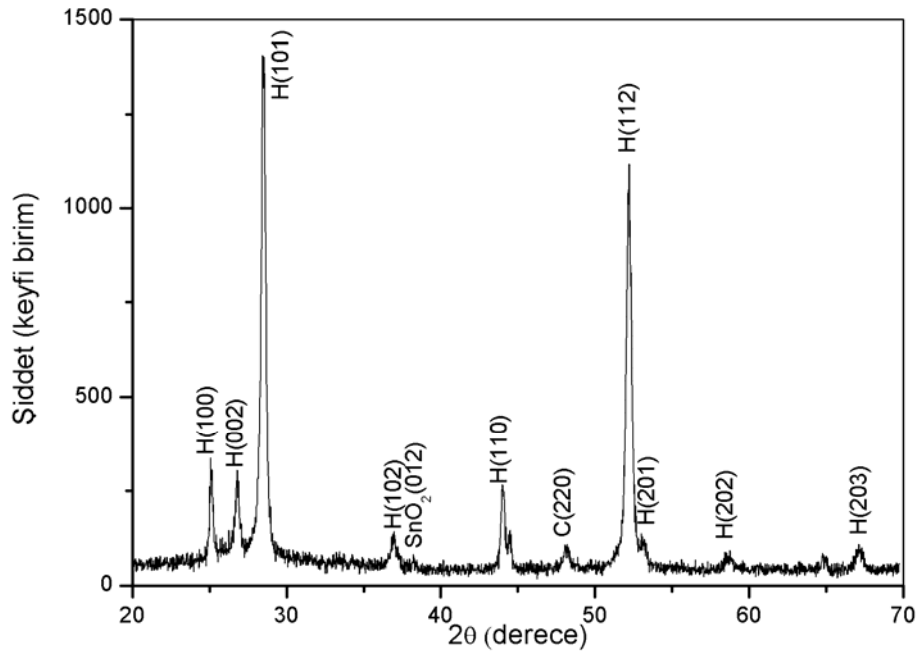
Çizelge 4.2. Cd_{0,9}Sn_{0,1}S filminin X-ışını kırınım deseni verileri

	2 θ (derece)	d (Å)	Şiddet	Faz	hkl
1	24.921	3.5701	193	Greenockite	(100)
2	26.660	3.3410	251	Greenockite	(002)
3	28.339	3.1467	1428	Greenockite	(101)
4	36.721	2.4454	121	Greenockite	(102)
5	38.017	2.3650	78	SnO ₂	(012)
6	43.820	2.0643	219	Greenockite	(110)
7	47.980	1.8946	97	Greenockite	(220)
8	52.040	1.7559	1215	Greenockite	(112)
9	52.700	1.7355	95	Greenockite	(201)
10	58.501	1.5764	81	Greenockite	(202)
11	67.020	1.3953	94	Greenockite	(203)

**Şekil 4.3.** Cd_{0,9}Sn_{0,1}S filminin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.3. Cd_{0,8}Sn_{0,2}S filminin X-ışını kırınım deseni verileri

	2 θ (derece)	d (Å)	Şiddet	Faz	(hkl)
1	25.101	3.5449	192	Greenockite	(100)
2	26.781	3.3262	173	Greenockite	(002)
3	28.558	3.1231	838	Greenockite	(101)
4	36.980	2.4289	86	Greenockite	(102)
5	38.017	2.3650	78	SnO ₂	(012)
6	44.001	2.0562	157	Greenockite	(110)
7	48.242	1.8849	62	Greenockite	(220)
8	52.219	1.7503	644	Greenockite	(112)
9	52.700	1.7355	95	Greenockite	(201)
10	58.501	1.5764	81	Greenockite	(202)
11	67.160	1.3927	54	Greenockite	(203)



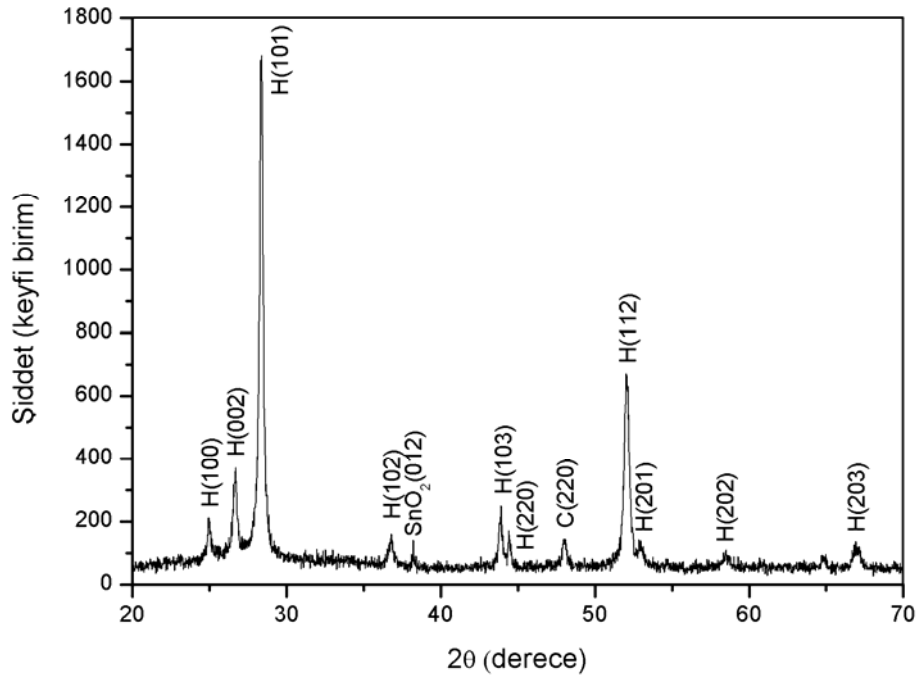
Şekil 4.4. Cd_{0,8}Sn_{0,2}S filminin X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.4.'de $Cd_{0.8}Sn_{0.2}S$ filminin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Bu kırınım deseni üzerinde, şiddetleri ve genişlikleri birbirinden farklı olan onbir belirgin pik gözlenmektedir. CdS yapısına ait piklerin H(100), H(002), H(101), H(102), H(110), C(220), H(112), H((201), H(202) ve H(203) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Pik genişliklerinin küçük olması filmin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu göstermektedir. Kalay katkısının artışı (012) doğrultusunda ortorombik SnO_2 yapısı dışında yeni bir oluşuma neden olmamıştır. $2\theta=28.339^\circ$ ve $2\theta=52.040^\circ$ 'deki pikler, diğer piklere göre daha şiddetli ve genişlikleri daha dar olan piklerdir ve tercihli yönelme (101) doğrultusundadır. $Cd_{0.8}Sn_{0.2}S$ filmine ait maksimum pik şiddeti $Cd_{0.9}Sn_{0.1}S$ filmine ait maksimum pik şiddeti ile kıyaslandığında, Sn katkısındaki artışın pik şiddetlerinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmiştir.

Şekil 4.5.'de $Cd_{0.7}Sn_{0.3}S$ filminin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Bu kırınım deseni üzerinde, şiddetleri ve genişlikleri birbirinden farklı olan oniki belirgin pik gözlenmektedir. CdS yapısına ait piklerin H(100), H(002), H(101), H(102), H(110), H(220), C(220), H(112), H(201), H(202) ve H(203) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Kalaya ait (012) doğrultusunda ortorombik SnO_2 yapısına ait tek bir pik gözlenmiştir. $2\theta=28.379^\circ$ ve $2\theta=52.060^\circ$ 'deki pikler, diğer piklere göre daha şiddetli ve genişlikleri daha dar olan piklerdir ve tercihli yönelme (101) doğrultusundadır. Kalay katkısının artmasıyla birlikte pik şiddetlerinde bir azalma gözlenmeye başlanmıştır.

Çizelge 4.4. $Cd_{0.7}Sn_{0.3}S$ filminin X-ışını kırınım deseni verileri

	2 θ (derece)	d (Å)	Şiddet	Faz	(hkl)
1	24.960	3.5645	120	Greenockite	(100)
2	26.699	3.3362	213	Greenockite	(002)
3	28.379	3.1424	1005	Greenockite	(101)
4	36.800	2.4404	90	Greenockite	(102)
5	38.017	2.3650	78	SnO ₂	(012)
6	43.920	2.0599	64	Greenockite	(110)
7	44.422	2.0377	139	Greenockite	(220)
8	47.980	1.8946	83	Greenockite	(220)
9	52.060	1.7553	404	Greenockite	(112)
10	52.999	1.7264	80	Greenockite	(201)
11	58.501	1.5764	64	Greenockite	(202)
12	66.921	1.4340	70	Greenockite	(203)



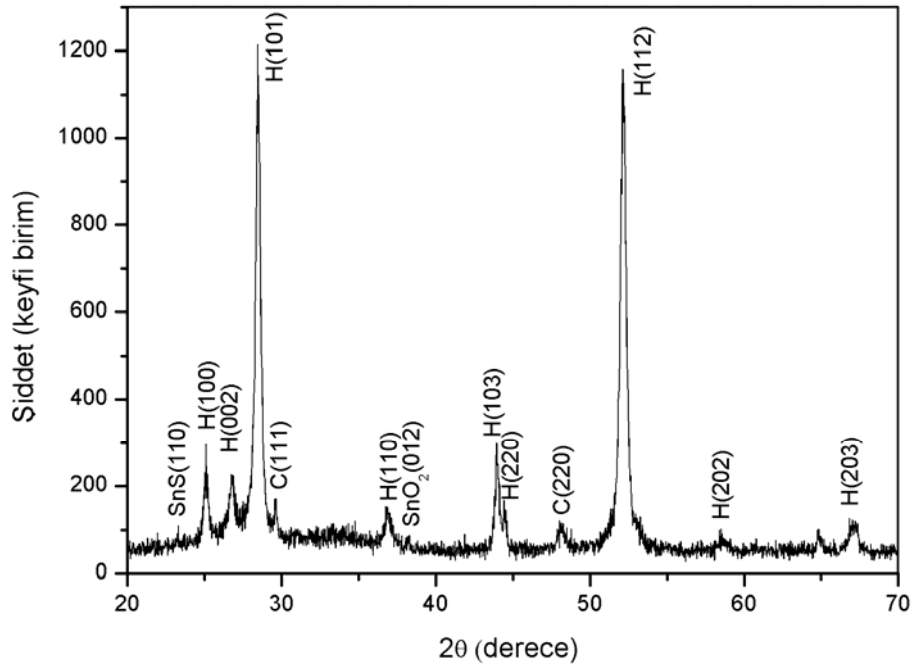
Şekil 4.5. $Cd_{0.7}Sn_{0.3}S$ filminin X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.6.'da $Cd_{0,6}Sn_{0,4}S$ filminin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Bu kırınım deseni üzerinde, şiddetleri ve genişlikleri birbirinden farklı olan onüç belirgin pik gözlenmektedir. Kalaya ait (012) doğrultusunda ortorombik SnO_2 yapısına ve (110) doğrultusunda ortorombik SnS yapısına ait iki pik gözlenmiştir. CdS yapısına ait piklerin H(100), H(002), H(101), C(111), H(102), H(103), H(220), C(220), H(112), H(202) ve H(203) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Burada, $2\theta=28.480^\circ$ ve $2\theta=52.160^\circ$ 'deki pikler, diğer piklere göre daha şiddetli ve genişlikleri daha dar olan piklerdir ve tercihli yönelme (101) doğrultusundadır. Kalay miktarının artması sonucu pik şiddetleri belirgin bir şekilde düşmüştür.

Şekil 4.7.'de $Cd_{0,5}Sn_{0,5}S$ filminin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Bu kırınım deseni üzerinde, şiddetleri ve genişlikleri birbirinden farklı olan oniki belirgin pik gözlenmektedir. Kalaya ait (012) doğrultusunda ortorombik SnO_2 yapısına, (110) doğrultusunda ortorombik SnS yapısına, ve (131) doğrultusunda ortorombik SnS yapısına ait üç pik gözlenmiştir. CdS yapısına ait piklerin H(100), H(002), H(101), C(111), H(102), H(110), C(220), H(112) ve H(203) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Burada, $2\theta=28.280^\circ$ ve $2\theta=51.941^\circ$ 'deki pikler, diğer piklere göre daha şiddetli ve genişlikleri daha dar olan piklerdir ve tercihli yönelme (101) doğrultusundadır. Ayrıca pik şiddetleri büyük bir azalma göstermiştir.

Çizelge 4.5. $Cd_{0,6}Sn_{0,4}S$ filminin X-ışını kırınım deseni verileri

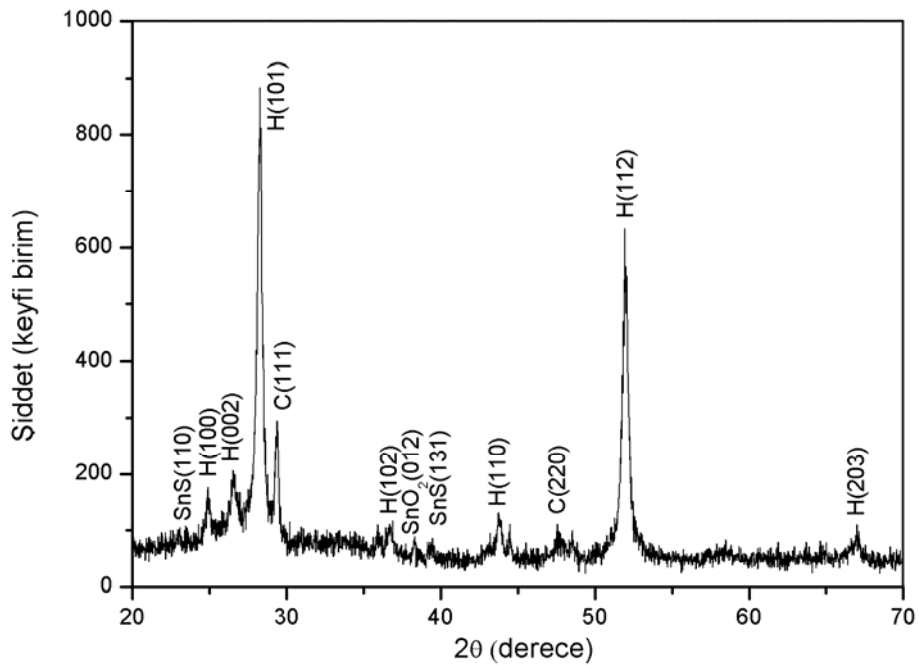
	2 Θ (derece)	d (Å)	Şiddet	Faz	hkl
1	23.022	3.8600	76	SnS	(110)
2	25.116	3.5427	161	Greenockite	(100)
3	26.820	3.3215	130	Greenockite	(002)
4	28.480	3.1315	703	Greenockite	(101)
5	29.461	3.0294	60	Greenockite	(111)
6	36.900	2.4340	87	Greenockite	(110)
7	38.017	2.3650	78	SnO ₂	(012)
8	43.942	2.0589	176	Greenockite	(103)
9	44.235	2.0562	71	Greenockite	(220)
10	48.120	1.8894	66	Greenockite	(220)
11	52.160	1.7522	686	Greenockite	(112)
12	64.780	1.4380	59	Greenockite	(202)
13	67.041	1.3949	68	Greenockite	(203)



Şekil 4.6. $Cd_{0,6}Sn_{0,4}S$ filminin X-ışını kırınım deseni.

