

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

KİMYASAL PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE ZnS İNCE FİLMLERİNİN ÜRETİMİ
VE KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

139149

Kemal ÖZTÜRK

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Fizik)”

Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarihi : 08.01.2003
Tezin Savunma Tarihi : 29.01.2003

139149

Tez Danışmanı
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi

: Prof. Dr. Ekrem YANMAZ
: Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ
: Prof. Dr. Fazlı ARSLAN

[Handwritten signatures]

Enstitü Müdürü

: Prof. Dr. Yusuf AYVAZ

[Handwritten signature]

Trabzon 2003

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak gerçekleştirildi.

Cam altlıklar üzerinde, kimyasal püskürtme yöntemiyle üretilen ZnS ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin incelendiği bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği laboratuvarı ve Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Yarıiletken Araştırma Laboratuvarlarında yapıldı.

Yüksek Lisans Tez Danışmanlığımı üstlenerek, deneysel çalışmaların yürütülmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Ekrem YANMAZ' a ve tezin her aşamasında deneysel ve teorik bilgi yönünden yararlandığım Doç. Dr Vagif NOVRUZOV' a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Prof Dr. Mustafa ALTUNBAŞ' a, Prof Dr. Ali İhsan KOBYA ve tezin hazırlanmasında yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Gültekin TOPUZ' a, Arş. Gör. Emin BACAKSIZ' a, Arş. Gör. Hamdi ÖZTÜRK' e ,Arş. Gör. Murat TOMAKİN ve Osman GÖRÜR' e teşekkürlerimi sunarım.

Kemal ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XII
1.GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi.....	1
1.2.1. Yarıiletken Türleri.....	3
1.2.1.1.Özden Yarıiletkenler	3
1.2.1.2. Katkılı Yarıiletkenler.....	4
1.3. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri	7
1.3.1. Elektriksel İletkenlik	8
1.3.2. Mobilite (Hareketlilik)	10
1.4. Yarıiletkenlerde Band Geçişleri.....	12
1.4.1. Doğrudan Band Geçişleri	12
1.4.2. Dolaylı Band Geçişleri	13
1.5. Yarıiletkenlerde Soğurma (Absorpsiyon) Olayları	14
1.5.1. Temel Soğurma Olayı	14
1.5.2. Eksitonların Soğurması	15
1.5.3. Serbest Yük Taşıyıcılarının Soğurması.....	16
1.5.4. Katkı Atomlarının Soğurması	17
1.6. ZnS Yarıiletken Filmlerinin Optik Özellikleri ve Yasak Enerji Aralığı	17
1.7. ZnS İkili Bileşiğin Kristal Yapısı ve X Işını Kırınım Desenleri	19
1.8. ZnS İnce Filmlerinin Üretim Yöntemleri.....	22
1.8.1.Kimyasal Püskürtme Yöntemi	23
1.8.2. İyonik Püskürtme Yöntemi	25
1.8.3. Tek Kaynaktan Buharlaştırma.....	26

1.8.4. Aniden Buharlaştırma	27
1.8.5. Lazerle Buharlaştırma	28
1.8.6. Sıvı Fazdan Çökeltme Yöntemi	29
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	31
2.1. ZnS Çözeltisinin Hazırlanması	31
2.2. Altlıkların Hazırlanması ve Altlık Isıtma Sistemi.....	32
2.3. ZnS İnce Filmlerinin Üretimi	32
2.4. Film Kalınlıklarının Ölçümü.....	33
2.5. X-Işınları Kırınım Analizi.....	34
2.6. Filmlerin Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi.....	35
2.7. Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi	35
2.8. Optik Özelliklerin Ölçülmesi	36
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
3.1. Deneylede Kullanılan Çözeltinin PH Değerinin ZnS Filmlerinin Büyüme Hızına ve Özdirencine Etkisinin İncelenmesi	39
3.2. Farklı S:Zn Molar Oranlarında Üretilmiş ZnS İnce Filmler	39
3.2.1. Yapısal Özelliklerin İncelenmesi	39
3.2.1.1. Farklı S:Zn Molar Oranlarında Üretilmiş ZnS filmlerinin X-Işınları Kırınım Desenlerinin İncelenmesi	39
3.2.1.2. Optik Fotoğraflarla ZnS Filmlerinin Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi	42
3.2.2. Elektrik Özelliklerin İncelenmesi.....	44
3.2.3. Optik Özelliklerin İncelenmesi	45
3.3. Optimum Z_2 (S:Zn =0,9) Numunesinin İncelenmesi	51
3.3.1. Z_2 Numunesinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi.....	50
3.3.1.1. Farklı Altlık Sıcaklığında Üretilen Z_2 numunesinin X-ışınları Kırınım Desenleri.....	52
3.3.1.2. Farklı Altlık Sıcaklıklarında Üretilen Z_2 Numunesinin Yüzey Morfolojisi.....	54
3.3.1.3. Hava Ortamında Farklı Sıcaklıklarda Tavlanan Z_2 Numunesinin X-Işınları Kırınım Desenleri.....	55
3.3.1.4. Farklı Sıcaklıklarda Tavlanmış Z_2 Numunesinin Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi.....	55
3.3.2. Z_2 Numunesinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	57

4. SONUÇLAR	59
5. ÖNERİLER	60
6. KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ	65



ÖZET

Başlıca α -faz (hekzagonal) ve β -faz (Kübik)' dan oluşan ZnS ince filmi çeşitli elektronik aletlerin tasarımında umut verici bir malzemedir. II-VI grubu bileşiklerinden olan ZnS malzemesi opto elektronikte, oda sıcaklığında 3,5-3,7 eV gibi geniş band aralığına sahip olduğu için görünür bölgede ışık yayan diyot olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, bu malzemenin optik geçirgenliğinin (%75) ve kırılma indisinin (2,35) büyük olması dielektrik filtre ve reflaktör olarak kullanılmasına imkan verir. Bu çalışmada ZnS ince filmler değişik S:Zn molar oranlarında kimyasal püskürtme yöntemi kullanılarak üretilmiştir.

Bu filmlerin yapı yüzey morfolojisi, elektrik ve optik özellikleri değişik altlık sıcaklığı, tavlama sıcaklığı, püskürtme zamanı ve bileşen oranlarına bağlı olarak incelendi.

Altlık sıcaklığı 500°C, püskürtme süresi 30 dak., püskürtme hızı 5 ml/dak. ve S:Zn molar oranı 0,9 olduğunda altlıkla iyi adhezyon sergileyen hekzagonal ve kübik faz karışımına sahip, tercihli yönelmesi (111)_β yönünde olan filmler elde edildi. Filmlerin dört nokta yöntemiyle aydınlıkta ölçülen öz dirençlerinin artan altlık sıcaklığı ile yükseldiği görüldü. Bu, film kalınlığındaki azalma ve stikoyometredeki gelişme veya elektron yoğunluğu ve mobilitedeki azalma nedeniyle olabilir. Hedef numunenin (S:Zn=0,9), enerji band aralığını bulmak için, absorpsiyon katsayısı ölçülerek foton enerjisiyle değişimi incelendiğinde, doğrudan band geçişli kübik faz yapısındaki değerle uyum içinde olduğu görüldü. Ayrıca artan tavlama sıcaklıklarıyla hedef numunenin öz direncinde düşüşler gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: ZnS, İnce film, Optik, Elektrik, Yapı, Bileşim

SUMMARY

The Production of ZnS Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis and The Studied of Characteristic Properties

Zinc Sulfide (ZnS) thin film is a promising material for its use in various electronical devices design which mainly exist in an α -phase (hexagonal) and a β -phase (cubic). In opto-electronics, ZnS materials (II-VI group compound) can be used as light emitting diode in the blue to ultraviolet spectral region due to its wide band gap of 3.5 -3.7 eV at room temperature. In addition, in the area optics, ZnS can be used as a reflector and dielectric filter because of its high refractive index (2.35) and its high transmittance (75%) in the visible range, respectively. In this study, ZnS thin films were produced by spray pyrolysis as a function of different S : Zn molar ratio.

The structure, surface morphology, electrical and optical properties of these films are investigated as a function of substrate temperatures, deposition time, solution spray rate, and compound ratio. It is found that the films prepared at substrate temperature of 500°C, deposition time of 30 min (about 4 μ m thick), solution spray rate of 5ml min⁻¹ and S : Zn molar ratio of 0.9 have good adherence to the glass substrates and exhibit a mixture of hexagonal (α) and cubic (β) phase, with a preferential orientation along the (111) β direction. The light resistivity increased as the substrate temperature increased which was measured at room temperature using the square four-probe method. This may be owing to the decrease in film thickness and improvement in stoichiometry or the decrease in electron density and mobility. The absorption coefficient was measured (S : Zn = 0.9) and then correlated with the photon energy to estimate to energy gap, which was about the value for the cubic phase with a direct transition. In addition, the light resistivity decreased as the annealing temperature increased.

Key Words : ZnS, Thin Films, Optical, Electrical, Structure, Composition

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Özden yarıiletkenlerin enerji band diyagramının şematik görünümü.....	4
Şekil 2. Galyum katkılı p-tipi silisyum yarıiletkeninin (a) kovalent bağ örgüsü, (b) 300 OK de akseptör seviyelerinin şematik gösterilimi.	5
Şekil 3. Antimon katkılı n-tipi Si yarıiletkeninin (a) kovalent bağ örgüsü, (b) 300 OK de donör enerji seviyelerinin şematik gösterilimi.	6
Şekil 4. Yarıiletkenlerde iletkenliğin, sıcaklığın tersine göre değişimi	11
Şekil 5. Mobilitenin sıcaklığa göre değişim grafiği.	11
Şekil 6. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan, (b) dolaylı band geçişleri	13
Şekil 7. Yarıiletkenlerde temel soğurma olayı	15
Şekil 8. (a) Eksiton, (b) eksitonun enerji seviyesinin gösterimi.....	16
Şekil 9. Serbest yük taşıyıcılarının soğurması	17
Şekil 10. Püskürtme yöntemi ile çeşitli altlık sıcaklıklarında hazırlanmış ZnS filmlerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri	18
Şekil 11. Püskürtme yöntemiyle çeşitli altlık sıcaklığında hazırlanmış ZnS filmlerinin foton enerjisinin $(\alpha h\nu)^2$ ye bağlı değişimi.....	19
Şekil 12. Çinkosülfid kristal yapısı [23].	20
Şekil 13. Hekzagonal (wurzit) yapısı [7].	21
Şekil 14. Farklı altlık sıcaklıklarında üretilen ZnS filmlerinin x-ışınları kırınım desenleri ((a) 300°C; (b) 400°C ve (c) 500°C) [21].	23
Şekil 15. Kimyasal püskürtme düzeneğinin şematik gösterimi.	25
Şekil 16. İyonik püskürtme yöntemi düzeneği: (1) yüksek gerilime dayanıklı giriş, (2) vakum fanusu, (3) ekran, (4) katot, (5) hedef malzeme, (6) katot bölgesi, (7) pozitif iyonlardan oluşmuş bölge, (8) altlıklar, (9) anot, (10) vakum çıkışı, (11) çöken parçacıklar, (12) iyonlar ve (13) taşıyıcı gaz girişi.....	26
Şekil 17. Tek kaynaktan buharlaştırma yöntemine ait şematik görünüm [32].....	27
Şekil 18. Aniden buharlaştırma yöntemine ait şematik görünüm	28
Şekil 19. Lazerle buharlaştırma yöntemine ait şematik görünüm.	29
Şekil 20. Kimyasal püskürtme düzeneği	32
Şekil 21. Bilgisayar kontrollü Rigaku D/Max-IIIC difraktometresi	34
Şekil 22. Filmlerin yüzey morfolojisini belirlemede kullanılan Nikon coolpix 995 polarize ışık mikroskobu	35
Şekil 23. Dört nokta yöntemiyle özdirenç devresi	36
Şekil 24. (a) Geçiş katsayısını ölçmek için kullanılan düzenek, (b) Fant yardımıyla modüle edilmiş ışık.	37

Şekil 25. ZnS Filmlerinin özdirenç ve kalınlıklarının, çözeltinin PH değerine göre değişimi	39
Şekil 26. Farklı Z:Sn molar oranlarında üretilen ZnS filmlerinin x-ışınları kırınım desenleri ((a) 0.7, (b) 0.8, (c) 0.9, (d) 1.0 ve (e) 1.5).....	41
Şekil 27. Sabit altlık sıcaklığında (500°C)' de üretilen ZnS ince filmlerinde hegzagonal α -fazına ait a ve c örgü sabitleri (a) ile kübik β -fazına ait a örgü sabitinin (b),filmlerin S:Zn molar oranına bağlı değişimi	42
Şekil 28. Sabit altlık sıcaklığında (500°C) ve değişik S:Zn molar oranlarında üretilen ZnS filmlerinin yüzey mikrofotografları ((a) 0,5, (b) 0,6, (c) 0,7, (d) 0,8, (e) 0,9, (f) 1, (g) 1,5).....	43
Şekil 29. 500°C altlık sıcaklığında üretilen ZnS filmleri özdirenç değerlerinin, S:Zn molar oranına bağlı değişimi.....	44
Şekil 30. Sabit altlık sıcaklığı (500°C) ve S:Zn molar oranı 0,7 olarak üretilen ZnS filminin (a) temel soğurma spektrumu, (b) $(\alpha h \nu)^2 - h \nu$ değişimi.	46
Şekil 31. Sabit altlık sıcaklığı (500°C) ve S:Zn molar oranı 0,8 olarak üretilen ZnS filminin (a) temel soğurma spektrumu, (b) $(\alpha h \nu)^2 - h \nu$ değişimi.....	47
Şekil 32. Sabit altlık sıcaklığı (500°C) ve S:Zn molar oranı 0,9 olarak üretilen ZnS filminin (a) temel soğurma spektrumu, (b) $(\alpha h \nu)^2 - h \nu$ değişimi.....	48
Şekil 33. Sabit altlık sıcaklığı (500°C) ve S:Zn molar oranı 1,0 olarak üretilen ZnS filminin (a) temel soğurma spektrumu, (b) $(\alpha h \nu)^2 - h \nu$ değişimi.....	49
Şekil 34. Sabit altlık sıcaklığı (500°C) ve S:Zn molar oranı 1,5 olarak üretilen ZnS filminin (a) temel soğurma spektrumu, (b) $(\alpha h \nu)^2 - h \nu$ değişimi.....	49
Şekil 35. ZnS filmlerinin E_g değerlerinin filmlerin S:Zn molar oranına bağlı değişimi.....	51
Şekil 36. S:Zn molar oranı 0,9 olan farklı altlık sıcaklıklarında üretilen ZnS ince filmlerinin (Z_2), x-ışınları kırınım desenleri ((a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C, (f) 550°C).	53
Şekil 37. S:Zn molar oranı 0,9 olan farklı altlık sıcaklıklarında üretilen ZnS ince filmlerinin (Z_2) yüzey mikrografları ((a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C, (f) 550°C).	54
Şekil 38. Sabit altlık sıcaklığında (500°C) üretilen ZnS filmlerinin (Z_2) farklı altlık Sıcaklıklarında ve hava ortamında 5 dakikalık tavlama işlemi sonucunda çekilmiş x-ışınları kırınım desenleri ((a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C).....	56
Şekil 39. Sabit altlık sıcaklığında (500°C) üretilen ZnS filmlerinin (Z_2) farklı altlık Sıcaklıklarında ve hava ortamında 5 dakikalık tavlama işlemi sonucunda çekilmiş yüzey mikrografları ((a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C).....	57
Şekil 40. S:Zn molar oranı 0,9 olan ZnS (Z_2) ince filmleri özdirenç değerlerinin altlık sıcaklıklarına bağlı değişimi.....	58
Şekil 41. S:Zn molar oranı 0,9 olan ZnS filmleri (Z_2) özdirenç değerlerinin farklı tavlama sıcaklıklarına bağlı değişimi.....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1. Katıların değişik parametrelere göre sınıflandırılması	2
Çizelge 2. Bazı katkı atomlarının Ge ve Si yarıiletkenleri içerisindeki iyonlaşma enerjileri	7
Çizelge 3. Oda sıcaklığında bazı II-VI-grup yarıiletkenlerindeki elektron ve delik mobiliteleri ile saçılma zamanları	12
Çizelge 4. Bazı II-VI grubu yarıiletken bileşiklerinin yapısal ve optik özellikleri (*: düşük sıcaklık değerini gösterir).....	24
Çizelge 5. Çözelti molariteleri ve kullanılan tuz kütleleri (a: 0,04 Molar' ı temsil etmektedir).	31