Çizelge 4.6. Cd_{0,5}Sn_{0,5}S filminin X-ışını kırınım deseni verileri

	2 Θ (derece)	d (Å)	Şiddet	Faz	hkl
1	23.022	3.8600	76	SnS	(110)
2	24.900	3.5730	99	Greenockite	(100)
3	26.541	3.3557	124	Greenockite	(002)
4	28.280	3.1531	503	Greenockite	(101)
5	29.400	3.0355	175	Greenockite	(111)
6	36.759	2.4430	64	Greenockite	(102)
7	38.017	2.3650	78	SnO ₂	(012)
8	38.836	2.3170	50	SnS	(131)
9	43.761	2.0670	77	Greenockite	(110)
10	44.465	2.0359	62	Greenockite	(220)
11	51.941	1.7590	358	Greenockite	(112)
12	66.978	1.3960	57	Greenockite	(203)



Şekil 4.7. Cd_{0,5}Sn_{0,5}S filminin X-ışını kırınım deseni

$Cd_{1-x}Sn_xS$ ($0 \leq x \leq 0.5$) filmlerinin XRD desenlerinden filmlerin kristallenme dereceleri Sn konsantrasyonuna göre değerlendirilmiştir. Pik şiddetlerinin yüksek, yarıpik genişliklerinin dar olmasından kristallenmenin iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Numunelerin kalay katkılı toz kırınım desenlerinde CdS, SnS ve SnO₂ gibi fazlar görülmüştür. Ancak SnS ve SnO₂, CdS yanında etkin değildir. Çünkü CdS düşük Sn katkılı filmlerde hala etkin olmaktadır.

CdS içerisine Sn girdiğinde tercihli yönelme değişmektedir. CdS için (112) olan tercihli yönelme $Cd_{1-x}Sn_xS$ filmleri için (101) dir. Katkılanan kalay miktarı artarken pik şiddetleri önce önemli ölçüde artmış sonra hızlı bir azalma göstermiştir

Tercihli yönelmeler için filmlerin tane boyutları sırasıyla 38.5 nm, 28.3 nm, 23.9 nm, 27.59 nm, 23.1 nm ve 23 nm olarak hesaplanmıştır. Tane boyutlarının küçülmesinde kalay konsantrasyonunun etkisi belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu durum SEM analizi sonuçlarıyla da desteklenmektedir. Tane boyutlarının küçülmesi sanayide kullanılan malzemelerin sertliğini etkilemekte, kırılgenliğini azaltmakta ve yorulma süresini arttırmaktadır. Dolayısıyla küçük tane boyutlu bir malzeme diğerine göre çok daha dayanıklı olmaktadır.

5. Cd_{1-x}Sn_xS FİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

5.1. Giriş

Yarıiletkenlerin bant yapılarının araştırılmasında en yaygın olarak optik absorpsiyon yöntemi kullanılır. Bir yarıiletkenin sahip olduğu optik geçişi ve yasak enerji aralığı hakkında doğru ve kesin bilgiyi bu yöntemle elde etmek mümkündür.

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu absorpsiyon, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir. Absorpsiyon olayında, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir foton enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan daha büyük olduğunda, yarıiletkenin valans bandındaki bir elektron bu fotonu soğurur ve valans bandından iletim bandına geçer. Malzeme üzerine gönderilen fotonlar, bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyarmak için yeterli enerjiye sahip değillerse, soğurulma yerine geçirilirler ve malzeme saydam olarak davranır. Bu yüzden yarıiletkenler kısa dalgaboylu fotonlar için soğurucu, uzun dalgaboylu fotonlar için ise saydamdırlar (Smith, et al., 1990). Bir fotonun soğurulması veya geçirilmesi, fotonun enerjisine ve yarıiletkenin yasak enerji aralığına bağlıdır (Akseland, 1998).

Kalınlığı x olan materyale I_0 şiddetinde bir ışın gönderilirse, bu ışının materyali terk ederken şiddeti I olacaktır. Böylece I_0 ile I arasında eksponansiyel olarak,

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.1)$$

bağıntısı mevcuttur (Cullity ve Stock, 2001).

Burada;

I_0 : materyale gelen ışının şiddeti

I : materyali geçen ışının şiddeti

α : lineer absorpsiyon katsayısı

x : materyalin kalınlığı

olarak tanımlanır.

Absorpsiyon bir malzemenin içerisindeki elektriksel yüklerin malzeme üzerine düşürülen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır (Omar, 1975).

Kaybolan bu enerji materyal atomları tarafından şu şekillerde kullanılabilir:

- a) temel absorpsiyon
- b) serbest taşıyıcılar tarafından absorpsiyon
- c) tuzaklara bağlı absorpsiyon
- d) akseptör-donör arası geçişler
- e) bant içi geçişler

5.2. Temel Absorpsiyon

Temel absorpsiyon, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir foton enerjisinin, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan daha büyük olması durumunda, yarıiletkenin valans bandındaki bir elektronun bu fotonu absorplayarak valans bandından iletim bandına geçmesi olarak tanımlanabilir. Bu geçişte elektron ardında bir hol bırakır ve böylece elektron hol çifti oluşur. Bu durumda gelen fotonun enerjisi;

$$h\nu \geq E_g \quad (5.2)$$

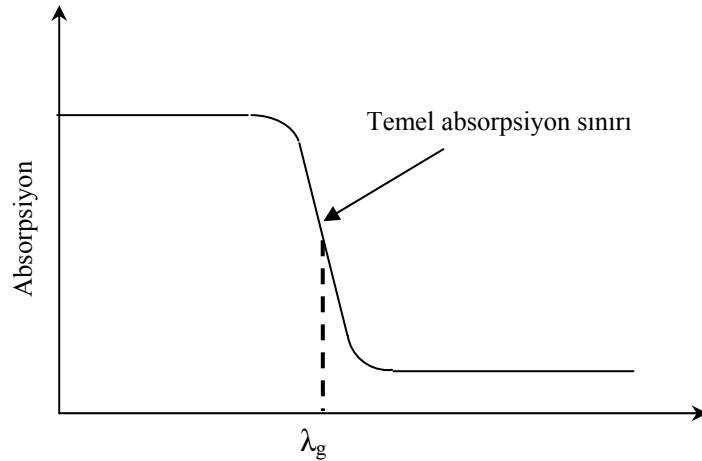
ve gelen fotonun dalgaboyu λ_g ,

$$\lambda_g \leq hc/E_g \quad (5.3)$$

dir. Burada h Planck sabitini, c ise ışık hızını göstermektedir. Bu dalgaboyu değerinden daha küçük dalgaboylu fotonlar yarıiletken tarafından absorplanırken, daha

büyük dalgaboylu fotonlar absorplanmadan geçerler (Bedeaux, 2001; Mott ve Davis, 1971).

Şekil 5.1.'de yarıiletken bir materyal için temel absorpsiyon spektrumu görülmektedir. λ_g dalgaboyuna yakın dalgaboylarından itibaren absorpsiyonda sürekli bir artış gözlenir ve λ_g 'den sonra bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyal λ_g dalgaboyundan küçük dalgaboylarında kuvvetli bir absorplayıcı, λ_g dalgaboyundan büyük dalgaboylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Geçirgenlikten opaklığa bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.



Şekil 5.1. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu

Temel absorpsiyon bölgesinde, direkt ve indirekt optik bant geçişi olmak üzere iki tür bant geçişi meydana gelebilir. Direkt bant yapılı yarıiletkenlerde valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji momentum uzayında aynı k değerindedir. Bu geçiş valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için, enerjisi yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük olan bir fotonu absorplaması gerekir. Direkt bant geçişlerinde enerji ve momentum korunur. İndirekt bant yapılı yarıiletkenlerde ise valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji-momentum uzayında aynı k değerinde değildir. Bu geçişte valans bandındaki bir

elektronun iletim bandına geçebilmesi için, bir fononun absorplanması veya salınması gerekir (Kittel; 1996).

Direkt bant geçişinde temel absorpsiyon spektrumuna göre absorpsiyon katsayısı α ile gelen fotonun enerjisi $h\nu$ arasındaki bağıntı;

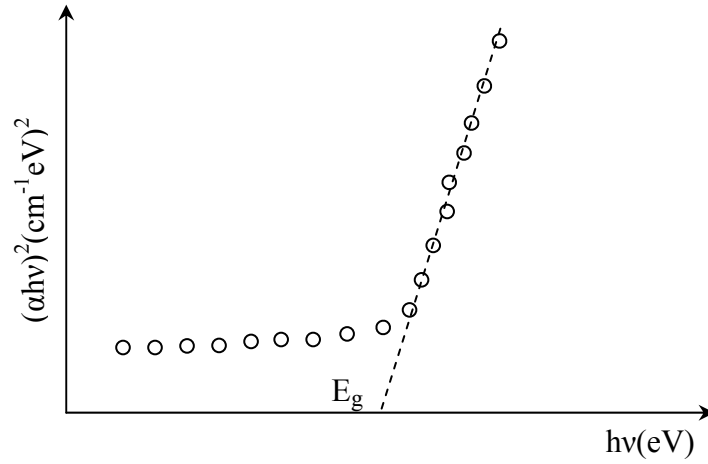
$$(\alpha h\nu) \sim (h\nu - E_g)^n \quad (5.5)$$

ile verilir. Direkt geçişli bir yarıiletken için geçişin izinli veya kuantum mekaniksel olarak yasak olmasına bağlı olarak $n=1/2$ veya $n=3/2$ ' dir.

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında yaygın olarak kullanılanlar, optik yöntem ve iletkenliğin sıcaklıkla değişim yöntemleridir.

5.3. Optik Metot ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

Yarıiletken malzemelerin optik ölçüm sonuçlarından biri de yarıiletkenlerin bant yapılarının belirlenmesinin yanısıra yasak enerji aralıklarının da belirlenebilmesidir. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı temel absorpsiyon spektrumunun ölçülmesiyle bulunur. Temel absorpsiyon spektrumu kullanılarak $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği çizilir. Bu grafiğin lineer kısmının doğrultusunun, $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ ' da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir (Pankove, 1971).



Şekil 5.2. Direk bant aralıklı yarıiletken için absorpsiyon katsayısının foton enerjisine göre değişim grafiğinden yasak enerji aralığının belirlenmesi

5.4. Cd_{1-x}Sn_xS Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

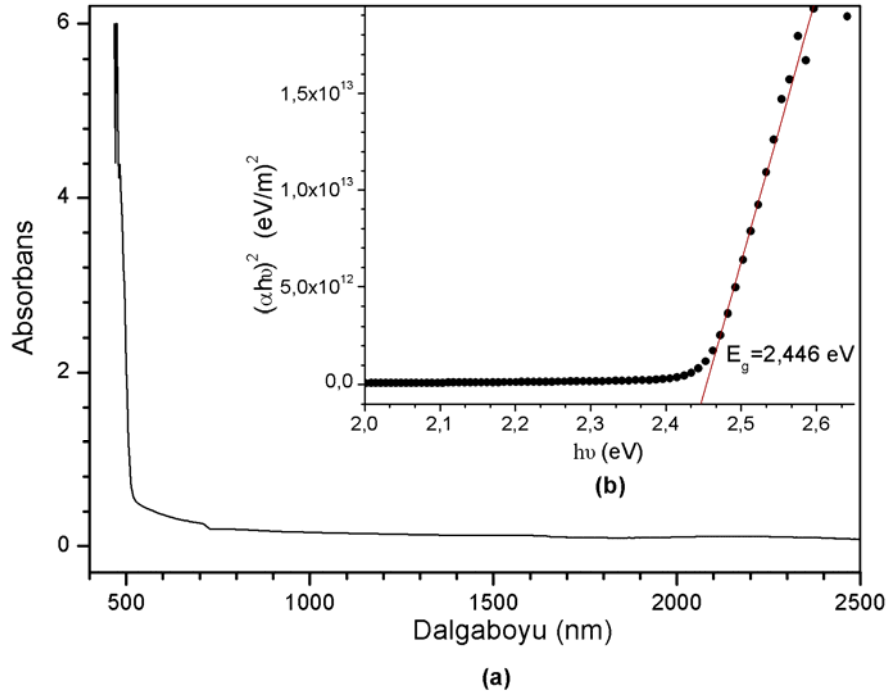
Ultrasonik kimyasal püskürtme yöntemi ile 300±5°C taban sıcaklığında elde edilen Cd_{1-x}Sn_xS (0 ≤ x ≤ 0.5) filmlerinin temel absorpsiyon spektrumları Shimadzu SolidSpec-3700DUV UV-VIS-NIR model spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir.