SEMBOLLER DİZİNİ

a, c : Örgü sabitleri

d : Film kalınlığı

d : Düzlemler arası mesafe

E : Elektrik alan

E_c : İletkenlik bandı alt enerji değeri

E_g : Yasak enerji aralığı

E_P : Fonon enerjisi

E_{gi} : Dolaylı yasak band enerji aralığı

E_{fi} : Özden yarıiletken Fermi enerji seviyesi

E_{eks} : Eksiton bağlanma enerjisi

E_k : Katkılı atom enerji seviyesi

E_v : Valans bandı maksimum enerji değeri

h . Planck sabiti

J_e : Elektron akım yoğunluğu

J_h : Delik akım yoğunluğu

k : Boltzman sabiti

k_e : Elektron dalga vektörü

k_h : Delik dalga vektörü

m_e^* : Elektron etkin kütlesi

m_h^* : Delik etkin kütlesi

n : Birim hacimdeki taşıyıcı yoğunluğu

n_e : T sıcaklığında yarıiletkendeki elektron yoğunluğu

n_o : Özden yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu

n_i : Özden yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunluğu

N_a : Akseptör yoğunluğu

N_c : İletkenlik bandındaki elektron etkin durum yoğunluğu

N_d : Donor yoğunluğu

N_v : Valans bandındaki delik etkin durum yoğunluğu

p_h : T sıcaklığında yarıiletkendeki delik yoğunluğu

p_o : Özden yarıiletkendeki delik yoğunluğu

q : Fonon dalga vektörü

R : Yansıma katsayısı
 T : Geçirgenlik katsayısı
 v_e : Elektron sürüklenme hızı
 v_h : Delik sürüklenme hızı
 ΔE_a : Akseptör atomlar iyonlaşma enerjisi
 ΔE_d : Donor atomları iyonlaşma enerjisi
 α : Hekzagonal faz
 β : Kübik faz
 σ : Öziletkenlik katsayısı
 σ_i : Özden yarıiletken öziletkenliği
 σ_k : Katkılı yarıiletken öziletkenliği
 τ_e : Elektron saçılma zamanı
 τ_h : Delik saçılma zamanı
 ν : Frekans
 ν_{fn} : Fonon frekansı
 ϵ_o : Serbest uzayın dielektrik sabiti
 ϵ : Yarıiletken dielektrik sabiti
 μ_e : Elektron mobilitesi
 μ_f : Fonon mobilitesi
 μ_h : Delik mobilitesi
 μ_k : Katkı atomları mobilitesi

1.GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Diyot, transistör ve fotovoltaik güneş pillerinin temelini oluşturan yarıiletkenler günlük hayatımızda yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrik ve optik özellikleri bakımından iletken ve yalıtkanlardan ayrılan yarıiletkenlerin en belirgin karakteristik özelliklerinden biri sıcaklık artışıyla özdirençlerinin azalmasıdır. Metallerde ise durum tamamen tersinedir [1].

Çinkosülfür (ZnS) periyodik tabloda yer alan II. gruptan çinko ile VI. gruptan sülfürün kimyasal bileşimi sonucunda oluşmuş ikili bir yarıiletken bileşiktir. Çinkosülfür toprak alkali sülfürler gibi fosferesans özelliğine sahip olup görünmeyen ışınlarla dahi aynı özelliği gösterdiğinden radyoaktif parçalanma ürünlerini ve röntgen ışınlarını görünür hale getirmesinde, değişik optoelektronik aletlerinde ve güneş pillerinde kullanılmaktadır. Saat ibre ve kadrantlarının görünür hale getirilmesi ZnS içerisine on binde bir oranında radyum klorür katılımı ile sağlanır [2]. ZnS ikili bileşiği sülfürler içerisinde beyaz renkte olan tek yarıiletken bileşiktir [3].

ZnS yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 3,5-3,7 eV olup hegzagonal ve kübik yapıda kristalleşir. $T = 0^{\circ}\text{K}$ de ise ZnS in yasak enerji aralığı 3,84 eV' dur [4]. ZnS yarıiletken bileşiği, kimyasal püskürtme, iyonik püskürtme, tek kaynaktan buharlaştırma, lazerle buharlaştırma, sıvı fazdan çökeltme yöntemleriyle elde edilebilir [5]. Kimyasal püskürtme yönteminin ucuz ve basit olması, ayrıca optik olarak düzgün ve homojen büyük yüzey alanlı filmler üretilmesine imkan vermesi bu yöntemi ilgi çekici yapmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, kimyasal püskürtme yöntemi kullanılarak üretilen ZnS filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini, bileşim oranı, altlık sıcaklığı, püskürtme hızı ve tavlama sıcaklığı gibi değişik parametrelere bağlı olarak inceleyip en uygun film ve film üretim şartlarının belirlenmesidir.

1.2. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi

Yarıiletkenler fiziksel özellikleri bakımından farklı olan tek ve çok kristalli (polikristal) olarak iki ana grupta incelenebilir. Bugün özellikleri en iyi bilinen

yariletkenler ; Si, Ge, GaAs, ve α -Sn (gri kalay)'dır. Si ve Ge genellikle elementel yariletkenler olarak bilinmektedir [6]. Bu yariletkenlerden başka farklı yöntemlerle elde edilen bileşik kristal adını verdiğimiz III-V ve II-VI gibi ikili ve I-III-VI ve II-IV-V gibi üçlü veya dördümlü yariletken kristaller de mevcuttur.

Katılar, elektriksel ve optik özellikleri bakımından iletken, yariletken ve yalıtkanlara ayrılmaktadır. Çizelge 1' de oda sıcaklığında metal, yarımetal, yariletken, süperiletken (düşük sıcaklıkta) ve yalıtkan katıların iletkenlik (σ), yasak enerji aralığı (E_g) ve taşıyıcı yoğunlukları (n) verilmektedir [7].

Çizelge 1. Katıların değişik parametrelere göre sınıflandırılması

Katı Tipi	σ (1/ Ω cm)	E_g (eV)	n (cm ⁻³)	Örnek
Süperiletken	$>10^{10}$	-	-	Pb, YBa ₂ Cu ₃ O ₇
Metal	10^5 - 10^{10}	-	10^{22}	Au,Cu,Pb,Ag
Yarımetal	10^2 - 10^5	$E_g \leq 0$	10^{17} - 10^{21}	Grafit (C), HgTe
Yariletken	10^{-9} - 10^2	$0 < E_g < 4$	$< 10^{17}$	Si,Ge,GaAs,ZnS
Yalıtkan	$< 10^{-9}$	$E_g \geq 4$	$\ll 1$	Kuvars (SiO ₂)

Mutlak sıfır sıcaklığında (0K) bulunan bir yariletkenin sıcaklığı artırıldığında valans bandındaki bir elektron, en az bu yariletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine eşit veya ondan büyük bir termal enerji kazandığında, valans bandında yerine bir delik bırakarak iletkenlik bandına geçer. İletkenlik bandına geçen elektron iletim elektronu adını alır. Pozitif yüklü olduğu kabul edilen delikler valans bandı içerisinde boş kuantum durumlarını meydana getirirler. Valans bandındaki bu boş kuantum durumları komşu atomlardan bir elektron alarak birleşirler ve bu elektronlar geldikleri yerlerde yeni bir delik oluştururlar. Bu durum devam ettiği sürece delikler valans bandı içerisinde serbest bir taşıyıcı gibi hareket ederek iletkenliğe katkıda bulunurlar. Elektronlar ve delikler yüklü olmaları nedeniyle elektrik alandan etkilenirler.

Yariletkenlerin yasak enerji aralığının yanında bir diğer, belki de en önemli özelliği içerisine katılan uygun katkı atomları ile elektrik ve optik özelliklerinin büyük ölçüde değişim göstermesidir.

1.2.1. Yarıiletken Türleri

Yarıiletkenler katkı durumlarına göre iki ana grupta incelenmektedir. Özden yarıiletkenlerde, iletkenlik bandındaki serbest elektronların konsantrasyonu ile valans bandındaki serbest deliklerin konsantrasyonları eşittir. İçerisinde belirli oranlarda katkı içeren yarıiletkenlere de katkılı yarıiletkenler denir.

1.2.1.1. Özden Yarıiletkenler

Oda sıcaklığında bulunan bir özden yarıiletkende iletkenlik bandındaki elektron yoğunluğu (n_0), valans bandındaki delik yoğunluğuna (p_0) eşit olup çarpımları sabittir. Bu,

$$n_0 p_0 = n_i^2(T) \quad (1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $n_i(T)$ özden yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu olup sıcaklığa kuvvetli bir biçimde bağlıdır. Aynı zamanda n_i ; etkin kütle ve yasak enerji aralığına,

$$n_i(T) = 2 \left[\frac{2\pi(m_e^* m_h^*)^{1/2} kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{-E_g/2kT} \quad (2)$$

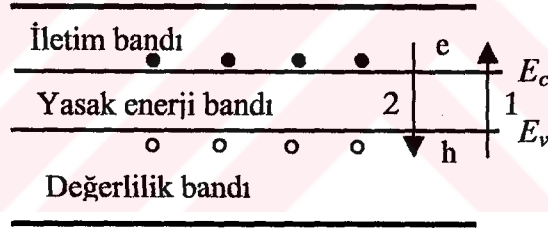
ifadesiyle bağlıdır [8]. Burada E_g (yasak enerji aralığı), iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu arasındaki enerji farkıdır. m_e^* ve m_h^* sırasıyla elektron ve deliklerin etkin kütleleridir. Verilen bir yarıiletken için yasak enerji aralığı ve etkin kütle hemen hemen sabit olarak alındığında n_i sadece sıcaklığa bağlıdır. Özden yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi denklem (3) ile verilir:

$$E_{\beta} = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + kT \ln(m_h^* / m_e^*)^{3/4} \quad (3)$$

Burada E_c ve E_v sırasıyla iletkenlik bandı alt enerji değeri ile valans bandı maksimum enerji değerleridir. Eğer $m_e^* = m_h^*$ ise, özden yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesi denklem (4) ile verilir:

$$E_{fi} = \frac{1}{2}(E_c + E_v) \quad (4)$$

Bu ifadeye göre özden yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının ortasında yer almaktadır. Şekil 1' de özden yarıiletkenlerin enerji band diyagramı ve elektron delik oluşturma şekilleri verildi [9]. Isı enerjisinin etkisiyle kristaldeki atomlar arası bağlar kopabilir ve bu bağın elektronu serbest kalabilir. Atomlar arası bağdan elektronun yerinde boşluk meydana gelir ve bu boşluğa delik denir. Bu olay elektron delik çiftlerinin oluşması olarak tanımlanır [1]. Yarıiletkenlerde bu olayın tersine elektron delik çiftlerinin birleşmesi (rekombinasyonu) denir. Şekil 1' de bu iki olay sırasıyla (1) ve (2) ile temsil edilmiştir.

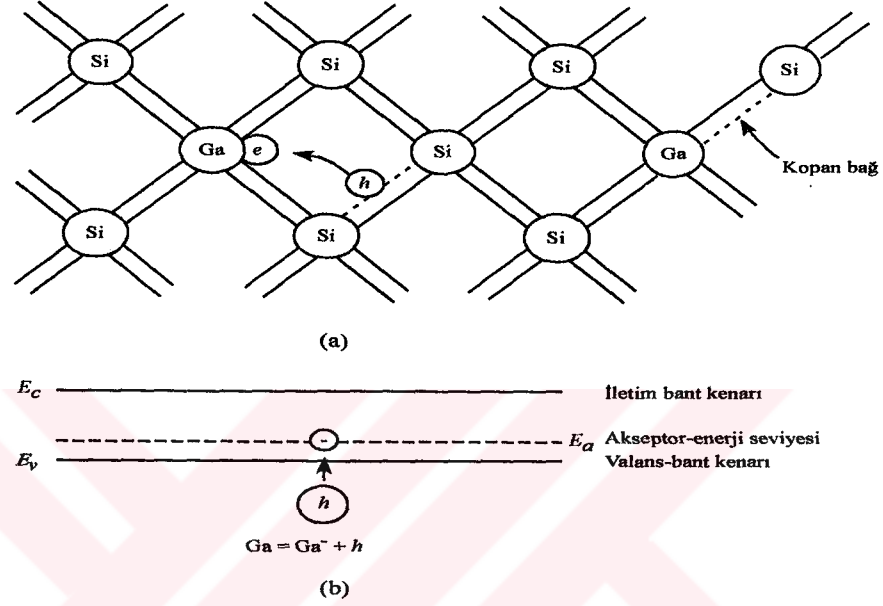


Şekil 1. Özden yarıiletkenlerin enerji band diyagramının şematik görünümü

1.2.1.2. Katkılı Yarıiletkenler

Katkılı yarıiletkenler, katkı atomlarının cinsine göre iki kısımda incelenir. Örneğin özden Si kristali içerisine belirli oranlarda ve belirli şartlarda Periyodik Tablo'nun III-grup elementlerinden biri (Galyum, Ga) katkılандığında, III-grup atomunun en yakın dört Si atomu ile kovalent bağ yapabilmesi için bir elektrona daha ihtiyacı vardır. Bu eksik elektron örgüdeki Si atomundan alınır. Böylece Si kristali içerisinde bir delik fazlalığı meydana gelir. Son yörüngesindeki elektron sayısını dörde tamamlayarak kararlı hale

gelen III-grup atomuna alıcı anlamına gelen akseptör adı verilmiştir. Bundan dolayı akseptör içeren yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken denir. Bu yarıiletkenlerde delik yoğunluğu elektron yoğunluğundan büyük olacağından elektriksel iletkenliğe en büyük katkı deliklerden gelir. p-tipi Si yarıiletkenler için bağ örgüsü ve akseptör enerji seviyeleri Şekil 2' de verilmektedir [9].