Cd_{1-x}Sn_xS filmlerinin temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak $(\alpha hv) = A^* (hv - E_g)^n$ eşitliği yardımıyla $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişim grafikleri çizilmiştir. Burada A^* ,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{n_0 c h^2 m_e^*} \quad (5.6)$$

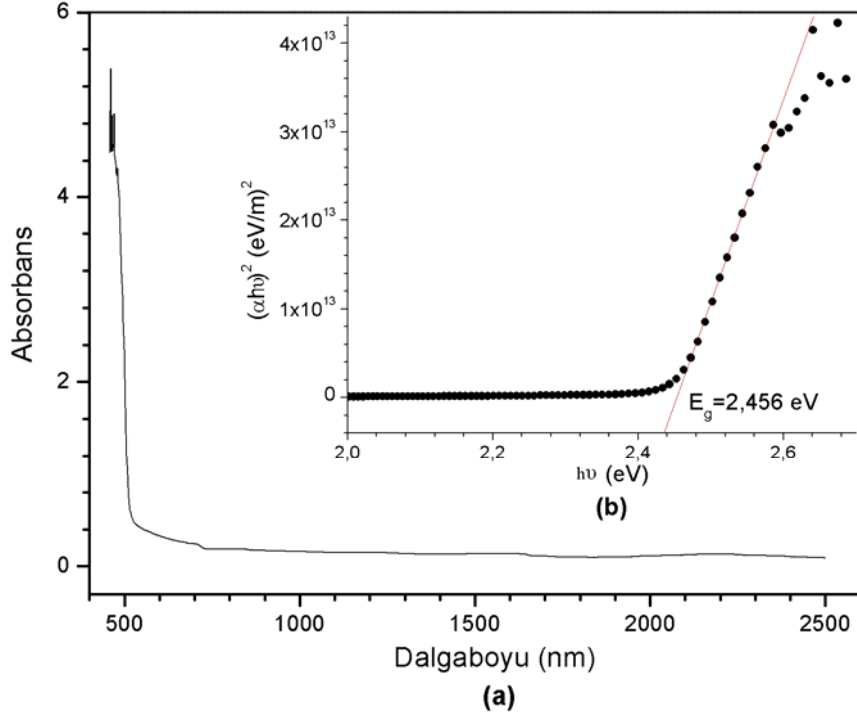
ifadesiyle verilen bir sabittir.

Direkt bant geçişinin olduğu bölgelerde bir doğru elde edilmiş, $(\alpha h\nu)^2=0$ olduğu değer, yani bu doğrunun $h\nu$ eksenini kestiği noktadaki enerji değerinden filmlerin yasak enerji aralığı ve bant tipi belirlenmiştir. Elde edilen filmlerin yasak enerji aralığı değerini belirleyebilmek için Origin7.5 bilgisayar programı yardımıyla lineer fit uygulanmıştır.



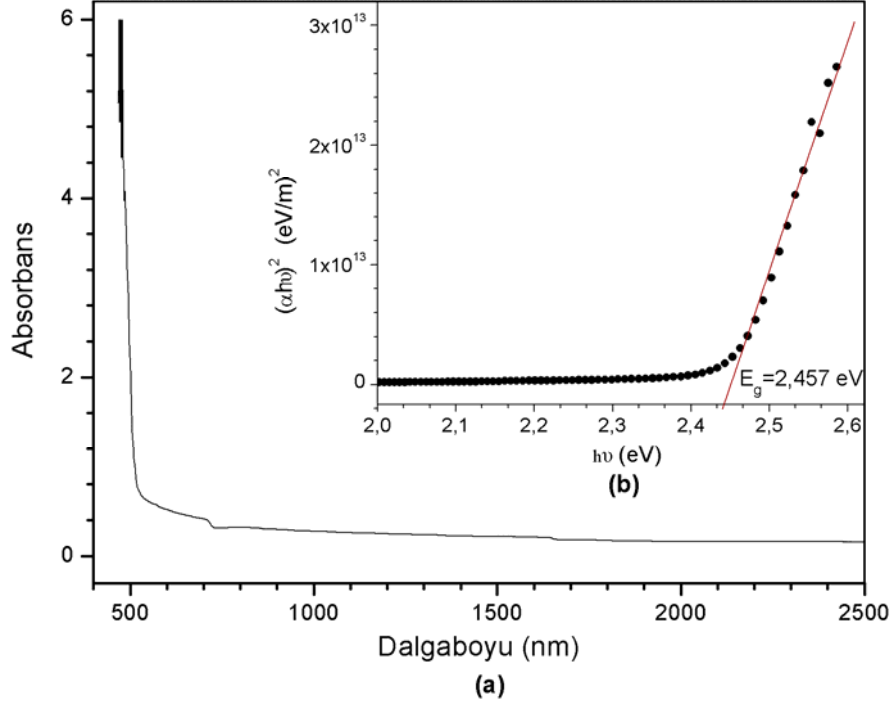
Şekil 5.3. CdS filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu, (b) $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ ' ye göre değişimi

Şekil 5.3.'te CdS filminin temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ ' ye göre değişim grafiği (b) görülmektedir. Absorbans değeri 470 nm dalgaboyu civarında yüksek olup materyal bu dalgaboyu için soğurucu özellik göstermiştir. Absorbans 500 nm dalgaboyuna doğru hızla düşmüş ve 500 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboyları için iyi bir geçirgen özelliği göstermiştir. Uygulanan fit programı sonucu $(\alpha h\nu)^2=0$ olduğu değer, yani bu doğrunun foton enerjisi $h\nu$ ' yü kestiği noktadaki enerji değerinden filmin yasak enerji aralığı 2.446 eV olarak belirlenmiştir.



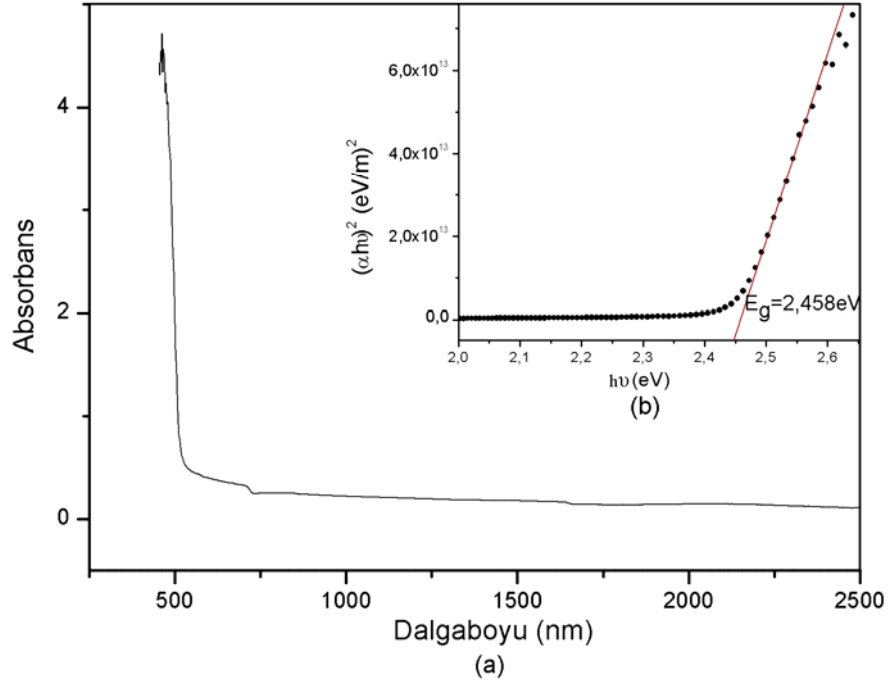
Şekil 5.4. Cd_{0.9}Sn_{0.1}S filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu, (b) $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ 'ye göre değişimi

Şekil 5.4.'te 300°C taban sıcaklığında elde edilen Cd_{0.9}Sn_{0.1}S filminin temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişim grafiği (b) görülmektedir. Absorbans değeri 464 nm dalgaboyu civarında yüksek olup materyal bu dalgaboyu için soğurucu özellik göstermiştir. Absorbans 500 nm dalgaboyuna doğru hızla düşmüş ve 500 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboyları için iyi bir geçirgen özelliği göstermiştir. Filmin yasak enerji aralığı 2.456 eV olarak belirlenmiştir.



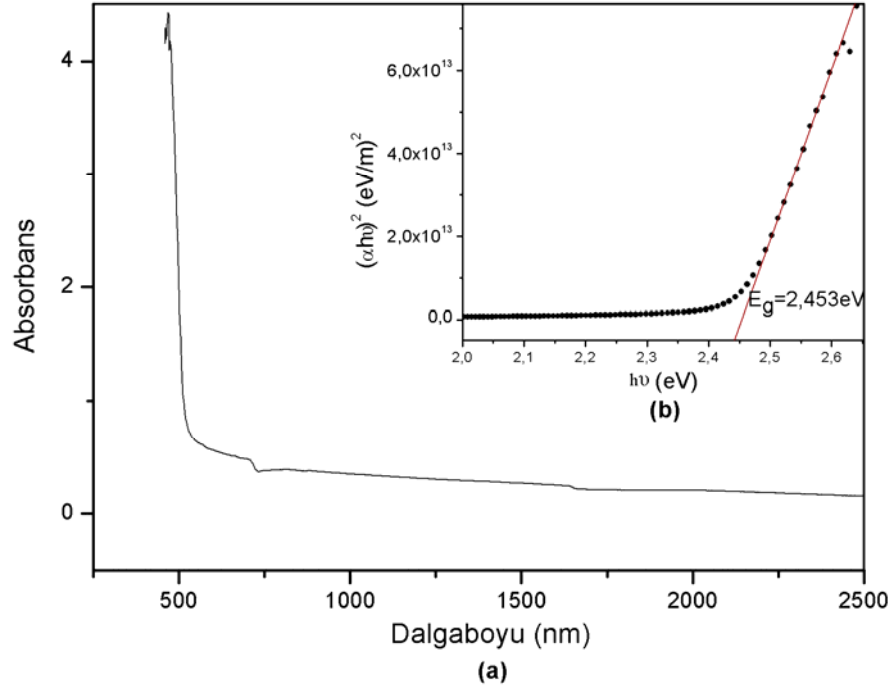
Şekil 5.5. Cd_{0.8}Sn_{0.2}S filminin oda sıcaklığındaki (a)temel absorpsiyon spektrumu, (b) $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ 'ye göre değişimi

Şekil 5.5.'de Cd_{0.8}Sn_{0.2}S filminin temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişim grafiği (b) görülmektedir. Absorbans değeri 474 nm dalgaboyu civarında yüksek olup materyal bu dalgaboyu için soğurucu özellik göstermiştir. Absorbans 500 nm dalgaboyuna doğru hızla düşmüş ve 500 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboyları için iyi bir geçirgen özelliği göstermiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı 2.457 eV olarak belirlenmiştir.



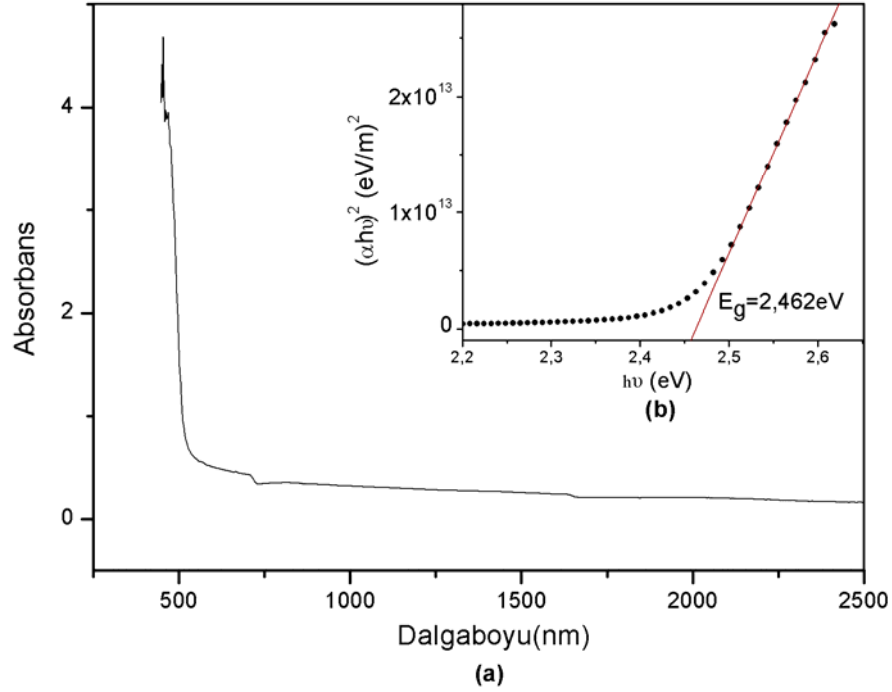
Şekil 5.6. Cd_{0.7}Sn_{0.3}S filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu, (b) $(\alpha h\nu)^2$ nin $(h\nu)$ ' ye göre değişimi

Şekil 5.6.'da Cd_{0.7}Sn_{0.3}S filminin temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ nin foton enerjisi $(h\nu)$ ' ye göre değişim grafiği (b) görülmektedir. Absorbans değeri 460 nm dalgaboyu civarında yüksek olup materyal bu dalgaboyu için soğurucu özellik göstermiştir. Absorbans 500 nm dalgaboyuna doğru hızla düşmüş, 500 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboyları için iyi bir geçirgen özelliği göstermiştir ve filmin yasak enerji aralığı 2.458 eV olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.7. Cd_{0.6}Sn_{0.4}S filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu, (b) $(\alpha hv)^2$ nin $(h\nu)$ ' ye göre değişimi

Şekil 5.7.'de Cd_{0.6}Sn_{0.4}S filmlerinin temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha hv)^2$ nin foton enerjisi $(h\nu)$ ' ye göre değişim grafiği (b) görülmektedir. Absorbans değeri 464 nm dalgaboyu civarında yüksek olup materyal bu dalgaboyu için soğurucu özellik göstermiştir. Absorbans 500 nm dalgaboyuna doğru hızla düşmüş ve 500 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboyları için iyi bir geçirgen özelliği göstermiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı 2.453 eV olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.8. Cd_{0.5}Sn_{0.5}S filminin oda sıcaklığındaki (a) temel absorpsiyon spektrumu, (b) $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ 'ye göre değişimi

Şekil 5.8.'de Cd_{0.5}Sn_{0.5}S filminin temel absorpsiyon spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişim grafiği (b) görülmektedir. Absorbans değeri 456 nm dalgalıboyu civarında yüksek olup materyal bu dalgalıboyu için soğurucu özellik göstermiştir. Absorbans 500nm dalgalıboyuna doğru hızla düşmüş ve 500nm dalgalıboyundan daha büyük dalgalıboyları için iyi bir geçirgen özelliği göstermiştir. Bu film için yasak enerji aralığı 2.462 eV olarak belirlenmiştir.