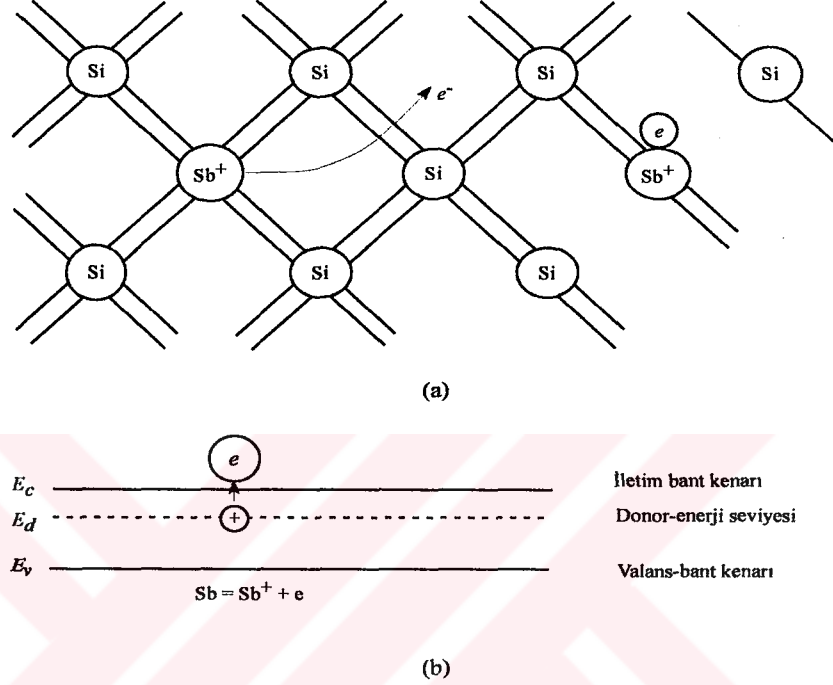


Şekil 2. Galyum katkılı p-tipi silisyum yarıiletkeninin (a) kovalent bağ örgüsü, (b) 300 K de akseptör seviyelerinin şematik gösterimi.

Akseptör atomlarının enerji seviyeleri Şekil 2' de görüldüğü gibi yasak enerji aralığının içerisinde ve valans bandının üst kenarına yakın bir yerde bulunmaktadır. Akseptör atomlarının iyonlaşma enerjilerinin küçük olması nedeniyle oda sıcaklığında hemen hemen bütün akseptör atomları iyonlaşır.

Özden silisyum kristali içerisine periyodik tablonun V-grup elementlerinden biri (antimon, Sb) katkılı olduğunda n tipi silisyum yarıiletkeni elde edilir. V-grup elementlerinin son yörüngesinde beş valans elektronu bulunmaktadır. Bu beş elektronun dördü Si atomları ile kovalent bağ yapmada kullanılır ve beşinci elektron zayıf bağlı olduğundan kolayca iyonlaşır. Bu elektron kristal içerisinde serbestçe dolaşarak elektron fazlalığı meydana getirir. Bu V- grup atomlarına verici anlamına gelen donör adı verilir. Donör atomları içeren yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken denir. Donör enerji seviyeleri yasak enerji aralığının

içerisinde iletkenlik bandının alt kenarına yakın bir yerde bulunur. Donor atomlarında da iyonlaşma enerjileri çok düşük olduğundan hemen hemen bütün donör atomları oda sıcaklığında iyonlaşır. Şekil 3' te n-tipi silisyum yarıiletkeninin kovalent bağ örgüsü ve donör enerji seviyeleri verilmektedir [9].



Şekil 3. Antimon katkı n-tipi Si yarıiletkeninin (a) kovalent bağ örgüsü, (b) 300 °K de donör enerji seviyelerinin şematik gösterimi.

Katkılı yarıiletkenlerde donör ve akseptör atomlarının iyonlaşma enerjileri ΔE_d ve ΔE_a (eV) sırasıyla (5) ve (6) ifadeleriyle verilir [9]:

$$\Delta E_d = -13,6 \left(\frac{m_e^*}{m_e} \right) \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 \frac{1}{n_q^2} \quad (5)$$

$$\Delta E_a = -13,6 \left(\frac{m_h^*}{m_h} \right) \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 \frac{1}{n_q^2} \quad (6)$$

Bu ifadelerde n_q , 1,2,3..gibi başkuantum sayılarını ϵ_0 ve ϵ ise sırasıyla serbest uzayın ve yarıiletkenin dielektrik sabitlerini göstermektedir. Akseptör seviyeleri, çok büyük etkin delik kütlelerinden dolayı donör seviyelerinden daha yüksek iyonlaşma enerjisine sahiptirler. (Çizelge 2).

Çizelge 2. Bazı katkı atomlarının Ge ve Si yarıiletkenleri içerisindeki iyonlaşma enerjileri (eV).

Donör	Ge	Si	Akseptör	Ge	Si
P	0,012	0,044	B	0,010	0,045
As	0,013	0,049	Al	0,010	0,057
Sb	0,0096	0,039	Ga	0,011	0,065
Bi	-	0,067	In	0,011	0,16

n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi iletkenlik bandına doğru kayarak bu tür yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu delik yoğunluğundan büyük olur. Bu yarıiletkenlerde elektronlar çoğunlukta olduğu için çoğunluk yük taşıyıcıları ve delikler de azınlıkta olduğu için azınlık yük taşıyıcıları adını alır. Katkılı yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesi,

$$E_f = E_{fi} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_d - N_a}{2n_i} \right) \quad (7)$$

şeklinde verilir. Burada N_d ve N_a sırasıyla donör ve akseptör yoğunluğunu göstermektedir. Eğer, $N_d - N_a$ net katkı yoğunluğu n_i den çok büyük ise termal olarak uyarılmış yük taşıyıcılarının sayısı toplam taşıyıcı sayısı ile karşılaştırıldığında küçük olacaktır. Bu durumda (7) ifadesindeki ters hiperbolik terimin yerine yaklaşık olarak $\pm \ln \left(\frac{N_d - N_a}{n_i} \right)$ terimi yazılarak katkılı yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesi (8) ifadesi ile yazılabilir:

$$E_f = E_{fi} \pm kT \pm \ln \left(\frac{N_d - N_a}{n_i} \right) \quad (8)$$

Katkılı yarıiletkenlerde net katkı yoğunluğuna ve sıcaklığa bağlı olarak Fermi enerji seviyesi n-tipinde iletkenlik bandına, p-tipinde valans bandına daha yakın bir konumda bulunur.

1.3. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri

Bilimsel çalışmalarda ve elektronik endüstrisinde yarıiletkenlerin kullanım alanlarına göre elektrik özelliklerinin bilinmesi gerekir.

1.3.1. Elektriksel İletkenlik

Yarıiletkenler metallere göre zayıf, yalıtkanlara göre daha iyi iletkenlerdir. Yarıiletkenlerin, metallere göre elektriği zayıf iletmesinin nedeni taşıyıcı yük yoğunluğunun daha az olmasındandır. T (K) sıcaklığındaki bir yarıiletkenin elektron ve delik yoğunlukları sırasıyla

$$n_e = N_c \exp[-(E_c - E_f)/kT] \quad (9)$$

$$p_h = N_v \exp[-(E_f - E_v)/kT] \quad (10)$$

ifadeleriyle verilir. Burada N_c , N_v sırasıyla iletkenlik bandındaki elektronların ve valans bandındaki deliklerin etkin durum yoğunluklarını göstermektedir [8]. E elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektron ve deliklerin meydana getirdiği akım yoğunlukları,

$$J_e = -en_e v_e \quad (11)$$

$$J_h = ep_h v_h \quad (12)$$

ile verilir. Burada $-e$, n_e , v_e , $+e$, p_h ve v_h sırasıyla elektron ve deliklerin yükünü, yük yoğunluklarını ve kristal içerisindeki sürüklenme hızlarını göstermektedir.

Bir yarıiletkenin toplam akım yoğunluğunun büyüklüğü J ,

$$J = e(n_e\mu_e + p_h\mu_h)E \quad (13)$$

ifadesi ile verilir. Burada E , elektrik alan olmak üzere μ_e ve μ_h sırasıyla elektron ve deliğin mobilitelerini göstermektedir. Buna göre elektriksel iletkenlik σ ,

$$\sigma = e(n_e\mu_e + p_h\mu_h) \quad (14)$$

ile verilir. Bu ifadeden yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliğinin yük taşıyıcılarının yoğunluğuna ve mobilitesine bağlı olduğu görülmektedir. Özden yarıiletkenlerde $n_e = p_h = n_i$ olduğundan elektriksel iletkenlik,

$$\sigma_i = en_i (\mu_e + \mu_h) \quad (15)$$

şeklinde verilir. Eğer denklem (15)' teki n_i yerine denklem (2)' deki eşiti yazılırsa,

$$\sigma_i = 8,85 \times 10^{47} (\mu_e + \mu_h) (m_e^* m_h^*)^{3/4} T^{3/2} \exp[-E_g/2kT] \quad (16)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadede $\exp[-E_g/2kT]$ teriminin dışındaki diğer terimlerin tümüne σ_{oi} dersek (16) ifadesi,

$$\sigma_i = \sigma_{oi} \exp[-E_g/2kT] \quad (17)$$

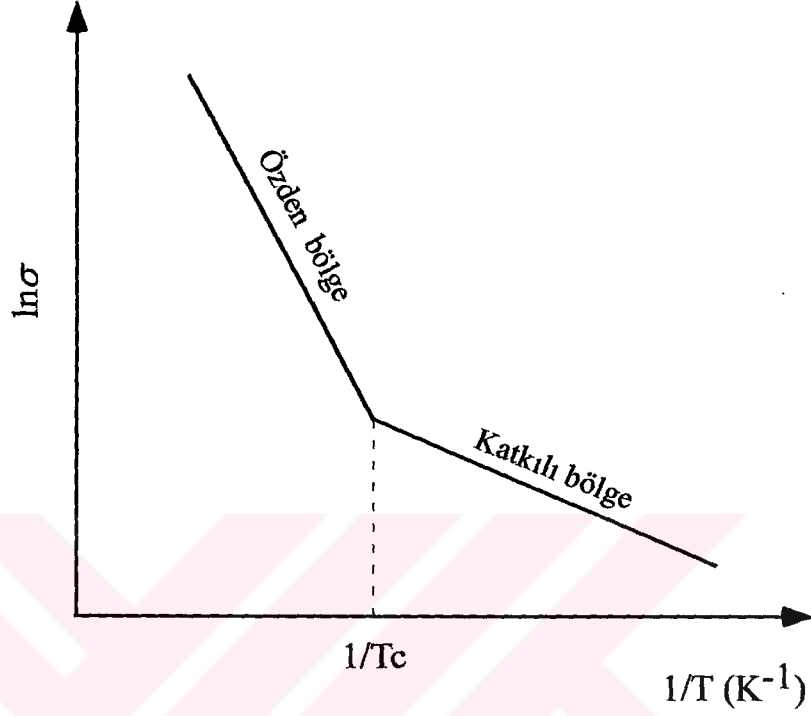
şeklinde yazılabilir. Yarıiletkenlerde iletkenliğin, sıcaklığın tersine göre değişim grafiği Şekil 4 ile verilir. Katkılı yarıiletkenlerde katkı atomlarının enerji seviyesi E_k ise, elektriksel iletkenlik σ_k ,

$$\sigma_k = \sigma_{ok} \exp[-E_k/kT] \quad (18)$$

şeklinde verilir [10]. Burada σ_{ok} bir sabittir. Yarıiletkenler için toplam elektriksel iletkenlik (σ_t) genelde,

$$\sigma_t = \sigma_{oi} \exp[-E_g/2kT] + \sigma_{ok} \exp[-E_k/2kT] \quad (19)$$

şeklinde yazılabilir. Burada E_g ve E_k farklı sıcaklık bölgelerinde farklı büyüklüklere sahip olduklarından, düşük sıcaklıklarda (19) ifadesinin sağ tarafındaki ikinci terim, yüksek sıcaklıklarda ise birinci terim baskın olacaktır [10].



Şekil 4. Yarıiletkenlerde iletkenliğin, sıcaklığın tersine göre değişimi.

Şekil 4'te, T_c kritik sıcaklığının üzerindeki bir değerde, katkılanmış yük taşıyıcılarının yoğunluğunda bir artış olmayacağından, bu sıcaklık değerine ulaşıldığında yarıiletkenin özden iletkenliği etkin duruma geçer[11]. Buna göre düşük sıcaklıklarda katkılı, yüksek sıcaklıklarda ise özden iletkenlik önemli olmaya başlar. Şekil 4'teki T_c , katkılı bölgeden özden bölgeye geçiş sıcaklığıdır [12].