CdS içerisine katılan kalayın yasak enerji aralıkları üzerine çok büyük bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni kesin olmamakla birlikte, katılan kalay konsantrasyonunun düşük olmasına ve hemen hemen kovalent bağlı CdS yapısında Sn atomlarının kimyasal olarak yapıya iyi bir şekilde girememesine bağlanabilir.

6.Cd_{1-x}Sn_xS FİMLERİNİN YÜZEY ÖZELLİKLERİ

6.1.Giriş

Yüzey, maddenin çevresi ile arasında bulunan arabirim olarak tanımlanmaktadır. İdeal bir katı yüzeyi atomsal olarak düz bir yüzeye sahiptir. Ancak gerçekte böyle bir ideal yapı bulunmamaktadır. Tüm gerçek katı yüzeyleri değişik boyutlarda yüzey pürüzlülüklerine sahiptir (Erbil, 2006). Malzemelerin yüzey pürüzlülüğü ve kimyası malzeme üretim koşulları ve yüzeye uygulanan çeşitli yüzey işlemleri yardımı ile değiştirilebilir. Malzemelerin yüzey pürüzlülüklerinin incelenmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntemler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntü analizleridir.

SEM görüntü oluşumu yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun dedektörlerle toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra ekrana aktarılmasıyla elde edilir.

SEM ile, metal malzemelerde yapılabilecek her türlü katkı ve faz değişiklikleri, metal-metal, iletken-yarıiletken, yarıiletken-yarıiletken tabakaların kontak yapıları, kristal yapıların kontak yapıları incelenmesi yapılabilmektedir. Ayrıca tozların, seramik ve diğer malzemelerin yüzey ve kesitlerinin, yüksek büyütme oranları ile morfolojik ve kimyasal analizi için kullanılmaktadır. Malzeme yüzeyi ve kesitinde bulunan her türlü hatalar rahatlıkla incelenebilir ve nano boyutlu bölgelerin kimyasal analizleri, faz haritalaması, renkli kompozisyon görüntülemesi yapılabilir.

1980' lerde geliştirilen AFM ise taramalı uç mikroskoplar serisinin bir üyesidir (Binnig et.al.,1986). AFM, sıvı ya da katı örneklerin yüzey topografisini nanometre seviyesinde görüntüleyebilen ve moleküler arası kuvvetleri ölçebilen bir sistemdir.

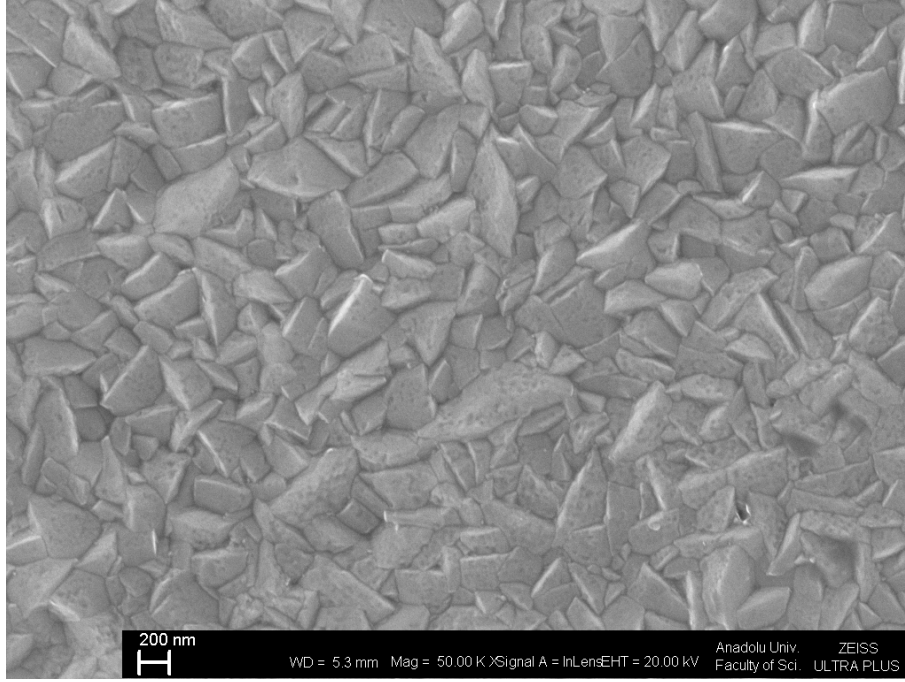
Alete mikroskop dense de çalışmasında ışığın doğrudan bir rolü yoktur. Aletin çalışma ilkesi, gerçekte dokunmaya dayanmaktadır. Neredeyse bir atoma kadar sivriltilmiş ucu ile bir yüzeydeki atomlara dokunulduğunda oluşan kuvvetlere dayanarak yüzeyin şeklini bulmak, yalnızca atomik kuvvet mikroskobu ile sağlanabilmektedir.

AFM'nin en önemli özelliği, alışılmış elektron mikroskopisi tekniklerinde kaçınılmaz olan, özel örnek hazırlanması, vakum v.b. şartlara ihtiyaç duyulmadan, incelenen örnek yüzeyinin moleküler veya atomik seviyede üç boyutlu görüntüsünü verebilmesidir. Radyasyona (gama, nötron) maruz kalmış malzemelerin yüzeylerinin incelenmesine yönelik araştırmalara ilaveten çeşitli iletken veya yalıtkan malzemelerin yüzey analizleri de yapılmaktadır.

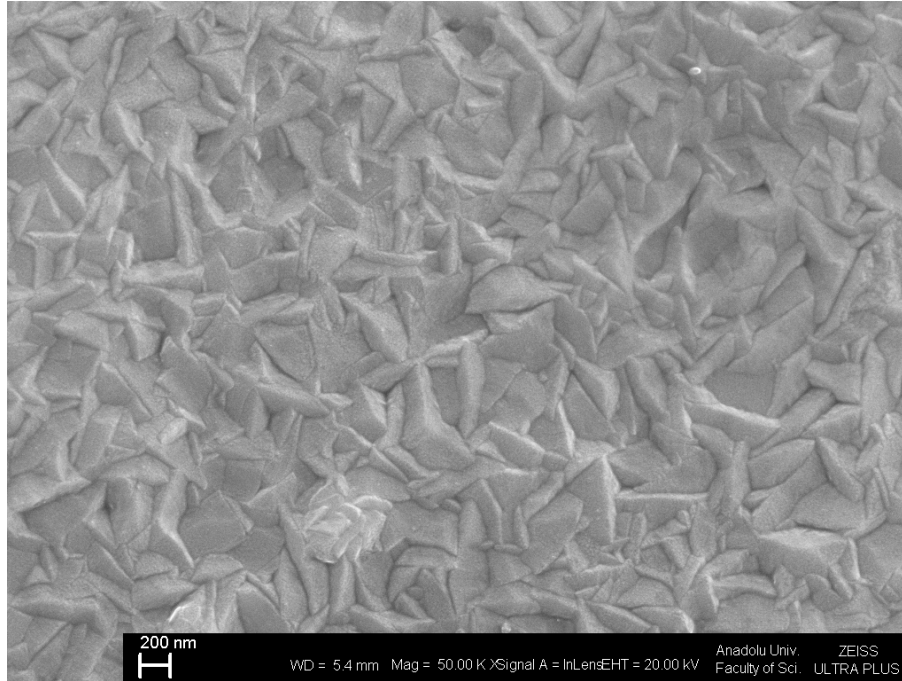
6.2. Cd_{1-x}Sn_xS Filmlerinin SEM Görüntüleri

Elde edilen filmlerin yüzey görüntüleri Zeiss Ultraplus Fesem taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınmıştır. Farklı Sn katkı oranlarında üretilen Cd_{1-x}Sn_xS (0 ≤ x ≤ 0.5) filmlerinin, kalay konsantrasyonuna bağlı olarak farklılık göstermesi doğal olarak filmlerin yüzeylerinde de farklılıkların oluşmasına neden olmuştur.

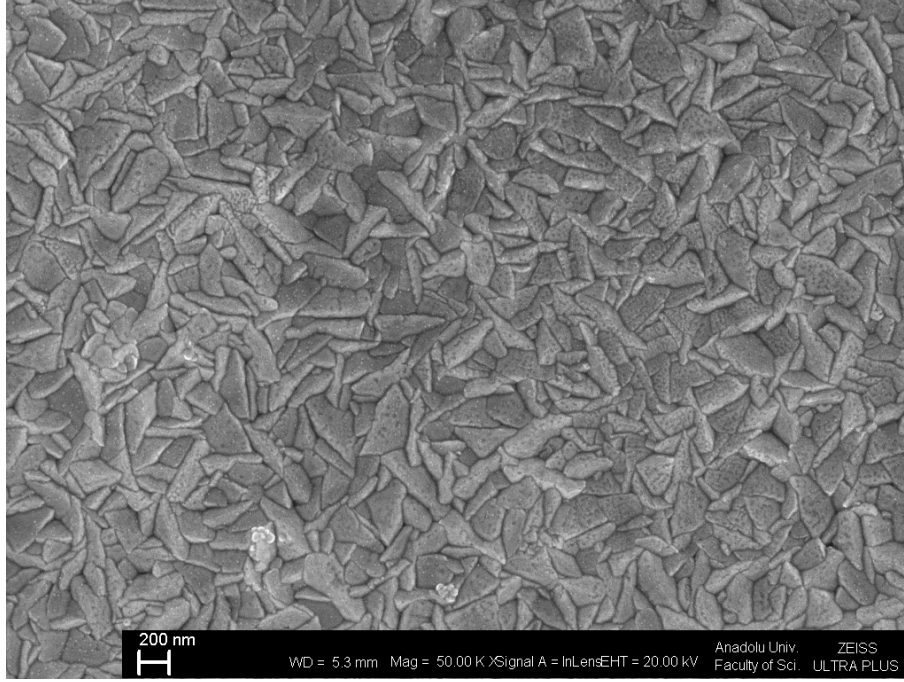
Şekil 6.1-6.'da Cd_{1-x}Sn_xS (0 ≤ x ≤ 0.5) filmlerinin 50000X büyütme SEM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde kalay konsantrasyonunun artmasıyla tanecik boyutlarında küçülme görülmektedir. cm² başına düşen fibrilsel yapıdaki taneciklerin sayısı kalay konsantrasyonunun artmasıyla belirgin şekilde artmıştır. Cd_{1-x}Sn_xS filmleri için cm² başına düşen tanecik sayısı yaklaşık olarak sırasıyla 2.45, 2.55, 7.22, 16.05, 50 ve 100 olarak belirlenmiştir. Birim yüzey alanındaki bu artışa Sn katkısı neden olmaktadır.



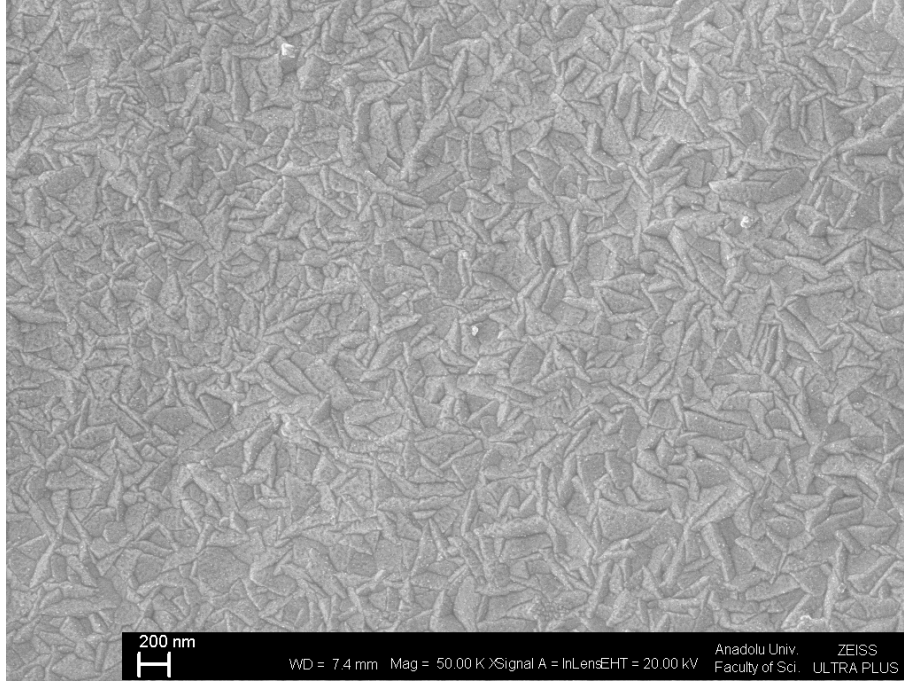
Şekil 6.1. CdS filminin SEM görüntüsü



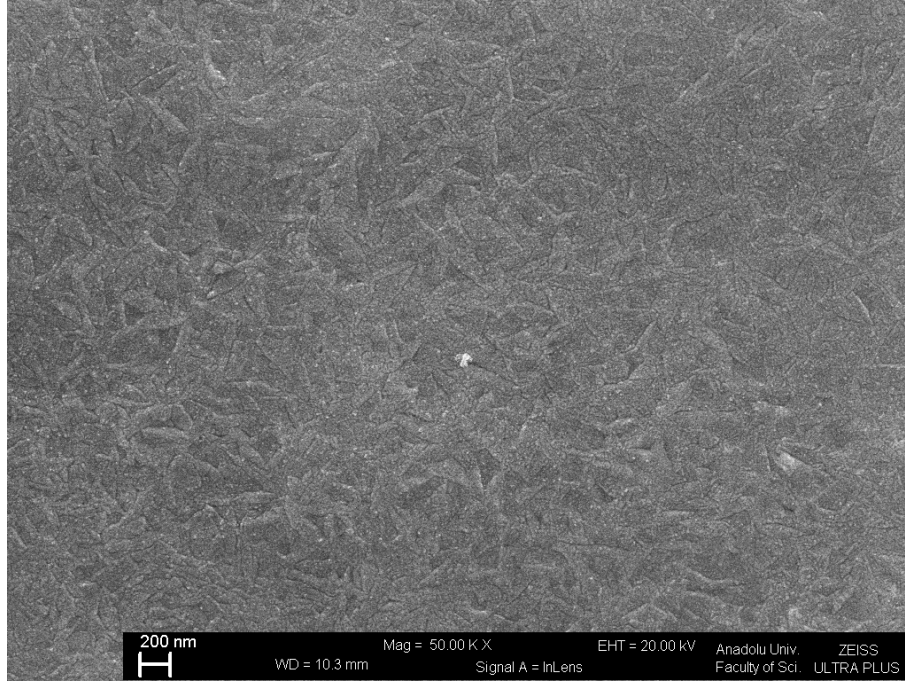
Şekil 6.2. Cd_{0,9}Sn_{0,1}S filminin SEM görüntüsü