1.3.2. Mobilite (Hareketlilik)

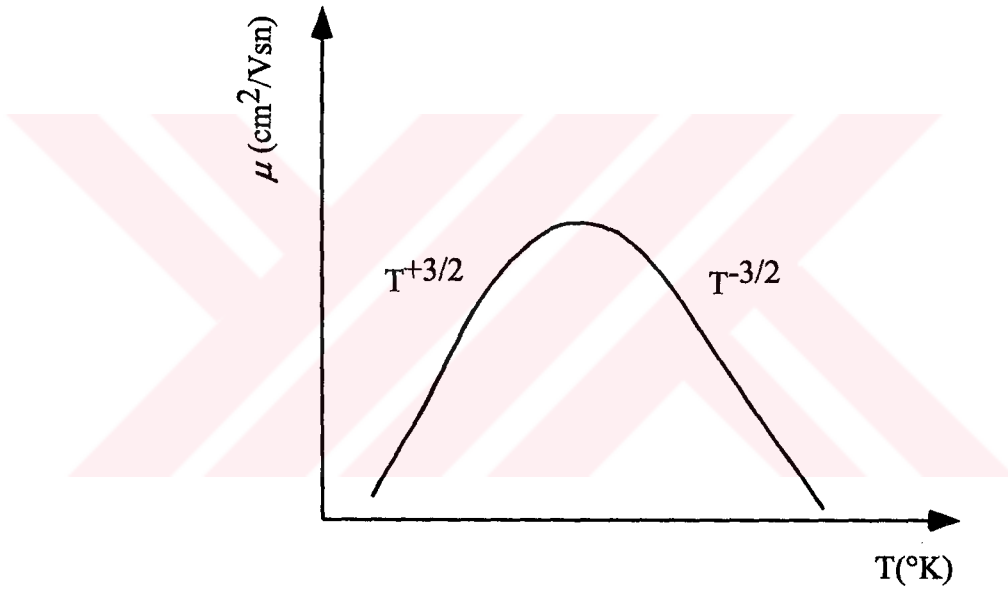
Mobilite, birim elektrik alan başına yüklü parçacığın hızı olarak tanımlanır. Yarıiletkenlerde elektron ve delik mobiliteleri denklem (20) ile verilir.

$$\mu_e = v_e/E, \quad \mu_h = v_h/E \quad (20)$$

Ge ve Si gibi polar olmayan yarıiletkenlerde akustik fononların ve iyonlaşmış katkı atomlarının varlığı, mobilitayı önemli ölçüde etkiler. Bu durumda mobilite,

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_f} + \frac{1}{\mu_k} \quad (21)$$

kombinasyonu biçiminde verilir. Burada μ_f fonon μ_k ise katkı mobilitelerini göstermektedir [13]. İyonlaşmış katkı atomlarından mobiliteye gelen katkı, düşük sıcaklıklarda daha baskın olmaktadır. Çünkü düşük sıcaklıklarda atomlar daha az titreşim hareketi yapacaklar ve böylece akustik fonon saçılmasından gelen katkı daha az önemli olacaktır (Şekil 5).



Şekil 5. Mobilitenin sıcaklığa göre değişim grafiği.

Mobilite, akustik fonon (μ_f) saçılması için, sıcaklığa $T^{-3/2}$, katkı saçılması (μ_k) için ise $T^{3/2}$ şeklinde bağlıdır. Katkılı yarıiletkenlerde, katkı atomları konsantrasyonlarının artmasıyla, yük taşıyıcılarının ortalama serbest yollarının azalması neticesinde, mobilite azalır. Çizelge 3' te oda sıcaklığında II-VI-grup yarıiletkenlerinin elektron ve delik mobiliteleri (μ_e, μ_h) ile saçılma zamanları (τ_e, τ_h) verilmektedir [7].

Çizelge 3. Oda sıcaklığında bazı II-VI-grup yarıiletkenlerindeki elektron ve delik mobiliteleri ile saçılma zamanları

Grup	Malzeme	μ_e ($10^4 \text{cm}^2/\text{Vsn}$)	τ_e (ps)	μ_h ($10^4 \text{cm}^2/\text{Vsn}$)	τ_h (ps)
II-VI	ZnS (c)	0,020	0,039	0,001	0,010
	ZnO	0,015	0,024	-	-
	ZnSe (c)	0,052	0,047	0,003	0,013
	CdS (c)	0,030	0,024	0,002	0,006
	ZnTe	0,033	0,023	0,080	0,273
	CdSe (c)	0,055	0,034	0,002	0,005
	CdTe	0,100	0,055	0,006	0,022

1.4. Yarıiletkenlerde Band Geçişleri

Yarıiletkenlerde band geçişleri, valans bandından iletkenlik bandına elektron geçiş durumlarına göre doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki gruba ayrılır. Yasak enerji aralığı ve band geçiş tiplerinin belirlenmesinde en kesin sonucu optik yöntemler verir.

1.4.1. Doğrudan Band Geçişleri

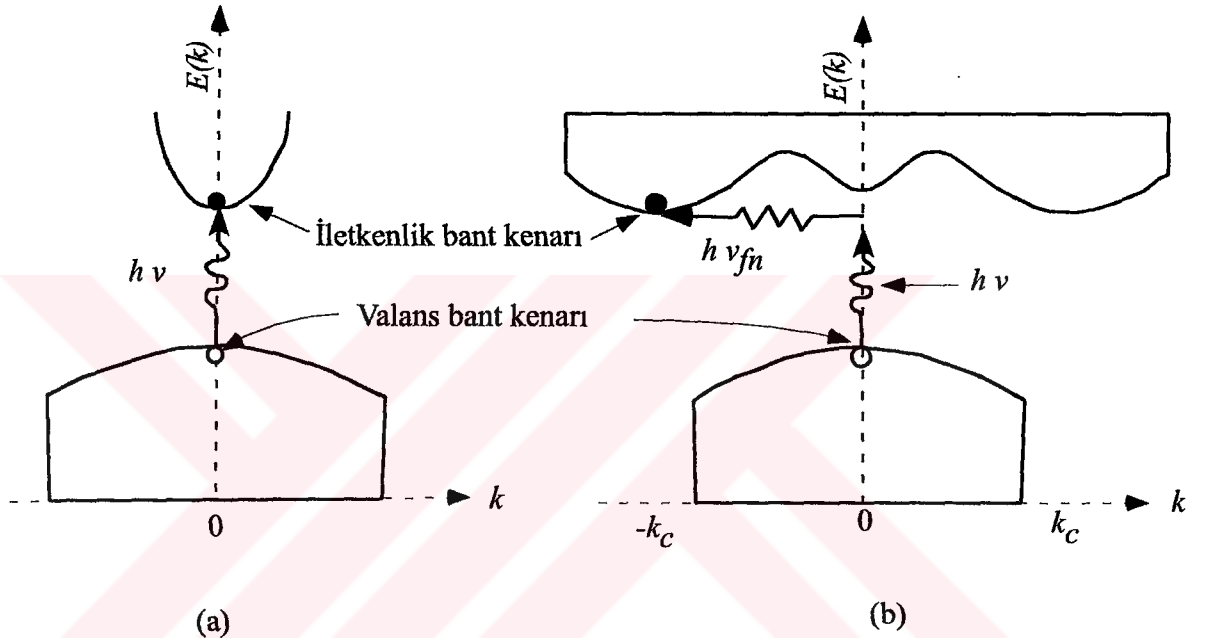
Doğrudan band yapılı yarıiletkenlerde iletkenlik band kenarının en alt noktası ile valans bandının üst kenarı enerji-momentum uzayında $k=0$ değerinde bulunmaktadır. Doğrudan band yapısı şematik olarak Şekil 6.a' da verilmektedir. Doğrudan band yapılı yarıiletkenlerde bir valans elektronu, enerjisi en az yasak enerji aralığının değerine eşit veya ondan daha büyük bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurma ile iletkenlik bandına geçer. Bu geçişte elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve $k=0$ da momentum korunur. Bu,

$$\hbar k_e + \hbar k_h = 0 \quad (22)$$

ifadesi ile verilir. Burada k_e ve k_h elektron ve deliklerin dalga vektörleri, $\hbar k_e$ ve $\hbar k_h$ ise elektron ve deliklerin kristal içerisinde sahip oldukları kristal momentumlarıdır. Doğrudan geçişte frekansı ν olan bir fotonun enerjisi,

$$h\nu = E_e - E_h \geq E_c - E_v \quad (23)$$

biçiminde verilir. Burada E_e , E_h sırasıyla elektron ve deliklerin iletkenlik ve valans bandları içerisindeki herhangi bir konumdaki enerjileri, E_c , E_v ise $k=0$ da iletkenlik bandının alt ve valans bandının üst enerji seviyeleridir. Doğrudan band geçişlerinde enerji korunmaktadır. ZnS, GaAs, CdS, CdSe ve InSb gibi yarıiletken malzemeler doğrudan band yapısına sahiptirler [14]. (Burada h planck sabiti ve $\hbar = h/2\pi$).



Şekil 6. Yarıiletkenlerde (a) doğrudan, (b) dolaylı band geçişleri

1.4.2. Dolaylı Band Geçişleri

Dolaylı band geçişi Si ve Ge yarıiletkenlerinde olduğu gibi, iletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde olmadığında görülür. Bu durumda valans bandından iletkenlik bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fononun soğurulması veya salınması gerekir. Bu durumda momentum korunumu,

$$\hbar k = \hbar k_c \pm \hbar q = 0 \quad (24)$$

şeklinde verilir [4]. Burada q fononun dalga vektörü, k_c ise k uzayında valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. Dolaylı geçişte fotonun enerjisi,

$$h\nu = E_g \pm h\nu_{fn} \quad (25)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $h\nu_{fn}$ fononun enerjisi olup artı işaretli durumda fonon salınmakta, eksi işaretli durumda ise fonon soğurulmaktadır (Şekil 6.b).

1.5. Yarıiletkenlerde Soğurma (Absorpsiyon) Olayları

Genel olarak soğurma, bir malzemenin içerisindeki elektriksel yüklerin malzeme üzerine gelen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır. Yarıiletken malzemelerde fotonların soğurulması dört farklı şekilde meydana gelir. Bunlar; temel soğurma, eksitonların soğurması, serbest yük taşıyıcılarının soğurması ve katkı atomlarının soğurması şeklinde sıralanabilir [15].

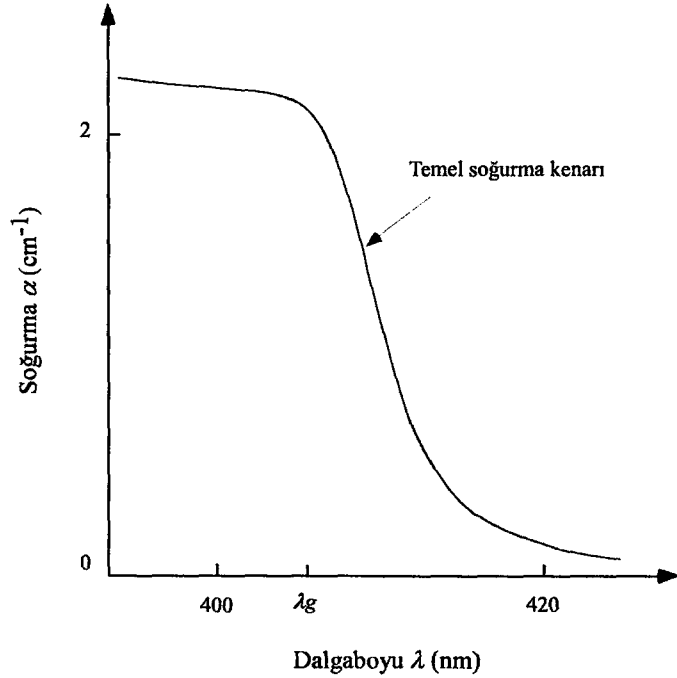
1.5.1. Temel Soğurma Olayı

Temel soğurma olayında, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan büyük olduğunda, bu foton yarıiletkenin değerlik bandındaki bir elektronu tarafından soğurularak bir elektron delik çifti oluşturulur. Böylece değerlik bandındaki bir elektron iletimlik bandına geçer. Temel soğurma olayı Şekil 7' de görülmektedir. Temel soğurma olayında frekansı ν olan bir fotonun enerjisi $h\nu$ olmak üzere,

$$h\nu \geq E_g \quad (26)$$

veya,

$$\lambda_g \leq \frac{hc}{E_g} \quad (27)$$



Şekil 7. Yarıiletkenlerde temel soğurma olayı

olmalıdır. Buradaki λ_g yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyunu ve c ışığın boşluktaki hızını göstermektedir. Soğurma katsayısı α , doğrudan ve dolaylı band yapılı yarıiletkenlerde fotonun enerjisine sırasıyla denklem (28) ve (29) ifadelerinde verildiği gibi bağlıdır:

$$\alpha = [A(h\nu - E_g)^{1/2}] / h\nu \quad (28)$$

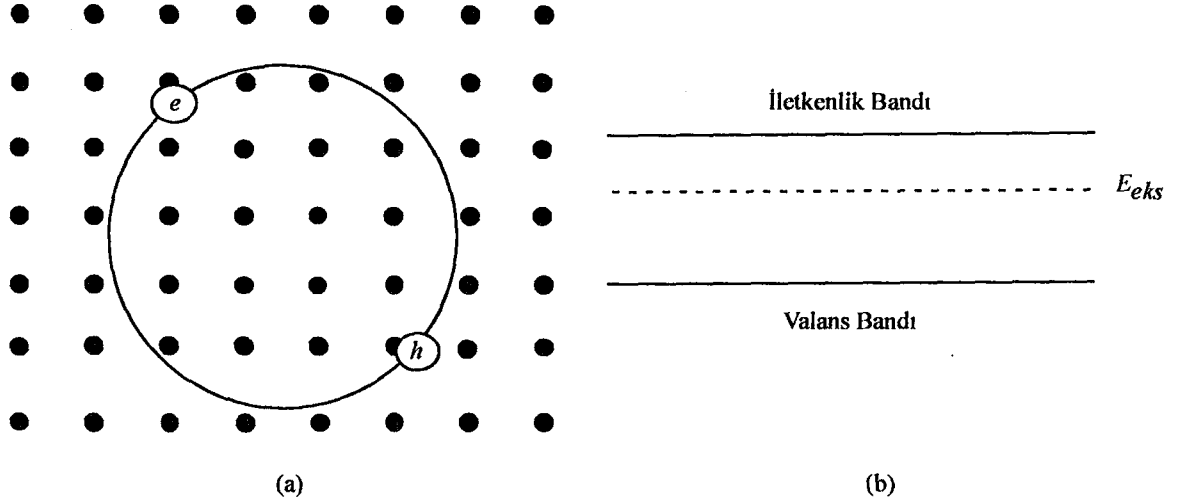
$$\alpha = B (h\nu - E_{gi} + E_p)^2 / [\exp(E_p/kT) - 1] \quad (29)$$

Bu ifadelerdeki A ve B fotonun enerjisinden bağımsız sabitler, E_p fononun enerjisi ve E_{gi} dolaylı band genişliğidir [16].

1.5.2. Eksitonların Soğurması

Yarıiletkenlerde iletkenlik bandındaki bir elektron ile valans bandındaki bir delik serbesttirler. Bu iki yük taşıyıcısı birbirlerine Coulomb kuvveti ile çekerler ve böylece aralarında bir bağ oluşturarak birbirlerinin etrafında dönerler. Bir eksiton, serbest bir

elektronla bir deliğin birbirine bağlanmasından oluşur. Eksitonlar büyük bir mobiliteye sahiptir [17]. Eksiton ve onun enerji düzeyi Şekil 8' de şematik olarak verilmektedir.