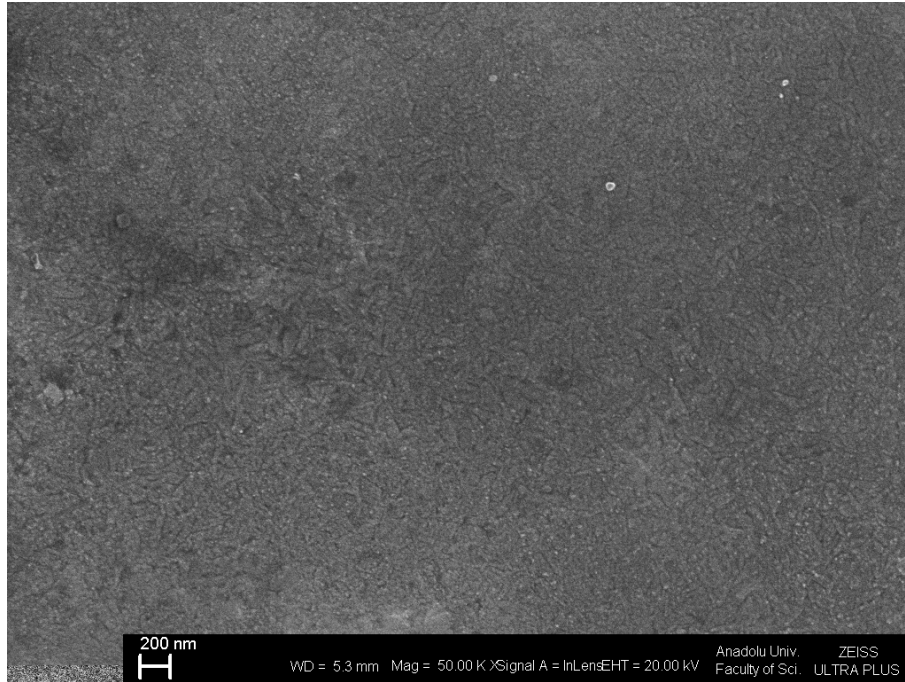
Şekil 6.3. $Cd_{0.8}Sn_{0.2}S$ filminin SEM görüntüsü



Şekil 6.4. $Cd_{0.7}Sn_{0.3}S$ filminin SEM görüntüsü



Şekil 6.5. $Cd_{0,6}Sn_{0,4}S$ filminin SEM görüntüsü



Şekil 6.6. $Cd_{0,5}Sn_{0,5}S$ filminin SEM görüntüsü

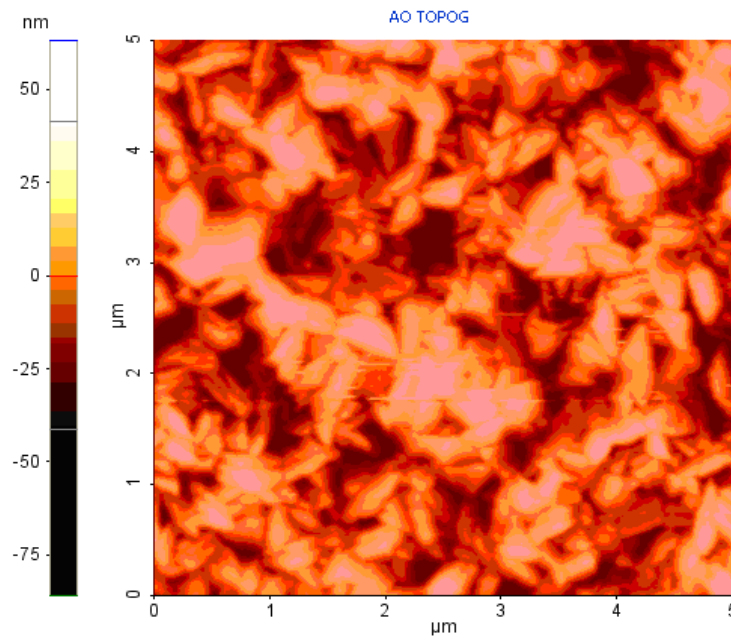
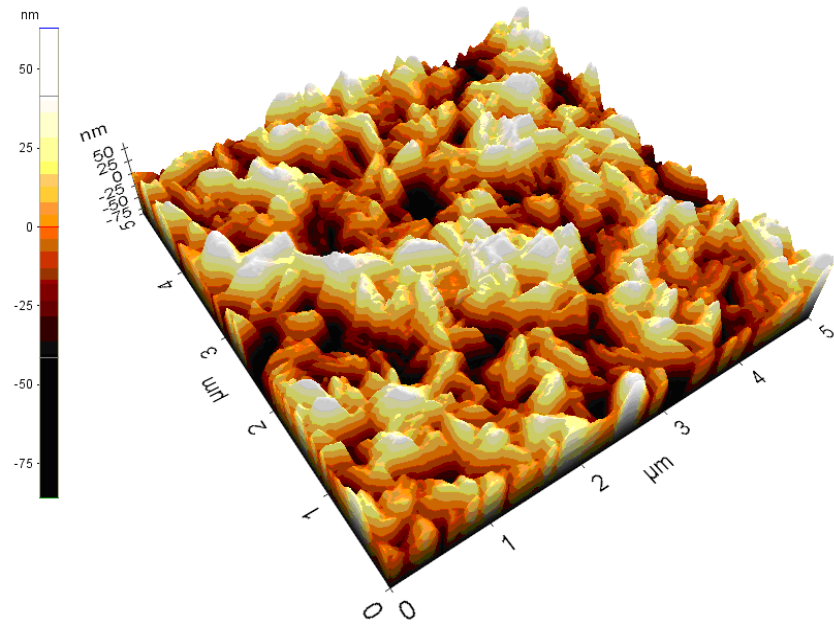
6.3. Cd_{1-x}Sn_xS Filmlerinin AFM Görüntüleri

Elde edilen filmlerin yüzey görüntüleri Park System XE 70 model AFM cihazı kullanılarak alınmıştır. Cd_{1-x}Sn_xS (0 ≤ x ≤ 0.5) filmlerinin AFM görüntüleri Şekil 6.7-12.'de gösterilmiştir. Bu görüntüler 5x5 µm² lik birim alanda ve z koordinatında 125 nm' lik derinlikte alınmıştır.

Görüntüler incelendiğinde kalay konsantrasyonunun artmasıyla film yüzeyinde sivri uçlara sahip olan taneciklerin ovalleşmeye başladığı ve gittikçe yüzeylerde bozulmaların olduğu görülmektedir.

Z koordinatındaki taramalar sonucunda alınan bu görüntülerde püskürtme koşullarından kaynaklandığı düşünülen vadi şeklinde çukurluklar göze çarpmaktadır. Kalay konsantrasyonunun minimum olduğu Cd_{0,9}Sn_{0,1}S filminde bu kısımlar minimuma inmiş, kalay konsantrasyonunun artmasıyla fazlalaşmaya başlamıştır. Bu oluşumlar film yüzeyinin olumsuz etkilenmesine neden olduklarından istenmeyen oluşumlardır. SEM görüntülerinde gözlemlenen tanecik boyutlarındaki küçülme AFM görüntülerinde yüzeylerde bozulma şeklinde olmuştur. AFM görüntülerinde tanecik boyutundaki küçülmeyi destekler niteliktedir.

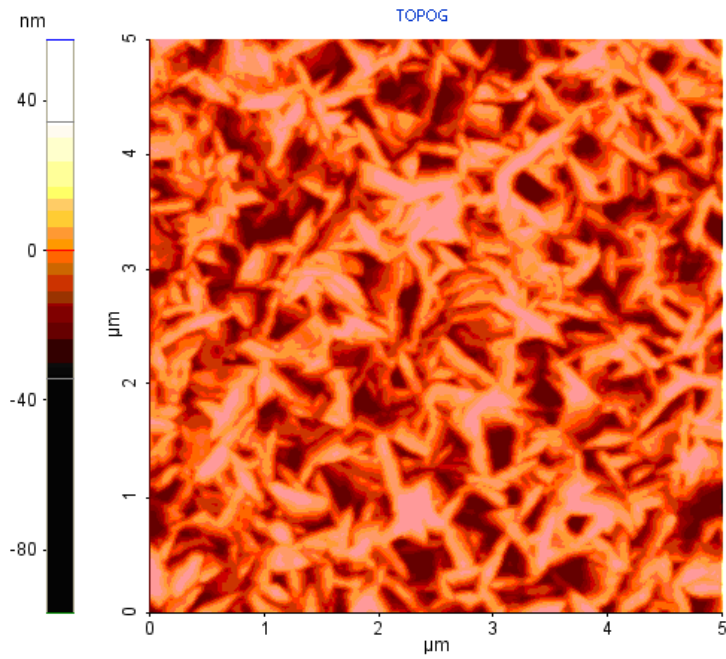
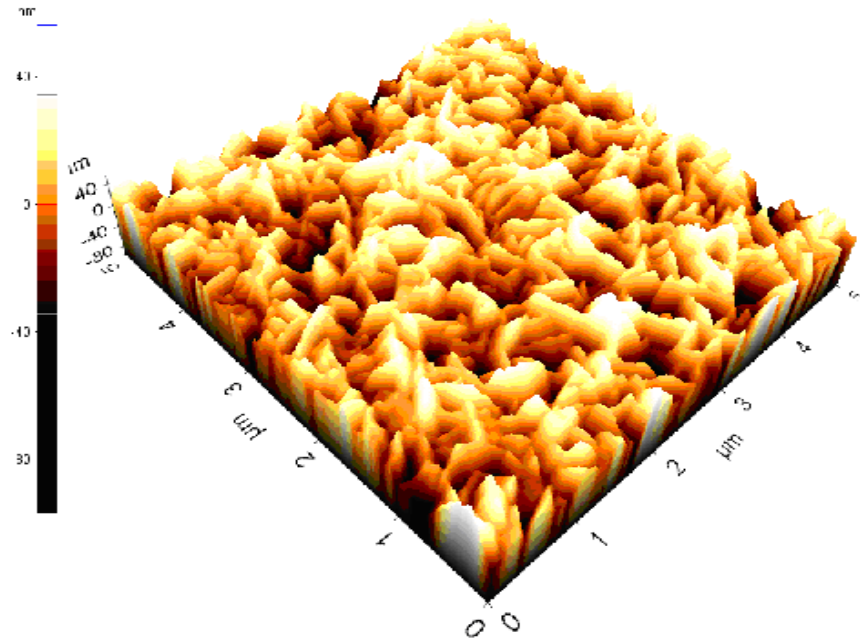
Filmlerin ortalama rms (Root Mean Square) pürüzlülük değerleri artan kalay konsantrasyonuna göre sırasıyla 21.139 nm, 13.987 nm, 11.037 nm, 8.696 nm, 6.891nm ve 5.799 nm olarak belirlenmiştir. Sn katkısı ile ortalama pürüzlülük değerinde bir azalma olduğu görülmektedir. Ayrıca azalan pürüzlülük ile birlikte CdS yüzeyindeki boşluklar da Sn katkısı ile azalma eğilimi göstermektedir.



Statistics

Region	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
<input checked="" type="checkbox"/> Red	-85.914	63.107	-11.403	0.000	149.021	21.139	16.995	146.682	0.128	2.926

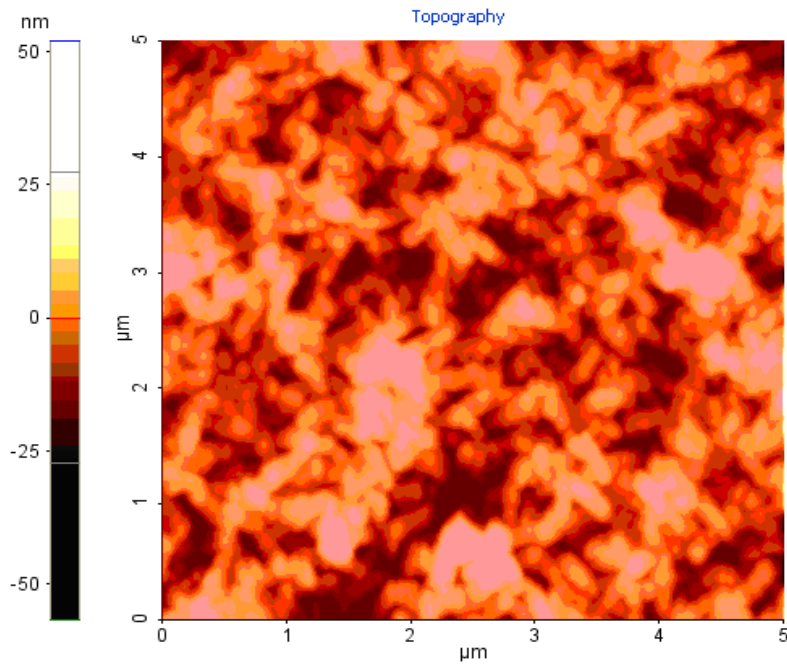
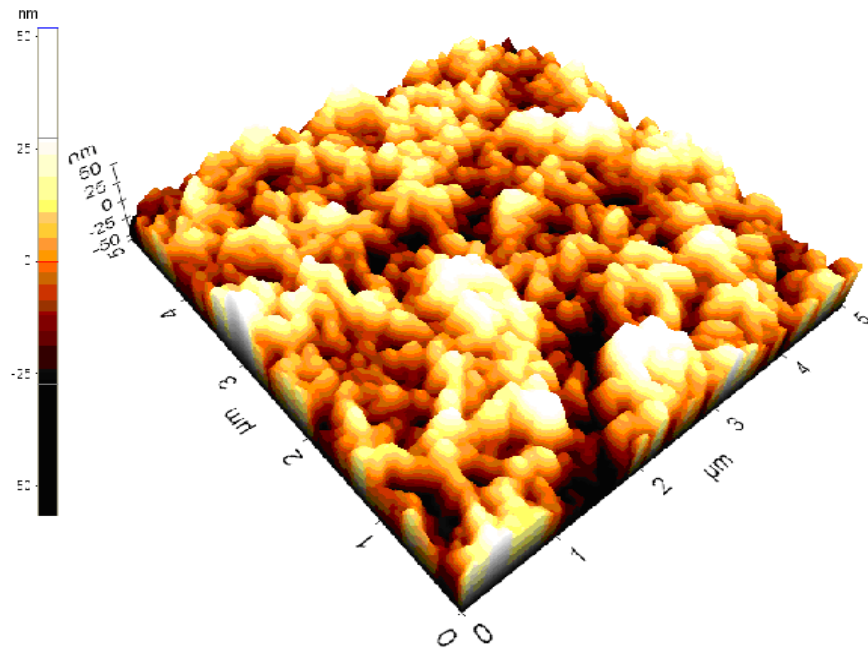
Şekil 6.7. CdS filmine ait AFM görüntüleri