Şekil 8. (a) Eksiton, (b) eksitonun enerji seviyesinin gösterimi [17].

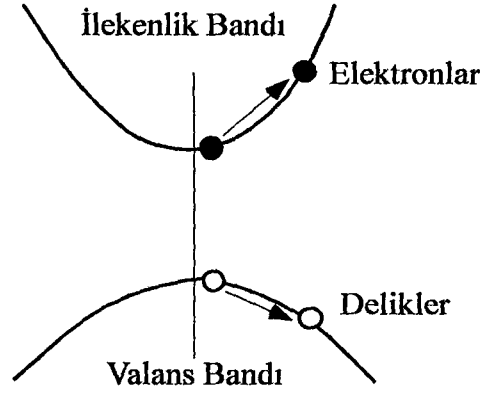
Eksiton soğurmasında gerekli fotonun enerjisi $h\nu$,

$$h\nu = E_g - E_{eks} \quad (30)$$

ile verilir. Buradaki E_{eks} eksitonun bağlanma enerjisidir. İletkenlik band kenarının hemen altına yakın bölgede bulunan eksitonların iyonlaşma enerjileri düşük olup 0,01 eV civarındadır.

1.5.3. Serbest Yük Taşıyıcılarının Soğurması

Yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcıları olan elektron ve delikler bir banddan diğer banda uyarılmadan da fotonu soğurabilirler. Bu durum, gelen foton enerjisi $h\nu \leq E_g$ olduğunda görülür ve bu enerji iletim bandındaki elektronun veya valans bandındaki deliğin aynı band içerisinde bulunan daha yüksek enerji düzeylerine uyarılmasını sağlar (Şekil 9).



Şekil 9. Serbest yük taşıyıcılarının soğurması

Serbest yük taşıyıcı soğurmasında bir fotonun enerjisi yasak enerji aralığı değerinden büyük olduğunda, aynı anda hem temel soğurma, hem de serbest yük taşıyıcı soğurması olayı meydana gelebilir [18].

1.5.4. Katkı Atomlarının Soğurması

Katkı atomlarının soğurması, katkılama türüne ve katkı konsantrasyonuna bağlıdır. Katkılı yarıiletkenlere gelen foton enerjisi, E_g' den küçük ise valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına uyarılamayacak ve bu fotonun alıcı ve verici atomlar tarafından soğurulma ihtimali artacaktır. Böylece katkı atomlarının iyonlaşması, soğurma tayflarında keskin pikler şeklinde görülür.

1.6. ZnS Yarıiletken Filmlerinin Optik Özellikleri ve Yasak Enerji Aralığı

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde bazı farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan biri temel soğurma tayfindan $(\alpha - \lambda)$ faydalanılarak çizilmiş $(\alpha h\nu)^2$ nin $h\nu$ ye bağlı değişim grafiğinden belirlenmesi yöntemi (optik yöntem), bir diğeri de yüksek sıcaklıklarda özden bölgede, iletkenliğin sıcaklığın tersine göre çizilmiş $(\ln \sigma - 1/T)$ grafiğinin eğiminden yararlanma yöntemidir [1].

Optik yöntemde, temel soğurma tayfindan elde edilen $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiğinin doğrusal kısmına çizilen teğetin $h\nu$ eksinini kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığının değerini verir [14]. Yarıiletkenlerin yasak enerji

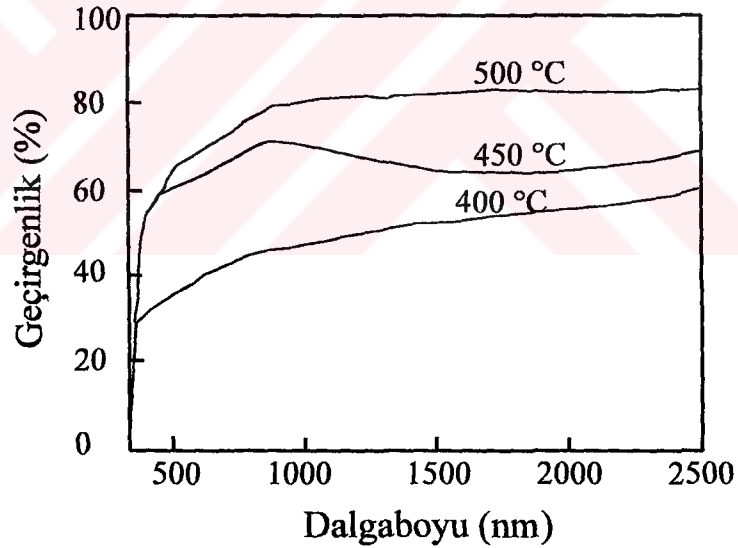
aralıklarının tayin edilmesinde optik yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. ZnS yarıiletken filmlerinin soğurma katsayısı α ve soğurma göstergesi k (extinction coefficient), geçirgenlik (T) ve yansımaya katsayısı (R) ye denklem (31) ve (32) ifadelerindeki gibi bağlıdır [19, 20]:

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (31)$$

Burada d film kalınlığıdır.

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (32)$$

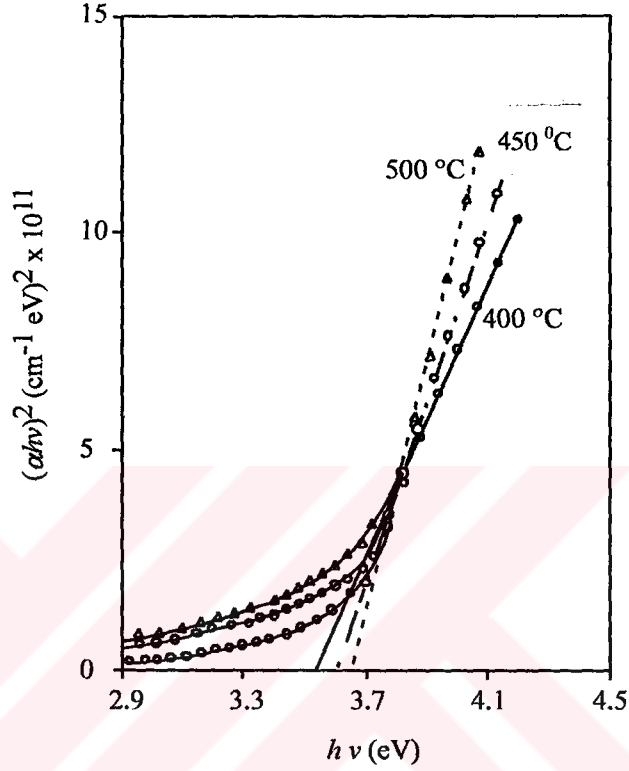
Çeşitli altlık sıcaklıklarında üretilmiş ZnS ince filmlerinin geçirgenliklerinin dalga boyuna bağlılığı Şekil 10' da verilmektedir [21].



Şekil 10. Püskürtme yöntemi ile çeşitli altlık sıcaklıklarında hazırlanmış ZnS filmlerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik değerleri

ZnS ince filmlerin yasak enerji aralığı optik ölçümlerden hesaplanır. Optik ölçümlerde soğurma katsayısı α , denklem (28) den bulunur. Kimyasal püskürtme yöntemi ile çeşitli altlık sıcaklıklarında hazırlanmış ZnS filmlerinin foton enerjisinin $(\alpha h\nu)^2$ ye bağlılığı Şekil 11' de verilmektedir. Şekil 11' den ZnS yarıiletken filmlerinin doğrudan band geçişine

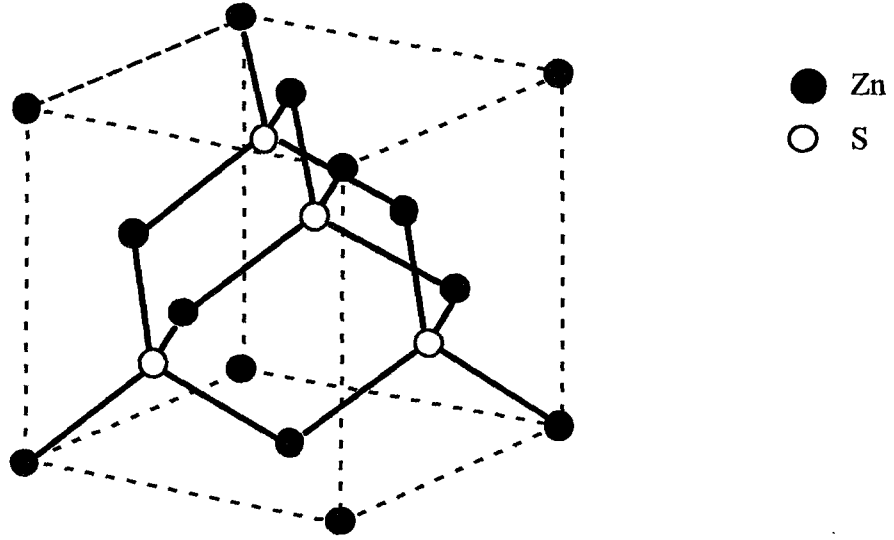
sahip olduğu ve E_g yasak enerji değerinin filmlerin üretim şartlarına bağlı olarak 3,53 ile 3,64 eV arasında olduğu görülmektedir [22]. Elde edilen E_g değerleri amorf kristal yapılı ZnS (3,4 eV) filmlerinkinden daha büyüktür. Bu büyük E_g değeri, ZnS filmlerinin polikristal yapıda oluştuğunu gösterir.



Şekil 11. Püskürtme yöntemiyle çeşitli altlık sıcaklığında hazırlanmış ZnS filmlerinin foton enerjisinin $(\alpha h\nu)^2$ ye bağlı değişimi.

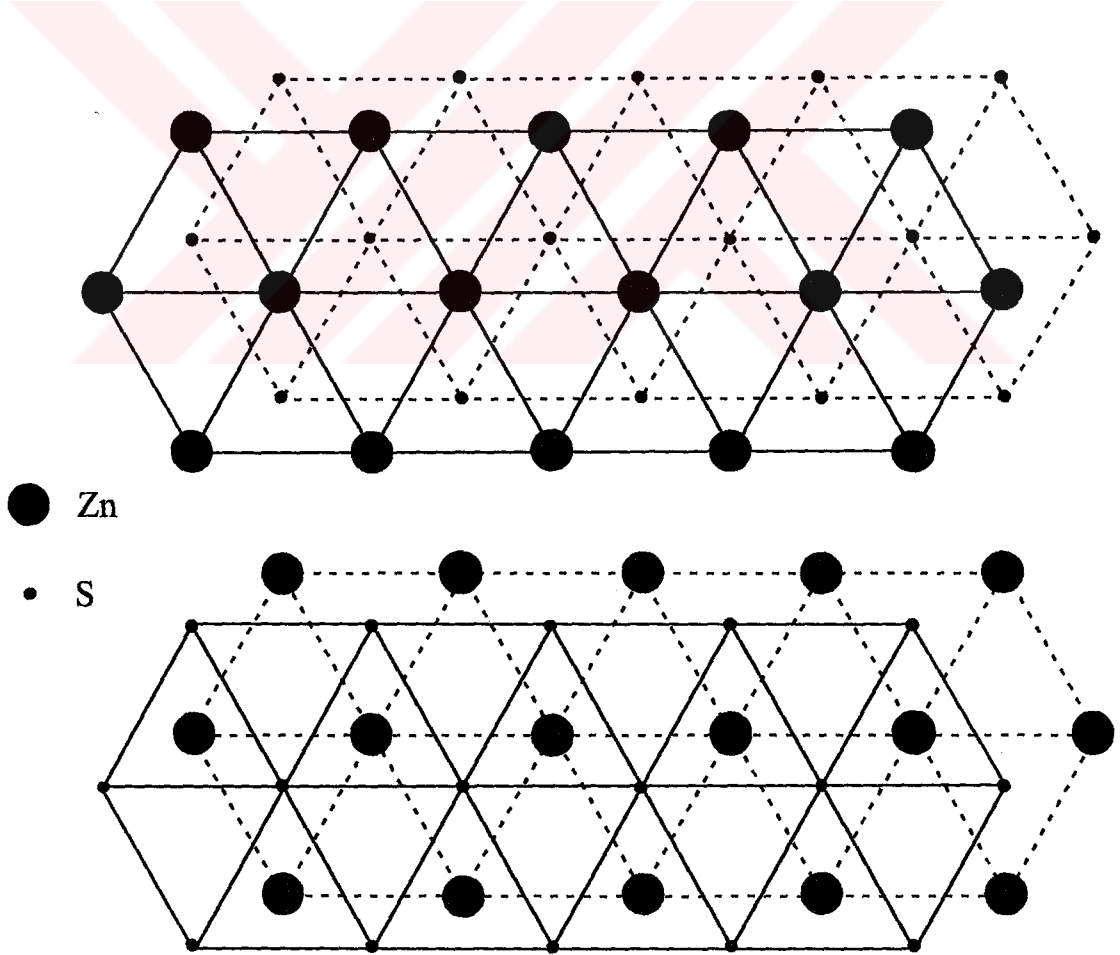
1.7. ZnS İkili Bileşiğin Kristal Yapısı ve X Işını Kırınım Desenleri

II-VI grup bileşiklerinden olan yarıiletkenler hem kübik (çinkosülfür) hem de hegzagonal (wurzit) yapıda kristalleşirler. Bu iki yapıda kristal örgü uzayı birbirine girmiş durumda bir atom diğer tür dört atom ile çevrilmiştir. Her iki yapıda da atomlar tetrahedral örgü simetrisine göre dizilmişlerdir [14]. ZnS yapısı, Şekil 12' de görüldüğü gibi, elmas yapıdaki cisim köşegeninin çeyreği kadar ötelenmiş koordinatta bulunan iki fcc yapının birinde Zn, diğerinde ise S atomlarının yerleşmesiyle oluşmaktadır. Bu yapıda Zn atomları 000 , $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ve S atomları $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ koordinatlarında bulunur ve birim hücrede dört tane ZnS molekülü bulunur.



Şekil 12. Çinkosülfit kristal yapısı [23].

Hekzagonal (wurzit) yapısı iç içe geçmiş iki sıkı paket kafesinden oluşur (Şekil 13).



Şekil 13. Hekzagonal (wurzit) yapı [7].

İki kafes arasındaki uzaklık Zn ve S atom düzlemleri arasındaki bağ uzunluğu kadardır. Yapı c eksenine (a_3) paralel tek bir eksen sergiler ve ilkel hücrede $a_1 = a_2$ olup a_1 ile a_2 arasında 120° lik açı vardır. İdeal hekzagonal yapıda c ile a arasında $c = 1,633a$ ilişkisi vardır.

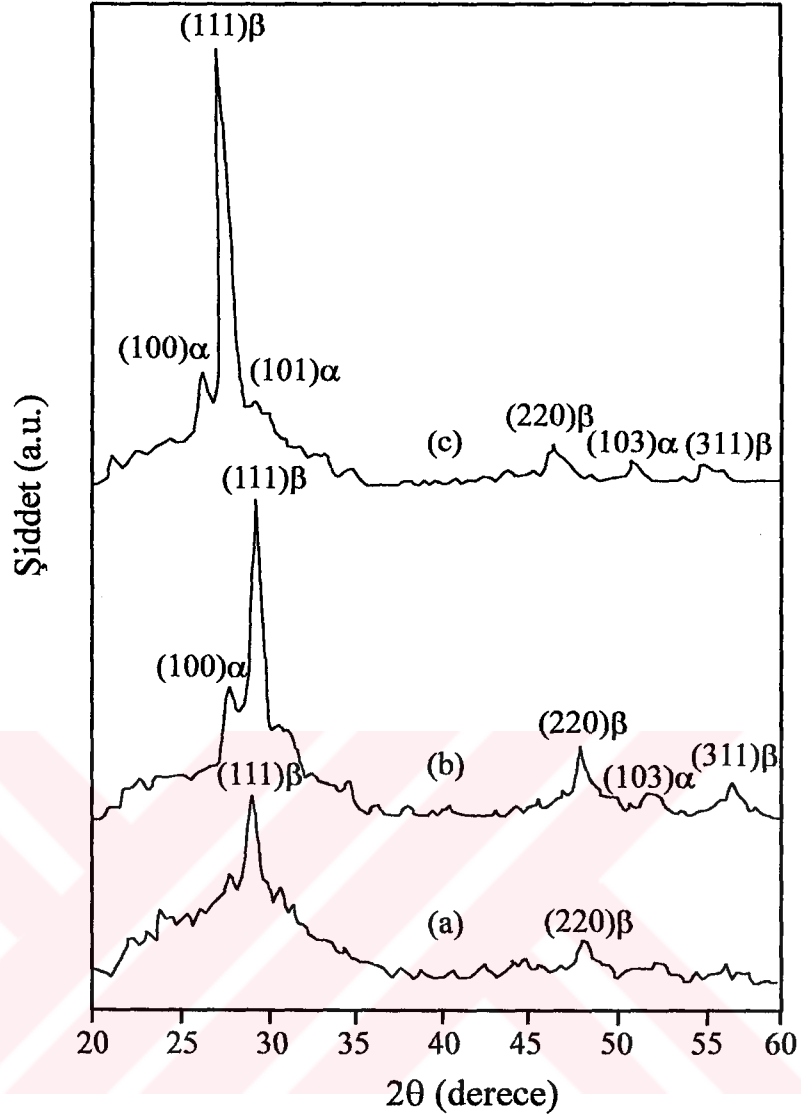
Üretilen malzemenin kristal yapısını belirlemenin yollarından biri malzemenin x-ışını kırınım desenlerinin incelenmesidir. Bu desenlerden faydalanılarak malzemenin kristal yapılı olup olmadığı kristal yapılı ise türü, örgü parametreleri vs hakkında bilgi edinmek mümkündür. Bragg kırınım yasasının

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (33)$$

ifadesi kullanılarak ince filmlerin kristal düzlemleri arasındaki d mesafesi hesaplanabilir. Buradaki λ , CuK_α ışınımı olup değeri $1,542 \text{ \AA}$ dur [24]. İnce filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden yararlanılarak kristalin yapı faktörü ve buradan da örgü sabitleri bulunabilir. Kimyasal püskürtme yöntemiyle farklı altlık sıcaklıklarında hazırlanmış ZnS yarıiletken filmlerinin x-ışınları kırınım desenleri Şekil 14' te verilmektedir. Burada α hekzagonal kristal fazını, β ise kübik yapıyı temsil etmektedir. Üretim sıcaklığı arttıkça tercihli yönelimlerin $(111)_\beta$ doğrultusunda olduğu ve diğer faz şiddetlerinin azaldığı görülmektedir [25, 26, 27]. Bazı II-VI grubu yarıiletken bileşiklerinin örgü sabiti (a), yasak enerji aralığı (E_g) ve kristal örgü yapıları Çizelge 4' de verilmektedir [7].

1.8. ZnS İnce Filmlerinin Üretim Yöntemleri

İnce filmlerin yaygın olarak kullanımı, bu filmleri elde etme yöntemlerini önemli hale getirmiştir. Mühendislik ve endüstride temel amaç, elektronik cihazlarda kullanılacak yarıiletken filmlerin kaliteli ve kullanıldıkları cihazların performansının yüksek olmasıdır. Bu ise doğrudan filmlerin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerle ilgilidir. ZnS yarıiletken filmlerin elde edilmesinde başlıca; kimyasal püskürtme, iyonik püskürtme, tek kaynaktan buharlaştırma, aniden buharlaştırma, lazerle buharlaştırma, sıvı fazdan çöktürme gibi yöntemler kullanılır.



Şekil 14. Farklı altlık sıcaklıklarında üretilen ZnS filmlerinin x-ışınları kırınım desenleri. (a) 300°C; (b) 400°C ve (c) 500°C) [21].

1.8.1. Kimyasal Püskürtme Yöntemi

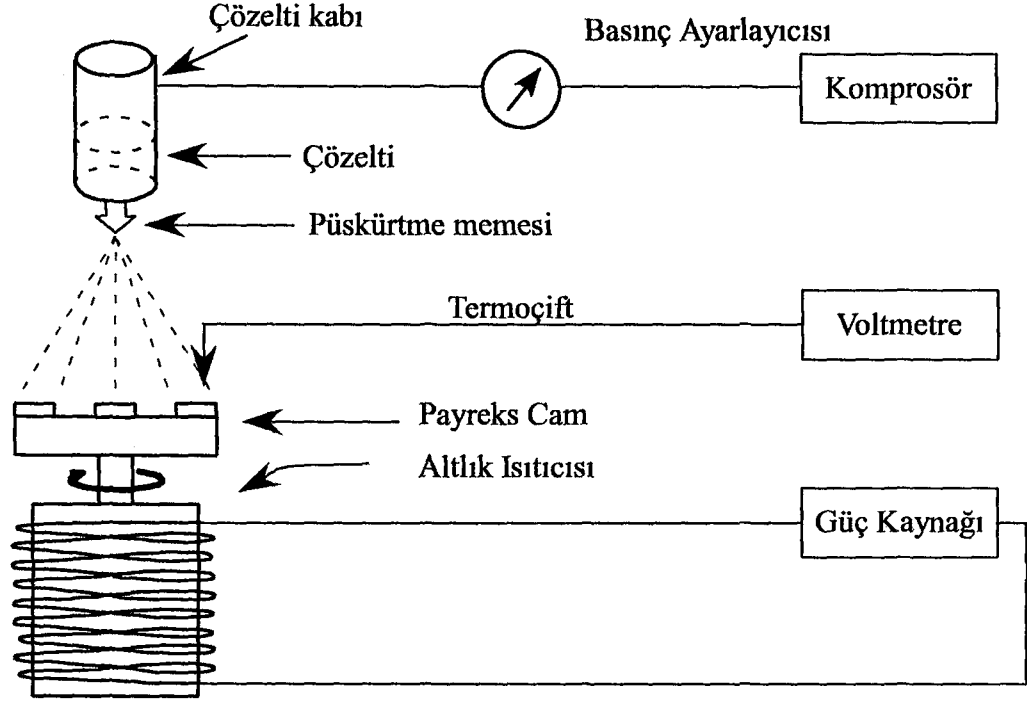
Kimyasal püskürtme yöntemi, elde edilecek malzemenin elementlerini içeren çözeltinin ısıtılmış tabanlar üzerine basınçlı azot gazı veya basınçlı hava yardımıyla belirli bir sürede püskürtülmesidir. Çözeltilerde çözücü olarak saf su ve bazı durumlarda da 180 °C dan düşük taban sıcaklıkları için etanol kullanılmaktadır [28].

Çizelge 4. Bazı II-VI grubu yarıiletken bileşiklerinin yapısal ve optik özellikleri (*: düşük sıcaklık değerini gösterir).

Malzeme	$a(\text{nm})$	$E_g(\text{eV})$	Band türü	Kristal yapı
ZnS	0,541	3,68	Doğrudan	Kübik
	0,382-0,626	3,91	"	Hekzagonal
ZnO	0,325-0,521	3,44*	Doğrudan	Hekzagonal
ZnSe	0,567	2,7	Doğrudan	Kübik
	0,40-0,654	-	"	Hekzagonal
CdS	0,582	2,55	Doğrudan	Kübik
	0,414-0,671	2,51	"	Hekzagonal
ZnTe	0,610	2,28	Doğrudan	Kübik
CdTe	0,648	1,475	Doğrudan	Kübik

Kimyasal püskürtme yönteminde kullanılan altlıklar iki ana grupta toplanmaktadır [29]. Bunlardan birincisi olan silikon camlar yalıtkan olduklarından, yarıiletken malzeme çöktürülmeden önce kontağı sağlayacak iletken tabakanın bu cam altlıklar üzerine çöktürülmesi gerekir. Bu tabaka hem şeffaf hem de iletken olmalıdır. Buna örnek indiyum kalay oksit tabakasıdır. İkinci grup altlıklar ise metalik olanlardır. Bu altlıkların yaygın olarak kullanılanları, titanyum veya tungsten gibi metallerle kaplanmış çelik tabakalardır. Bu altlıklardan başka özel olarak yapılmış payreks camlar, seramik ve polimer altlıklar da kullanılmaktadır.

Kimyasal püskürtme yöntemi, ince film elde etme yöntemleri arasında en kolay ve ucuz olan yöntemdir [30]. Kimyasal püskürtme yönteminde elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar; altlık sıcaklığı, püskürtme hızı, altlık ile püskürtme başlığı (nozzle) arasındaki mesafe, çözeltinin bileşim oranları, püskürtme zamanı ve püskürtülen toplam çözelti miktarıdır. Bu yöntemde taşıyıcı gaz olarak basınçlı hava yerine azot gazı kullanılması, bazı istenmeyen kimyasal reaksiyonların ortaya çıkmasını önlemede etkilidir. Kimyasal püskürtme düzeneğinin şematik gösterilimi Şekil 15' te verilmektedir.

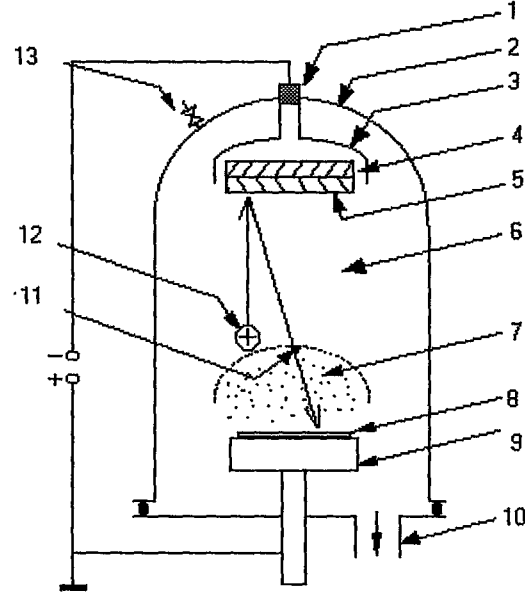


Şekil 15. Kimyasal püskürtme düzeneğinin şematik gösterimi.

Kimyasal püskürtme yönteminde fırın yardımıyla belli bir sıcaklık değerine çıkarılan altlıklar döner tabla yardımıyla sabit bir hızla döndürülür. Bu işlem altlıkların homejen bir şekilde filmle kaplanmasını sağlar. Daha sonra basınçlı gaz vanası açılarak daha önceden hazırlanmış sulu çözelti ısıtılmış altlıklar üzerine püskürtülür. Bu işlem esnasında belli amaçlar için elde edilecek filmlerde altlık sıcaklığı, püskürtme hızı ve püskürtme zamanı önceden belirlenir.

1.8.2. İyonik Püskürtme Yöntemi

İyonik püskürtme düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 16' da verilmektedir. Düzeneğin iki temel elemanı katot (4) ve anot (9) vakum odasının içine yerleştirilmiştir. Katot yüksek gerilim kaynağının negatif kutbuna bağlı olup, levha şeklinde buharlaştırılacak malzeme (5) katodun üzerine yerleştirilir. Bu düzenekte anot katottan birkaç cm uzaklıkta olup katoda 3-5 kV luk gerilim uygulandığında elektriksel boşalma meydana gelir ve uygulanan gerilim çoğunlukla katoda yakın bölgeye düşer. Katot bölgesine varan iyonlar (12), elektrik alanında hızlanarak katot üzerindeki hedefle çarpışır.



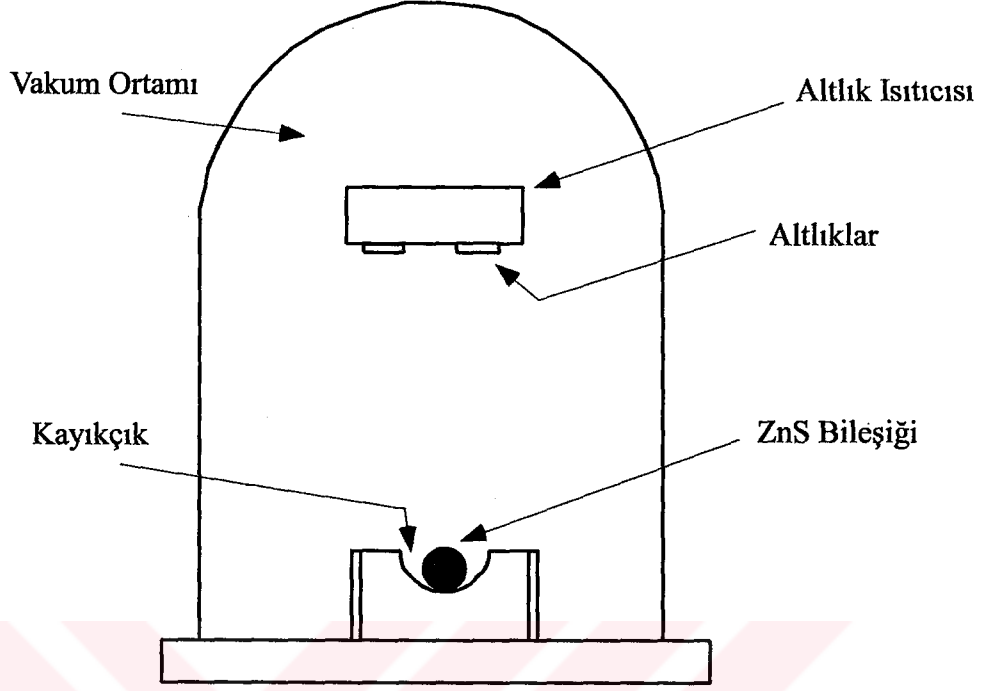
Şekil 16. İyonik püskürtme yöntemi düzeneği: (1) yüksek gerilime dayanıklı giriş, (2) vakum fanusu, (3) ekran, (4) katot, (5) hedef malzeme, (6) katot bölgesi, (7) pozitif iyonlardan oluşmuş bölge, (8) altıklar, (9) anot, (10) vakum çıkışı, (11) çöken parçacıklar, (12) iyonlar ve (13) taşıyıcı gaz girişi.