Statistics

Region	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
Red	-96.852	56.318	-20.267	0.000	153.170	17.549	13.987	142.452	0.278	3.192

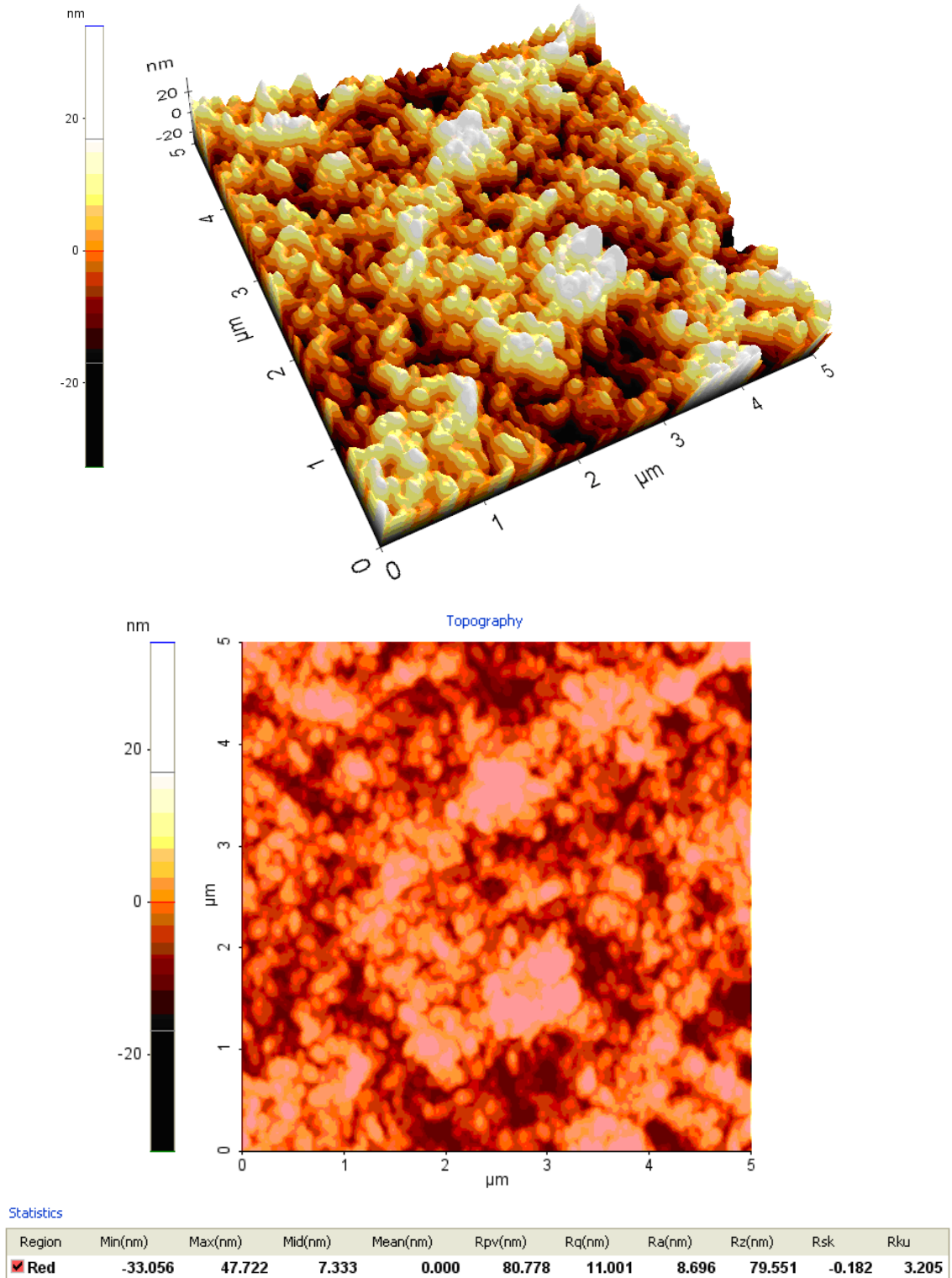
Şekil 6.8. Cd_{0.9}Sn_{0.1}S filmine ait AFM görüntüleri



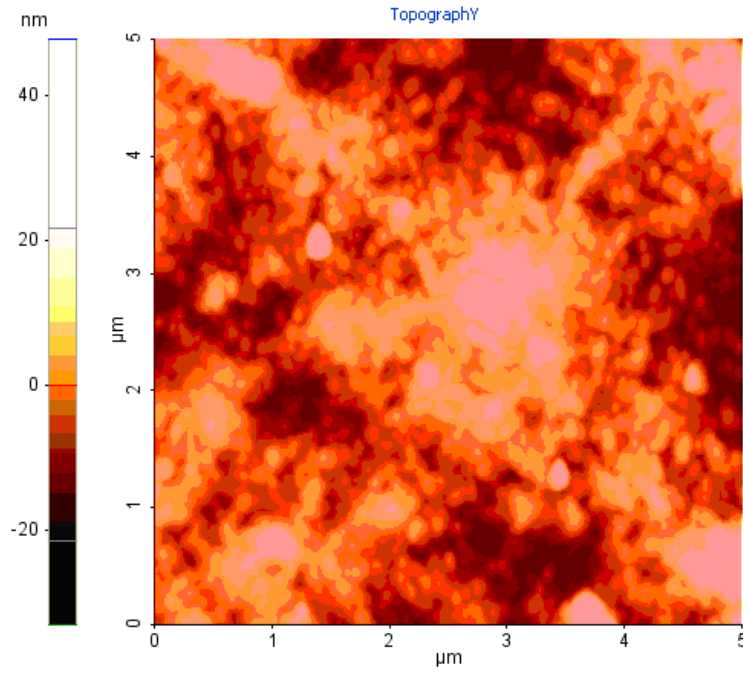
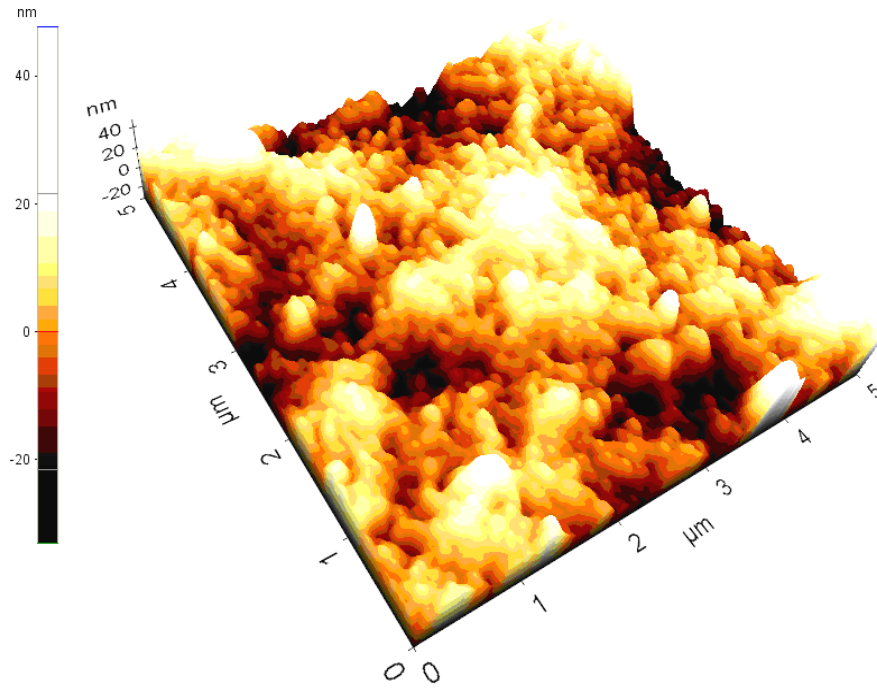
Statistics

Region	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
<input checked="" type="checkbox"/> Red	-56.654	51.990	-2.332	0.000	108.644	13.936	11.037	105.320	-0.040	3.224

Şekil 6.9. $\text{Cd}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{S}$ filmine ait AFM görüntüleri



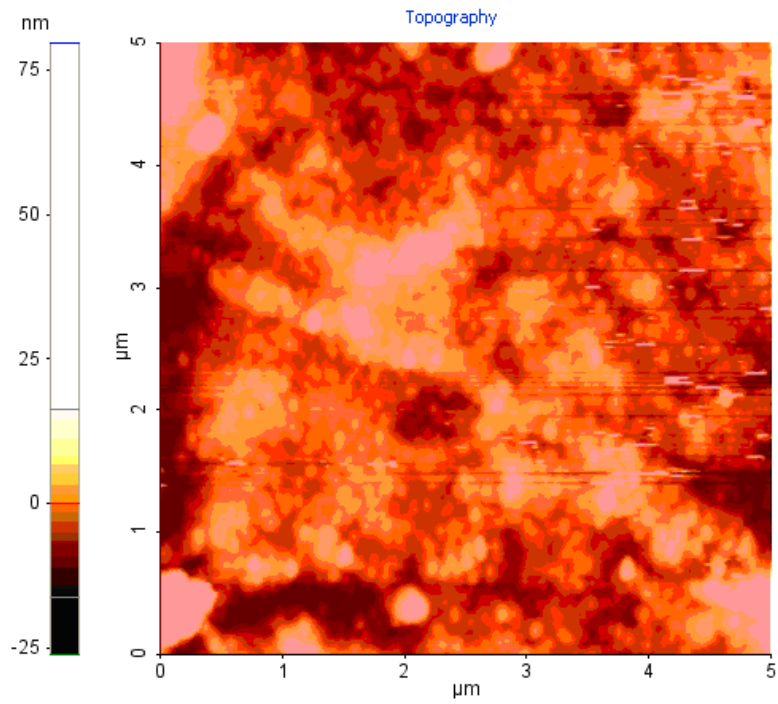
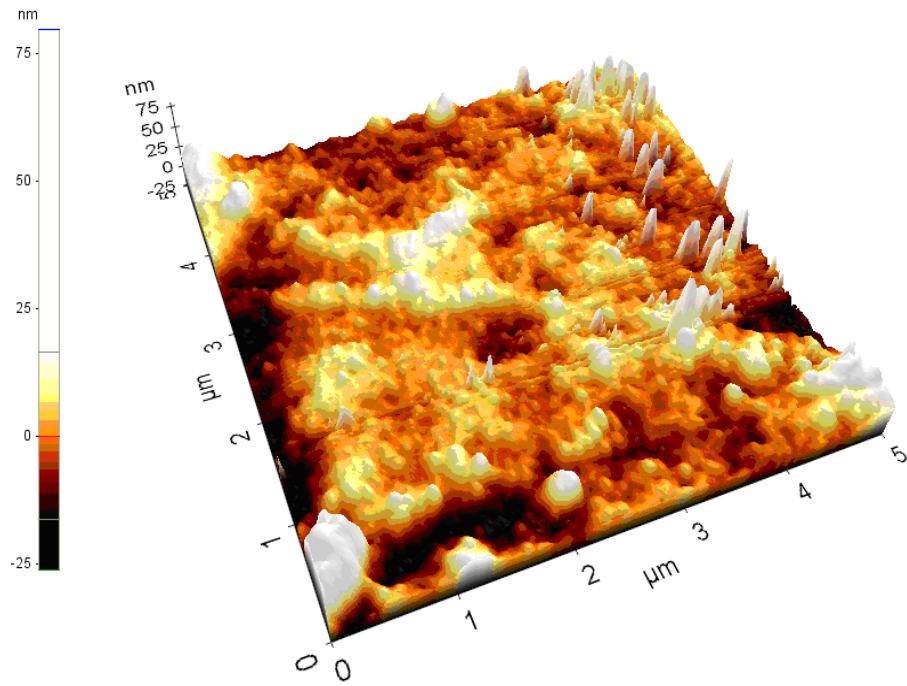
Şekil 6.10 $Cd_{0.7}Sn_{0.3}S$ filmine ait AFM görüntüleri



Statistics

Region	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
<input checked="" type="checkbox"/> Red	-32.775	34.032	0.628	0.000	66.807	8.661	6.891	65.288	-0.060	3.096

Şekil 6.11. $\text{Cd}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}$ filmine ait AFM görüntüleri



Statistics

Region	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
<input checked="" type="checkbox"/> Red	-26.220	79.638	26.709	0.000	105.858	8.342	5.799	88.926	-1.554	10.990

Şekil 6.12 Cd_{0.5}Sn_{0.5}S filmine ait AFM görüntüleri

6.4. Cd_{1-x}Sn_xS Filmlerinin Optik Mikroskop Görüntüleri

Cam tabanlar üzerine elde edilen Cd_{1-x}Sn_xS ($0 \leq x \leq 0.5$) filmlerinin optik görüntüleri Leica DFC490 MZ16 model optik mikroskop ile alınmış ve Şekil 6.12-18.'de gösterilmiştir.

Düşük absorpsiyonun olduğu durumlarda gözlenmeyen ve yerleşik durumda olan geçiş elementlerinin iyonları ile geçişsiz elementlerdeki yerleşik katkı iyonlarının bulunduğu durumlarda veya kristal yapılaşma hatalarından dolayı ya da her iki nedenle görüntülerde renk merkezi oluşabilir. Çiftlenmeyen elektron boşta kalmışsa elektron renk merkezi oluşturur. Eğer boşta kalan bir hol ise yine hol renk merkezi oluşur. 2 eV civarında yasak enerji aralığına sahip kristaller sadece kırmızı rengi geçirirken diğer renkler absorbe edilir.

Geniş bant aralıklı yarıiletken materyallerin optik mikroskop görüntülerinde materyalin cinsine göre, mavi, menekşe, sarı, yeşil, veya diğer renk tonlarının olduğu görülmektedir. Bu renklenme yasak enerji aralığı ile ilgili olabildiği gibi, kristal büyütme veya farklı ortamlarda tavlama esnasında yapıda, özellikle yüzey ve yüzeye yakın iç bölgelerde bazı kusurların oluşması ile ilgili olabilir.



(a) [X10]



(b) [X40]

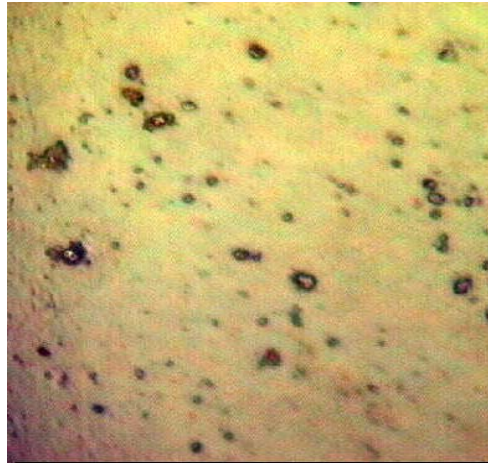


(c) [X60]

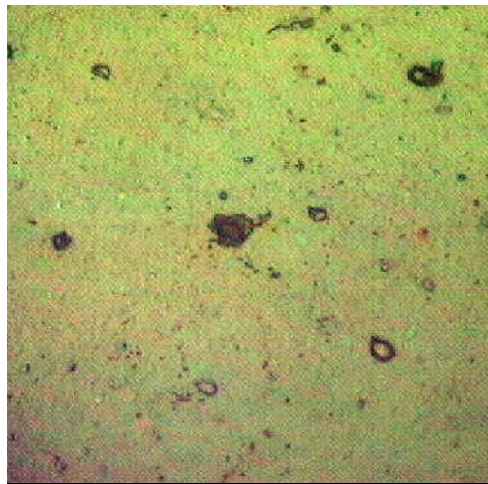
Şekil 6.13. CdS filminin X objektif ile alınmış optik görünümleri



(a) [X10]

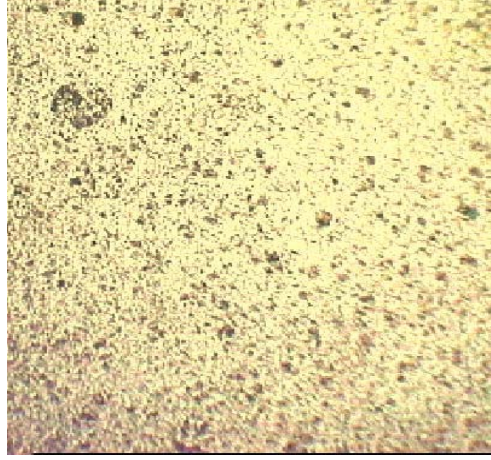


(b) [X40]

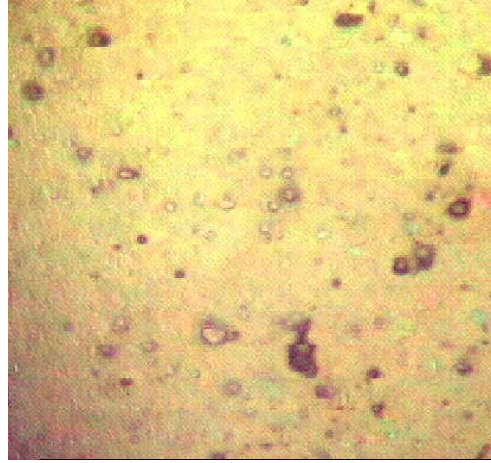


(c) [X60]

Şekil 6.14. Cd_{0.9}Sn_{0.1}S filminin X objektif ile alınmış optik görünümleri



(a) [X10]

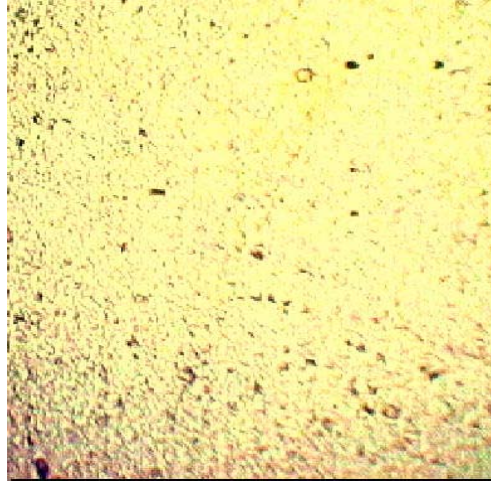


(b) [X40]

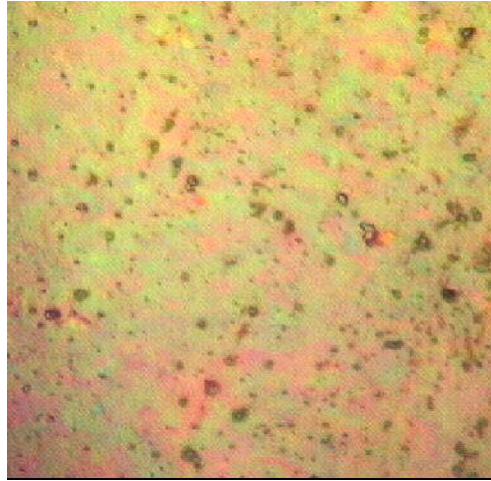


(c) [X60]

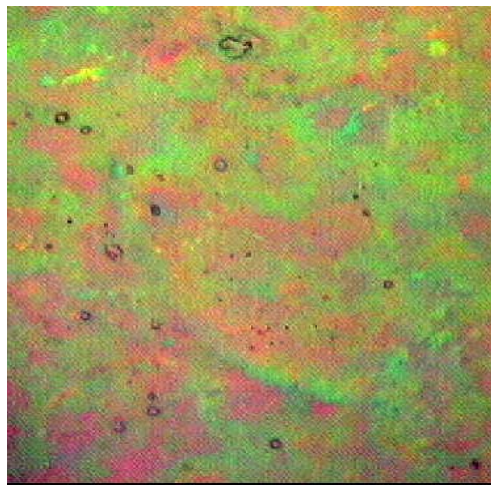
Şekil 6.15. $\text{Cd}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{S}$ filminin X objektif ile alınmış optik görünümleri



(a) [X10]

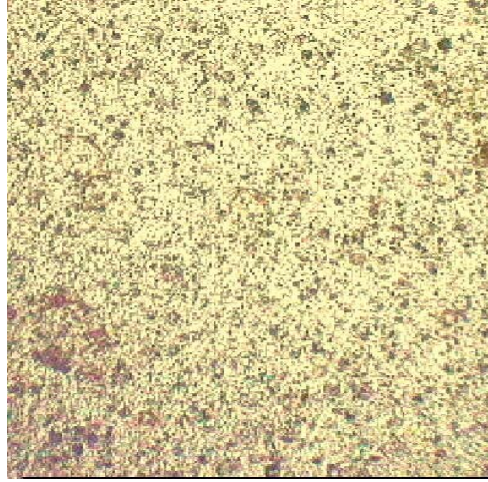


(b) [X40]

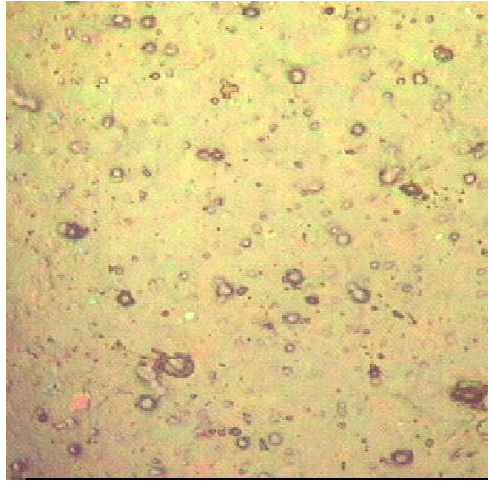


(c) [X60]

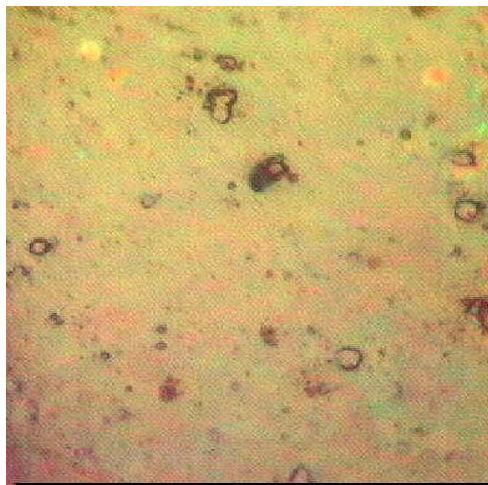
Şekil 6.16. Cd_{0.7}Sn_{0.3}S filminin X objektif ile alınmış optik görünümleri



(a) [X10]

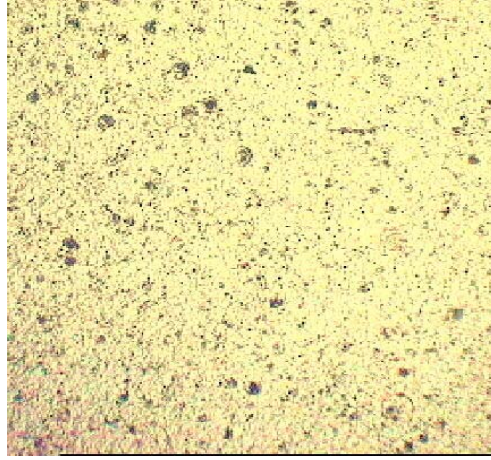


(b) [X40]

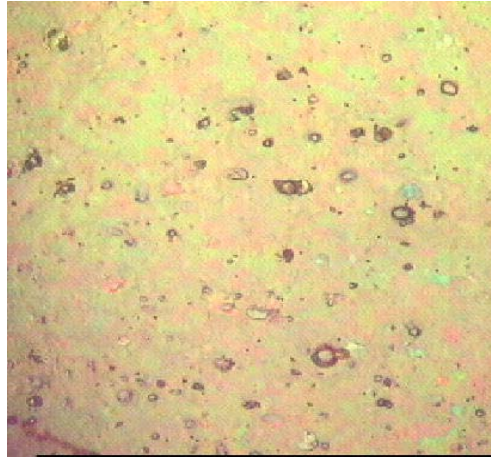


(c) [X60]

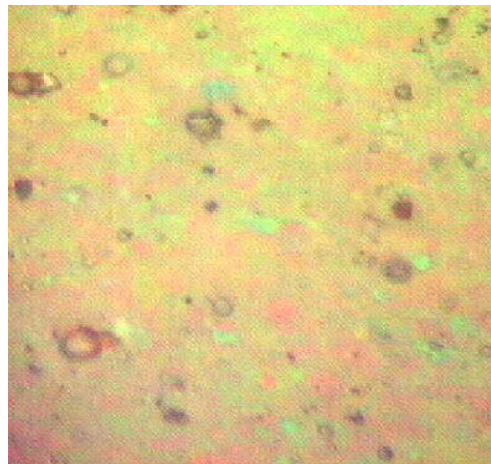
Şekil 6.17. Cd_{0.6}Sn_{0.4}S filminin X objektif ile alınmış optik görünümüleri



(a) [X10]



(b) [X40]



(c) [X60]

Şekil 6.18. Cd_{0.5}Sn_{0.5}S filminin ve X objektif ile alınmış optik görünümüleri

Elde edilen CdS filmlerinin yüzeylerindeki parlaklık, adacıkların sayısı ve biçimleri incelendiğinde kalay konsantrasyonunun artışına göre sayıları artmış ve boyutları küçülmüştür. Bu durumun $Cd_{1-x}Sn_xS$ filmlerinde artan Sn konsantrasyonuna bağlamaktayız. CdS filmleri içerisine kalayın katkılanması onun greenockite yapısını değiştirmemektedir. Çünkü Sn katkılanması ile CdS'ün yasak enerji aralığında önemli bir değişme olmamaktadır. Dolayısı ile optik mikroskop görüntülerinde (filtrosit) renklenmede göze çarpan bir değişim söz konusu değildir. Tuzaklanmadan kaynaklanan renklenmeye Sn atomlarının çok az etkisi olduğu kanaatindeyiz.

7.TARTIŞMA VE SONUÇ

Geniş bant aralıklı ve II-VI grup bileşiklerinden olan CdS içerisine katılan farklı Sn konsantrasyonunun bu bileşiğin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine etkileri incelenerek tartışılmıştır. Bu tür incelemeler CdS yarıiletken filmlerinin hangi özelliklerinin belirli derecelerde değiştirilebileceğinin araştırılması ve anlaşılması açısından önemlidir. Direkt bant geçişli CdS yarıiletken filmleri heteroeklem güneş pilleri için uygun bir pencere materyalidir. Pencere materyalleri düşük özdirenç ve yüksek geçirgenlik gibi iki özelliğe sahip olmalıdır. Fakat CdS filmlerinin özdirençlerinin 10^{6-7} Ωcm mertebesinde olması kullanımlarını kısıtlamaktadır. Elektronikte kullanılan opto-elektronik cihazlar ve fotovoltaik güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılan CdS yerine, bunun içerisine belirli oranlarda Sn, In, Cu gibi elementler katılarak, fiziksel ve yüzeysel özelliklerinin nasıl değiştiğinin bilinmesi verimin yükseltilmesine yönelik çalışmaların başarısı ve uygulanabilirliği açısından çok önemlidir. Beklenen değişimlerin olabileceği göz önüne alınarak bu çalışmamızda $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve tioure den oluşan başlangıç çözeltisi içerisine belirli hacimlerde ($0 \leq x \leq 0.5$) SnCl_2 çözeltisi katılarak UKP tekniği ile yaklaşık $300 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında ($v=5\text{ml/dak}$) cam tabanlar üzerine $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ filmleri çöktürülmüştür. Kalay konsantrasyonunun artmasına göre elde edilen ince filmlerin kalınlıkları yaklaşık 1-2.67 μm arasında değişmektedir. Kalay konsantrasyonunun artmasıyla filmlerin kalınlıkları azalmıştır.