Yeterli enerjiyi alan hedef malzemedan kopan parçacıklar (11), anot yönünde hareketlenerek altlığın (8) yüzeyinde ince film oluştururlar [31]. İyonik püskürtme yönteminde ince filmlerin büyüme hızı yaklaşık 0,5 nm/sn olup bu yöntem 10^{-4} Pa'lık vakumda gerçekleştirilir. Vakum odasının içerisine taşıyıcı gaz olarak yüksek saflığa sahip olan 1-10 Pa basıncındaki asal gaz (Argon, Ar) verilir.

1.8.3. Tek Kaynaktan Buharlaştırma

Tek kaynaktan buharlaştırma yöntemi, buharlaştırılacak malzemenin tek bir kaynak üzerine konulup aynı anda buharlaştırılması esasına dayanır. Bu yöntem kolay uygulanabilir olmasına karşın, bileşiklerin buharlaşması esnasında meydana gelen kimyasal parçalanma ürünleri altlık üzerinde istenmeyen fazların oluşumuna neden olabilir. Tek kaynaktan buharlaştırma düzeneğine ait şematik görünüm Şekil 17' de verilmektedir. Bu yöntem kısaca şöyle açıklanabilir: Önceden hazırlanmış ZnS polikristal malzemesi tartılarak kayıkçığa yerleştirilir. Kayıkçığın sıcaklığı, malzemenin içinde

bulunan bütün elementlerin buharlaşabilmesi için gerekli en büyük sıcaklık değerinden büyük olmalıdır.

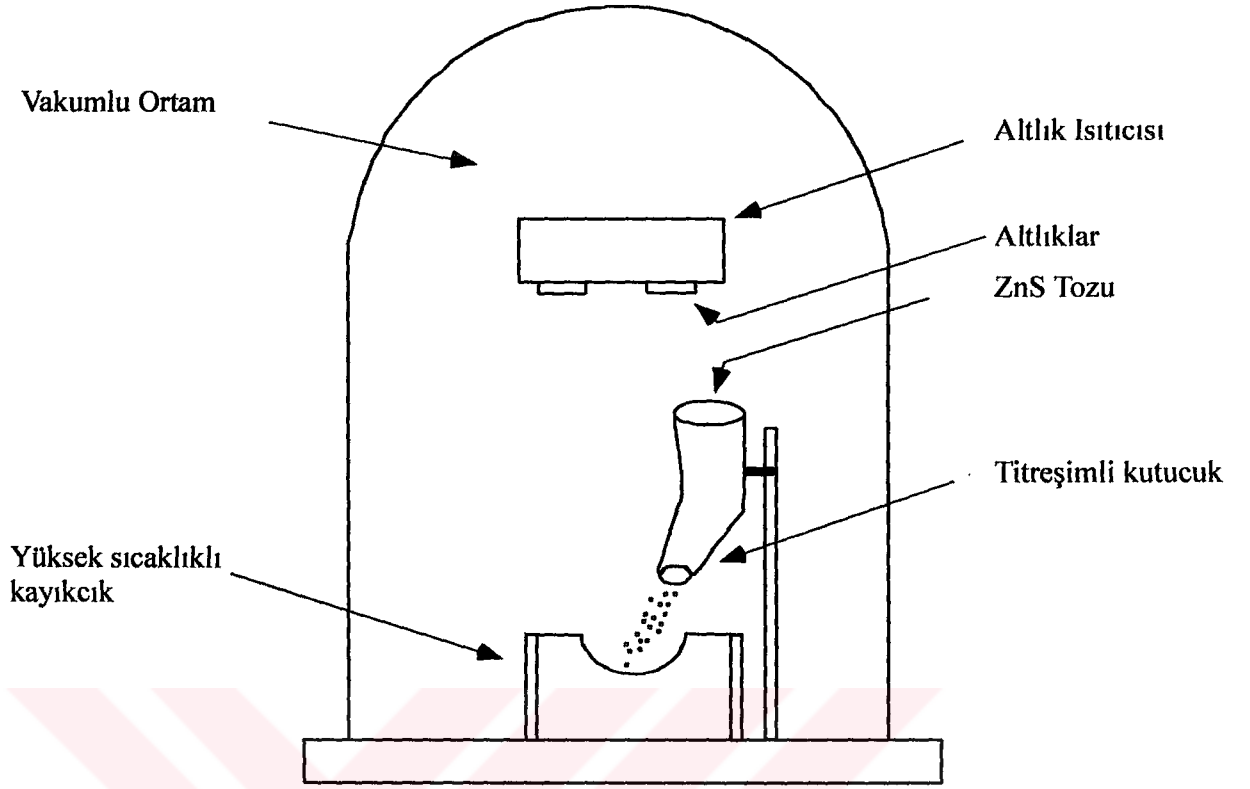


Şekil 17. Tek kaynaktan buharlaştırma yöntemine ait şematik görünüm [32].

Buharlaşma sürecinde oluşan gaz ortamının kütle spektrometre analizinden, buharlaşan malzemenin elementlere ve bileşiklere parçalanıp parçalanmadığı tespit edilir. Bu element ve bileşiklerin altlık üzerinde yeniden birleşerek ZnS bileşiğini oluşturması için, altlık sıcaklığının ve buharlaşma süresinin uygun seçilmesi gerekir. Altlık sıcaklığının uygun seçilmesi ise ayarlanması oldukça güç olan çok küçük bir sıcaklık aralığı anlamına gelir.

1.8.4. Aniden Buharlaştırma

Bu yöntemde buharlaştırılacak malzeme büyüklüğü yaklaşık olarak 150 μm olacak şekilde, toz haline getirilir. Toz haline getirilmiş malzeme, önceden içinden akım geçirilerek yüksek sıcaklığa çıkarılmış buharlaştırma kayıkçığının üzerine küçük miktarlarda düşürülerek buharlaştırma işlemi aniden yapılır (Şekil 18). Bu tür buharlaştırma tekrarlanarak arzu edilen film kalınlığına ulaşılır.

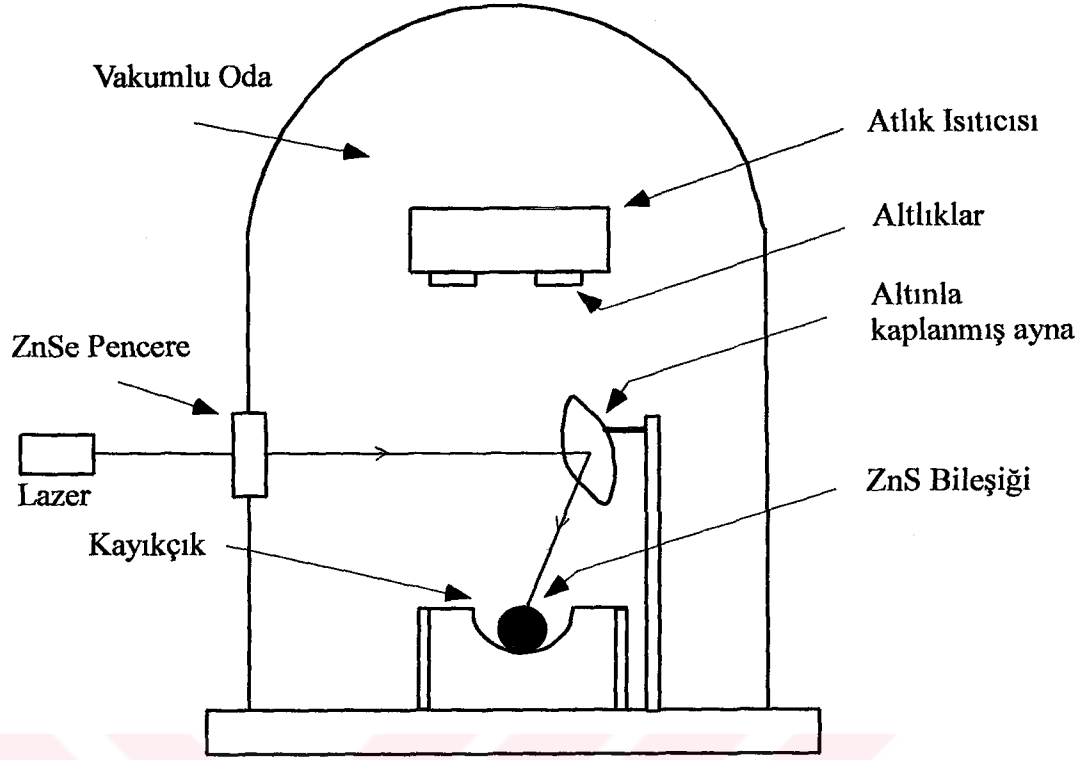


Şekil 18. Aniden buharlaştırma yöntemine ait şematik görünüm.

Bu yöntemde toz halindeki malzeme katı fazdan aniden buhar fazına geçer. Bu nedenle gaz fazında oluşan atomların oranı stokiometrik ZnS dekinе çok yakın olur. Bu yöntemde, saflık ve gaz çıkışı nedenlerinden dolayı katı malzemenin kimyasal ve metalurjik kalitesi çökeltilen film kalitesini etkiler [33].

1.8.5. Lazerle Buharlaştırma

Lazer kullanılarak çökeltme yöntemi, son yıllarda ince film üretim teknolojisinde ve elektronik alet uygulamalarında önemli gelişmelere neden olmuştur. Lazerle buharlaştırma yönteminde lazer ışın demeti, vakum odacığına bir pencereden girerek buharlaştırılacak malzemenin üzerine odaklanır (Şekil 19).



Şekil 19. Lazerle buharlaştırma yöntemine ait şematik görünüm.

Lazer demetinin enerjisi ile buharlaştırma esnasında malzemeden sökülen parçacıklar bir duman şeklini alır ve böylece buharlaşan madde altlığa taşınmış olur. Yüksek vakumda çalışan bu düzenekle elde edilen malzemedeki stokiometrenin büyük oranda korunduğu gözlenir [34]. Stokiometredeki bazı sapmalar ise uygun altlık sıcaklığı ile giderilebilir. Bu yöntemin bazı dezavantajları şöyle sıralanabilir: 1) Hedef malzemeden yayımlanan sıvı madde film oluşumu esnasında işe karışarak filmin yüzey kalitesini olumsuz yönde etkiler. 2) Duman şeklinde buharlaşan madde dar açılı bir koni oluşturarak küçük alanlı bölgede çökeldiğinden, büyük yüzeyli filmlerin homojen yapıda elde edilmesinde bazı zorlukların yaşanmasına sebep olur.

1.8.6. Sıvı Fazdan Çökeltme Yöntemi

Sıvı fazdan çökeltme yönteminde, altlık üzerine çökeltmek istenen malzeme yüksek sıcaklıklarda sıvı çözücü içerisinde çözülür ve daha sonra altlığın bu çözücüye daldırılması ile çökeltme gerçekleştirilmiş olur. Eğer uygun çözücüler kullanılırsa, sıvı fazdan yarıiletken filmler yönlenmiş (epitaksiyel) olarak büyütülebilir. Çözücü olarak

kullanılacak malzemenin düşük erime sıcaklığına ve düşük buhar basıncına sahip olması ve bileşği büyük ölçüde çözmesi gerekir. Bu işlemler sırasında altlık malzemesi çözücü madde içerisinde çözünmemelidir. Önemli bir diğer nokta ise, altlık üzerinde yalnızca istenilen bileşğin çökeltilmesi ve istenmeyen fazların oluşmamasıdır [35].



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, kimyasal püskürtme yöntemi kullanılarak üretilen ZnS yarıiletken filmlerinin, yapısal, elektriksel ve optik özellikleri değişik parametrelere bağlı olarak incelendi.

2.1. ZnS Çözeltisinin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan $ZnCl_2$ (%99.99) ve $(NH_2)_2CS$ (%98) malzemeleri "Aldrich Chemical Co" dan temin edildi. Değişik S:Zn molar oranlarındaki ZnS ince filmlerin kimyasal püskürtme yöntemiyle üretilmesinde başlangıç çözeltisi olarak saf su ile hazırlanmış 0,04 mol/litre konsantrasyonlarındaki $ZnCl_2$ ve $(NH_2)_2CS$ tuzları kullanıldı (Çizelge 5).

Çizelge 5. Çözelti molariteleri ve kullanılan tuz kütleleri (a: 0,04 Molar' ı temsil etmektedir).

Numune Sembolü	Çözelti molariteleri (M)		(Molar oran) $\alpha=S/Zn$	Tuz kütleleri (gr)	
	$(NH_2)_2CS$	$ZnCl_2$		$(NH_2)_2CS$	$ZnCl_2$
S ₃	2,5a	a	2,5	1,9000	1,3628
S ₂	2a	a	2	1,5200	1,3628
S ₁	1,5a	a	1,5	1,1400	1,3628
Z ₁	a	a	1	0,7600	1,3628
Z ₂	0,9a	a	0,9	0,6840	1,3628
Z ₃	0,8a	a	0,8	0,6080	1,3628
Z ₄	0,7a	a	0,7	0,5320	1,3628
Z ₅	0,6a	a	0,6	0,4560	1,3628
Z ₆	0,5a	a	0,5	0,3800	1,3628

Denklem (34)' te çözeltinin 500°C' de kimyasal parçalanma reaksiyonu verilmektedir.