$\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ filmlerinin elektriksel iletkenlik türleri sıcak-uç (hot-probe) yöntemi ile n-tipi olarak belirlenmiştir. Filmlerin oda sıcaklığında elde edilen ölçüm sonuçlarından 0-60V aralığında akım-voltaj (I-V) değişim grafikleri çizilmiştir. İletim mekanizmalarını belirlemek için I-V grafiklerinin geometrik eğimleri bulunmuş ve elde edilen filmlerin hemen hemen ohmik iletim özelliği gösterdiği belirlenmiştir. I-V karakteristikleri kullanılarak karanlık ve aydınlatılmış ortamda filmlerin özdirenç değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan özdirenç değerlerinin karanlık ortamda $4.64 \times 10^6 - 1.24 \times 10^3$ Ωcm arasında, 51 W/m^2 şiddetinde aydınlatma şartlarında ise

$2.79 \times 10^3 - 1.30 \times 10^1 \Omega \text{cm}$ arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre filmlerin özdirenç değerlerinin Sn katkı oranının artmasıyla azalma gösterdiği ve ayrıca filmlerin ışığa karşı duyarlı oldukları sonucuna varılmıştır. Akım-sıcaklık karakteristiklerinden 55-300K sıcaklık aralığında, aktivasyon enerji değerlerinin 0.011 ile 0.343 eV arasında değiştiği saptanmıştır.

$\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ filmlerinin x-ışını kırınım desenleri $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ arasında alınmıştır. Bu kırınım desenlerinden filmlerin kristallenme dereceleri Sn konsantrasyonuna göre değerlendirilmiştir. Pik şiddetlerinin yüksek, yarıpik genişliklerinin dar olmasından kristallenmenin iyi olduğu sonucuna varılmıştır. CdS için (112) olan olan tercihli yönelme, Sn katkısı ile (101) olarak değişmiştir. Katkılanan kalay miktarı artarken pik şiddetleri önce önemli ölçüde artmış sonra hızlı bir azalma göstermiştir. Elde edilen filmlerin X-ışını kırınım desenlerinden tercihli yönelmeler için tane boyutları hesaplanmış ve filmlerin tane boyutları sırasıyla 38.5 nm, 28.3 nm, 23.9 nm, 27.59 nm, 23.1 nm ve 23 nm olarak bulunmuştur. Artan Sn konsantrasyonuna göre tane boyutları klmştir.

Elde edilen filmlerin optik metot kullanılarak absorban-dalgaboyu spektrumlarından elde edilen $(ah\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişim grafikleri çizilerek yasak enerji aralıkları bulunmuştur. Filmlerin yasak enerji aralıkları 2.44, 2.45 ve 2.46eV olarak belirlenmiştir. Yasak enerji aralık değerlerinden, CdS filmleri içerisine Sn katkısının, yasak enerji aralığının değerinin üzerine önemli bir etkisinin olmadığı grlmştir. Yasak enerji aralığının değeri, katkılı ve katkısız CdS filmleri için beklenen değerlerden biraz yüksek olduğu grlmştir. Bunun nedeni, çok emin olmamakla birlikte elektron veya sülfür boşlukları gibi n-tipi davranışa sebebiyet veren boşlukların konsantrasyonunun yüksek olması olabilir.

$\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ filmlerinin 50 000X büyütmeli SEM görüntüleri taramalı elektron mikroskopu kullanılarak alınmıştır. Görüntüler incelendiğinde kalay konsantrasyonunun

artmasıyla tanecik boyutlarında küçülme görülmektedir. cm^2 başına düşen fibrilsel yapıdaki taneciklerin sayısı kalay konsantrasyonunun artmasıyla belirgin şekilde artmıştır. $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ filmleri için cm^2 başına düşen tanecik sayısı yaklaşık olarak sırasıyla 2.45, 2.55, 7.22, 16.05, 50 ve 100 olarak belirlenmiştir.

$\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ filmlerinin AFM görüntüleri $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ lik birim alanda ve z koordinatında 125 nm lik derinlikte alınmıştır. Görüntüler incelendiğinde kalay konsantrasyonunun artmasıyla film yüzeyinde sivri uçlara sahip olan taneciklerin ovalleşmeye başladığı ve gittikçe yüzeylerde bozulmaların olduğu belirlenmiştir. z koordinatındaki taramalar sonucunda alınan bu görüntülerde püskürtme koşullarından kaynaklandığı düşünülen vadi şeklinde çukurluklar göze çarpmaktadır. Kalay konsantrasyonunun minimum olduğu $\text{Cd}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}$ filminde bu kısımlar minimuma inmiş, kalay konsantrasyonunun artmasıyla fazlalaşmaya başlamıştır.

Sonuç olarak ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile yaklaşık $300 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen $\text{Cd}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) filmlerinin fiziksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin artan kalay konsantrasyonuna göre değiştiği görülmüştür.

Düşük kalay konsantrasyonlarında $\text{CdS}:\text{Sn}$ filmlerinin iletkenliğinin yüksek olması, bu filmlerin $n\text{-CdS}:\text{Sn}/p\text{-CdTe}$, $n\text{-CdS}:\text{Sn}/n\text{-Cu}_2\text{S}$ heteroeklem güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Düşük kalay katkılı CdS filmlerinin öz direnç değerlerinin daha da düşürülmesi optik geçirgenliklerinin artırılması için N_2 , H_2 gaz ve zenginleştirilmiş metal buharları içerisinde ya da termal olarak tavlama işlemleri uygulanabilir. Film pürüzlülük derecelerinin düşürülmesi sonucu yüzey alanları artabileceğinden, film elde etme aşamasında döner başlık ve döner taban kullanılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Ahmad-Bitar, RN., 2000, Effect of doping and heat treatment on the photoluminescence of CdS films deposited by spray pyrolysis, Renewable Energy, 19, 579-586

Akyüz, İ., 2005, CdO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Al Katkılama ve Tavlama İşlemlerinin Etkileri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 120 s. (yayınlanmamış)

Bar-Lev, A., 1984, Semiconductor and Electronic Device, Prentice-Hall International London

Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, C.H., 1986, Atomic Force Microscope, Physical Review Letters, 56, 9, 930-933

Askeland, D.R., 1998, The Science and Engineering of Materials, 2, 712 s.

Bougnot, J., Duchemin, S., and Savelli, M., 1986, Chemical Spray Pyrolysis of CuInSe₂ Thin Films, Solar Cells, 16, 221-236

Brown, J.B., and Bates, C.W., 1990, Similarities in the Chemical Mechanisms of CuInSe₂ and CdS Thin Film Formation by Chemical Spray Pyrolysis, Thin Solid Films, 188, 301-305

Chaure, NB., Bordas, S., Samantilleke, AP., Chaure, SN., Haigh, J., Dharmadasa, IM., 2003, Investigation of electronic quality of chemical bath deposited CdS layers used in thin film photovoltaic solar cells, Thin Solid Films, 437, 10-17

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Chapin, D. M., Fuller, C. S., Pearson, G. L., 1954, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, J. Appl. Phys. 25, 676-677

Cullity, B.D. and Stock, S.R., 2001, Elements of X-ray diffraction, Pearson Prentice Hall, New Jersey, A.B.D., 169 p.

Çağlar, M., 2002, Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen In Katkılı ZnO Filmlerinin DC ve Optik Özellikleri, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 130 s.

Durlu, T.N., 1992, Katıhal Fiziğine Giriş, Bilim Yayınları, Ankara, 312 s.

Erbil, H.Y., 2006, Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, Blackwell Publishing, India, 352 p.

Ernits, K., Bremaud, D., Buecheler, S., Hibbert, C.J., Kaelin, M., Khrypunov, G., Müller, U., Mellikov, E., Tiwari, AN., 2007, Characterisation of ultrasonically sprayed

In_xS_y buffer layers for $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells, Thin Solid Films, 515, 6051-6054

Fahrenbruch, A.L., 1977, II-VI Compounds in Solar Conversion, J. Crystal Growth, 39, 73-91

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ghazali,A., Zainal Z., Hussein M.Z. and Kassim A.,1998, Cathodic electrodeposition of SnS in the presence of EDTA in aqueous media, Solar Energy Materials and Solar Cells, 55,237-239.
- Goetzberger, A. and Hebling, C., 2000, Photovoltaic materials, past, present, future Sol. Energy Mater, Sol. Cells, 62, 1-19
- Hiee, J., Dedova, T., Valdna, V., Muska, K., Comparative study of nano-structured CdS thin films prepared by CBD and spray pyrolysis:Annealing effect, Thin Solid Films, 511-512, 443-447
- Jain, M., 1993, II-VI Semiconductor Compounds, World Scientific Publishing Co., Singapore, 131 p.
- Kao, K.C. ve Hwang, W., 1979, Electrical Transport in Solids, Pergamon Pres, Manitoba, Canada
- Kamada, Y., Kawaharamura, T., Nishinaka, H. and Fujita, S., 2006, Linear-source ultrasonic spray chemical vapor deposition method for fabrication of ZnMgO films and ultraviolat photocondedectors, Jpn.J. of Appl. Phys., 45, L857-L859
- Kittel, C., 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, (çev: B. Karaoğlu), Güven Yayınları, İstanbul
- Köse, S., Peker, D., Atay, F., ve Bilgin, V., 2000, Spray Pyrolysis Yöntemi ile Yarıiletken ince filmlerin Elde Edilmesi, Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığı, Proje No: 98/16, 51 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Krishnakumar, R., Subramanian, V., Ramprakash, Y., and Lakshmanan, A.S., 1987, Thin Film Preparation by Spray-Pyrolysis for Solar Cells, *Materials Chemistry and Physics*, 15, 385-395
- Lee, Y., Kim, H., and Roh, Y., 2001, Deposition of ZnO thin films By the ultrasonic spray pyrolysis technique, *Jpn.J. Appl., Phys.*, 40, 2423-2428
- Ma, D., Huang, J., Ye, Z., Wang, L., and Zhao, B., 2004, Relationship between Photoluminescence and Structural Properties of Sputtered $Zn_{1-x}Cd_xO$ Films on Si Substrates, *Optical Materials*, 25, 367-371
- Mathew, S., Mukarjee, P.S. and Vijayakumar, K.P., 1995, Optical and Surface Properties of Spray-Pyrolised CdS Thin Films, *Thin Solid Films*, 254, 278-284
- Megahid, N.M., Wakkad, M.M., Shokr, E.K.H., Abass, N.M., 2004, Microstructure and electrical conductivity of In-doped CdS thin films, *Physica B*, 353, 150-63
- Mott, N.F. ve Davis, E.A., 1971, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London, İngiltere
- Moons, E., Gol, D., Berier, J., Hodes, G., Cohen, D., Kronik, L., Bursteien, L., Mishori, B., Hariskos, D., Schoch, M., 1996, Effect of air annealing on the electronic properties of CdS/Cu (In,Ga) Se₂ solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 43, 73-78
- Nag, B.R., 1980, *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Springer Verlag, New York

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Omar, M.A., 1975, Elementary Solid State Physics, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Menlo Park, California
- Oumous, H., Hadiri, H., 2001, Optical and electrical properties of annealed CdS thin films obtained from a chemical solution, Thin Solid Films, 386, 87-90
- Pankove, J.I., 1971, Optical properties in semiconductors, Solid State Physical Electronics Series, Prentice Hall, NJ/USA, p:422
- Ramachandran, K., Raji, P. and Sanjeeviraja, C., 2005, Thermal and structural properties of spray pyrolysed CdS thin film, Bull. Mater. Sci., 28, No.3, 233-238
- Ramaiah, K.S., Raja, V.S. and Sharon, M., 1998, Optical and Structural Investigations on Spray Deposited CdS Films, J.Mater. Sci.: Mater. In Elec., 9, 261-265
- Reddy, K.T.R., Shanthini, G.M., Johnston, D. and Miles, R.W., 2003, Highly Transparent and Conducting CdO Films Grown by Spray Pyrolysis, Thin Solid Films, 427, 397-400
- Sasikala, G., Thilakan, P. and Subramanian, C., 2000, Modification in the chemical bath deposition apparatus, growth and characterization of CdS semiconducting thin films for photovoltaic applications, Solar energy Mater-Solar Cells, 62, 275-293
- Siefert, W., 1984, Properties of thin In₂O₃ and SnO₂ films prepared by Corona spray-pyrolysis and discussion of the spray pyrolysis process, Thin Solid Films, 121, 275-282

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Smith, W.F., 2003, Principles of Materials Science and Engineering, McGraww-Hill, A.B.D.

Sze, S.M., 1981, Physics of Semiconductor Devices, Wiley International Edition, New York

Touskovo, J., Kindi, D., Tourek, J., 1997, Preparation and characterization of CdS/CdTe thin film solar cells, Thin Solid Films, 293:272-6

Viguie, J.C., ve Spitz, J., 1975, Chemical vapor deposition at low temperatures, J. Electrochem. Soc., 122, 585-588

Zor, M., 1982, Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS₂ Bileşiminin Bazı Fiziksel Özellikleri, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Aytekin Hitit [www.aku.edu.tr/hitit/KRISTAL KATILARIN YAPISI](http://www.aku.edu.tr/hitit/KRISTAL_KATILARIN_YAPISI))

http://www.en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_sulfide

http://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_sulfide

www.elektro bilim.org/forum/attachment

www.elektrik.gen.tr/icerik/güneş-pilleri-ve-teknolojik-uygulamaları

zipkinci.com/.../2574-krom-malzeme-sertlestirilebilirmi

ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında Bozüyük'te doğdu. İlköğrenimini Bozüyük Necatibey İlköğretim okulu'nda ve lise eğitimini Bozüyük Lisesi'nde tamamladı. Yükseköğrenimini 1986 yılında Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde tamamladı. 1987 yılında TÜLOMSAŞ Genel Müdürlüğü'nde göreve başladı. 1986-1987 yılı güz döneminde Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Anabilim Dalı'nda başladığı lisansüstü eğitimini 1989 yılında tamamladı. 2000 yılında Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde Öğretim Görevlisi olarak göreve başladı ve halen bu görevini sürdürmektedir.