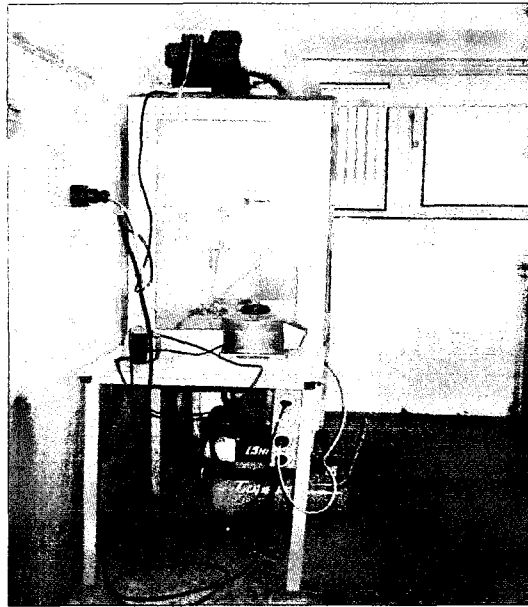
Amaca göre üretilecek olan ZnS filmlerinin bileşen oranları, her bir tuzun çözelti molariteleri hesaplanarak saptandı. Tuz çözünürlüklerinin tam olarak sağlanması çözeltinin sıcaklığına bağlı olarak, bir miktar ısıtılmasıyla ve belli oranda asit (HCl) ilavesi ile sağlandı. Elde edilen berrak su rengindeki çözelti, daha sonra Şekil 15' te görülen düzenekteki çözelti kabına yerleştirildi.

2.2. Altlıkların Hazırlanması ve Altlık Isıtma Sistemi

Altlık olarak, kalınlığı 1 mm ve kenarları yaklaşık olarak 2cm x 1cm olan adi camlar kullanıldı. Cam altlıklar, öncelikle sabunlu suda yıkanarak yağlardan arındırıldıktan sonra alkol ve asetonla temizlendi. Temizlenmiş altlıklar, daha sonra bir fırında kurutularak Şekil 15' te görülen düzenekteki altlık ısıtıcı sisteminin üzerindeki döner tablaya yerleştirildi. Altlık sıcaklıklarının kontrolü altlıkların hemen üzerindeki kromel-alumel termocuiftle sağlandı.

2.3. ZnS İnce Filmlerinin Üretimi

ZnS ince filmlerinin üretimi, daha önceden belirlenen molar oranlarda hazırlanmış ZnS çözeltisinin ısıtılmış altlıklar üzerine kimyasal püskürtme yöntemiyle gerçekleştirildi (Şekil 20).



Şekil 20. Kimyasal püskürtme düzeneği

Püskürtme esnasında, püskürtme başlığı (nozzle) ile altlıklar arası mesafe 25 cm olacak şekilde düzenek kuruldu. Fiziksel olarak en uygun molar bileşimdeki ZnS filmini elde etmek için farklı molaritelerdeki tuz kütleleri hesaplandı (Çizelge 5).

Kullanılan $ZnCl_2$ ve $(NH_2)_2CS$ tuzlarının mol ağırlıkları sırasıyla 136,28 ve 76 gr dır. Çizelge 5' de kullanılan numune sembollerindeki S harfi hazırlanan çözeltideki kükürtlü tuzun molaritesinin çinkolu tuzunkinden büyük olduğunu, Z harfi ise çinkolu tuzun molaritesinin kükürtlü tuzunkinden fazla olduğunu belirtmek içindir.

Hazırlanan çözeltiler Şekil 15' deki çözelti kabına yerleştirildikten sonra altlık ısıtıcısına güç verildi. Altlık sıcaklığı $500^\circ C$ ' ye ulaştığında basınçlı gaz vanası açılarak püskürtme işlemi başlatıldı. Bu işlem sonucunda belirlenen hedef numune daha sonra $300^\circ C - 550^\circ C$ sıcaklık değerleri arasında ve değişik püskürtme hızlarında (5-20 ml/dak.) yeniden üretildi. Püskürtme işlemi tamamlandığında, her defasında önce ısıtıcı sistemi kapatıldı ve altlıklar hava ortamında yavaş soğumaya bırakıldı. İleriki bölümlerde görüleceği gibi bu şekilde elde edilmiş filmlerin x-ışını kırınımı analizi ile yapısal özellikleri belirlendi. Bu ince filmler daha sonra hava ortamında $300^\circ C - 500^\circ C$ sıcaklık aralıklarında 5 dakikalık ısıtma işlemi tabii tutularak bu işlemin filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerine etkisi incelendi.

2.4. Film Kalınlıklarının Ölçümü

Üretilen ZnS ince filmlerinin kalınlıkları, mikro tartma yöntemiyle belirlendi. Film altlığa kaplandıktan sonra altlık kütesinin artması, mikro tartma yönteminin temelini oluşturur. Filmin ortalama kalınlığı,

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot s} \quad (35)$$

ifadesi ile verilir [34]. Burada Δm , altlık ve altlığın üzerinde biriken film kütesinin toplamı ile temiz altlık kütesinin farkı, s film yüzeyinin alanı, ρ filmin yoğunluğu ve d filmin kalınlığıdır. Mikro tartma yöntemiyle film kalınlığının ölçümünde film yoğunluğunun hacimsel malzemenin yoğunluğuna eşit olduğu kabul edilir. Bu yöntemin duyarlılığı,

terazinin ve film yüzeyinin alanına bağlı olup, 1-10 $\mu\text{m}/\text{m}^2$ aralığında sapma gösterebilir. Üretilen ZnS ince filmler bu yolla 3-7 μm arasında değişen kalınlıkta ölçüldü.

2.5. X-Işınları Kırınım Analizi

Bu çalışmada üretilen ince filmlerin x-ışını kırınım analizleri, Rigaku D/Max-III C difraktometresinde (Şekil 21) $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) ışınımı kullanılarak yapıldı. Ölçümler oda sıcaklığında $3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında ve $0,02^\circ$ adımlarla yapıldı.



Şekil 21. Bilgisayar kontrollü Rigaku D/Max-III C difraktometresi

Kübik ve hekzagonal yapıli kristallerde örgü sabitleri a, c düzlemler arası d mesafesine sırasıyla denklem (36) ve (37) ifadelerindeki gibi bağılıdır.

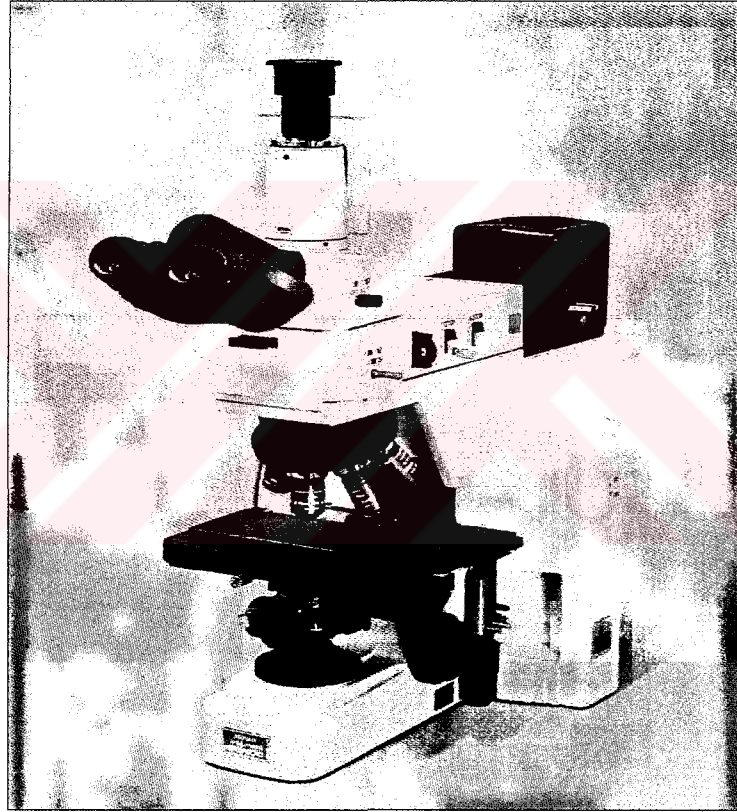
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (36)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (37)$$

Yukarıdaki ifadelerde (h , k , l) yüzeyin Miller indisleri olup, ideal hegzagonal sıkı paket yapıda $a=b$ ve $c=1,633a$ olarak alınabilir. Böylece ZnS ince filmlerinin a ve c örgü parametreleri denklem (36) ve (37) bağıntıları kullanılarak hesaplandı.

2.6. Filmlerin Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

Üretilen ZnS ince filmlerinin mikro yapıları hakkında bilgi edinmek için, Nikon coolpix 995 elektronik kamera ile uyumlu polarize ışık mikroskobu kullanıldı (Şekil 22).



Şekil 22. Filmlerin yüzey morfolojisini belirlemede kullanılan Nikon coolpix 995 polarize ışık mikroskobu

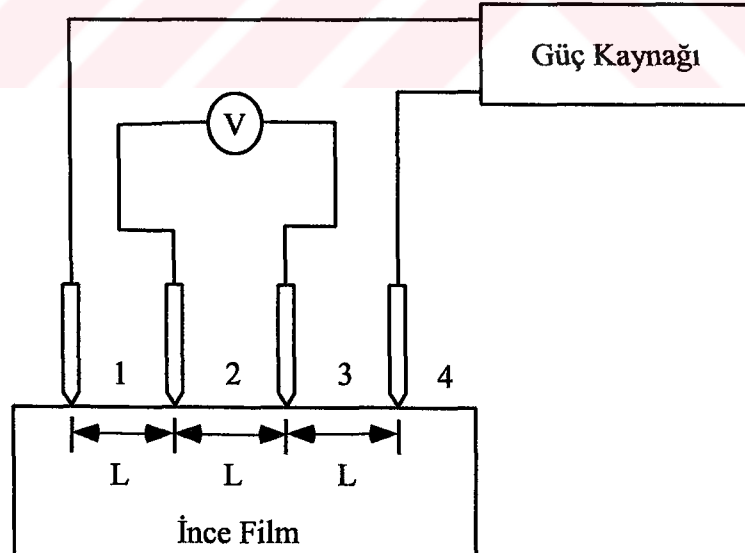
Böylece kimyasal püskürtme yöntemiyle üretilen filmlerin, üretim şartlarına ve S:Zn molar oranlarına bağlı olarak tane yapılarında ve tane sınırlarındaki değişiklikler, çekilen optik fotoğraflarla incelendi.

2.7. Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi

Üretilen ince filmlerin fiziksel özellikleri hakkında bilgi edinme yollarından biri de elektriksel özdirenç ölçümleridir. Bu yolla ZnS filmlerinin verici ve alıcı iyonlaşma enerjileri belirlenebilir. Üretilen ince filmlerin özdirenç ölçümleri dört nokta yöntemiyle yapıldı. Bu ölçüm için hazırlanan devrenin şeması, Şekil 23' te verilmektedir. Bu ölçümde küçük alanlı dört kontakt, film yüzeyine eşit aralıklarla vakum buharlaştırma yöntemi ile In buharlaştırılarak yapıldı. Daha sonra güç kaynağı ile bir ve dört noktaları arasında I_{14} akımı verilerek, iki ile üç noktaları arasındaki V_{23} gerilimi ölçüldü. Bu yöntemle filmlerin özdirenç değerleri,

$$\rho = 2\pi L \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (38)$$

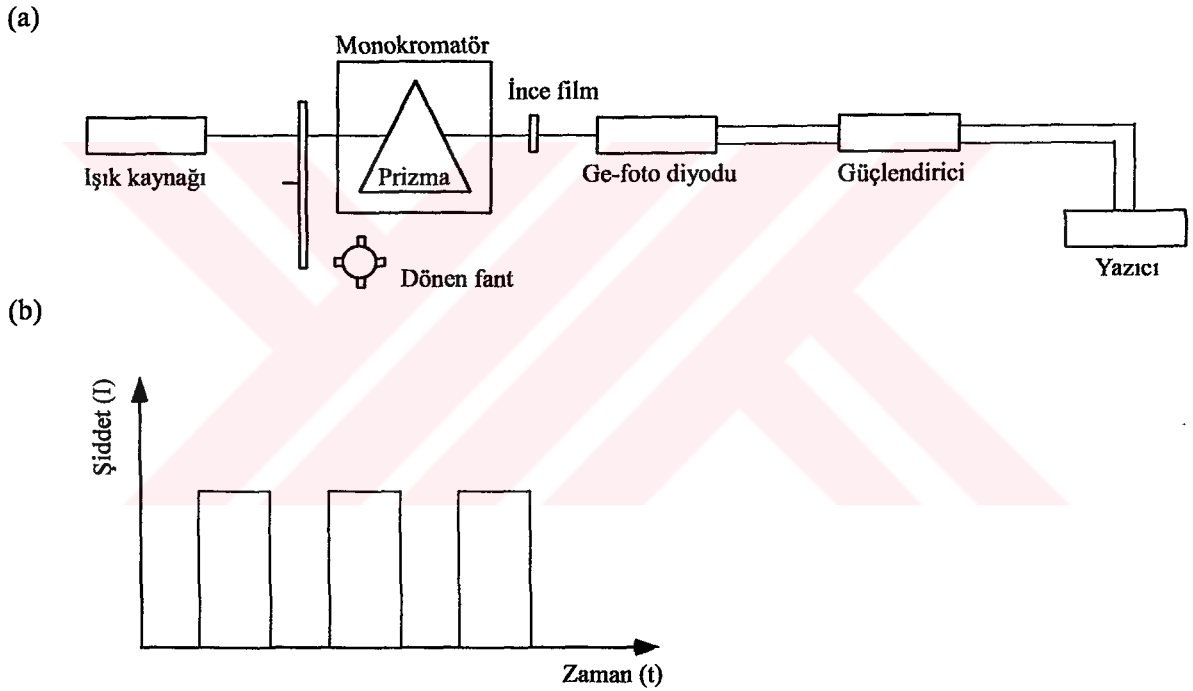
bağıntısıyla hesaplandı. Üretilen filmlerin taşıyıcı tiplerinin belirlenmesinde, sıcak uç yöntemi kullanıldı. Elektriksel ölçümler için ince filmler üzerine bakır teller ile indiyum temaslar (kontaklar) yapıldı.



Şekil 23. Dört nokta yöntemiyle özdirenç devresi

2.8. Optik Özelliklerin Ölçülmesi

Üretilen ince filmlerin band yapısı ve yasak enerji aralığı hakkında bilgi edinmek için bu filmlerde soğurma katsayısının dalga boyuna bağıllığı incelendi. Ölçümler, SPM-2 monokromatöründe, oda sıcaklığında yapıldı. Ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi, Şekil 24' de verilmektedir. Işık kaynağından çıkan beyaz ışık, fant yardımıyla modüle edildikten sonra (Şekil 24.b) monokromatöre girer. Monokromatörden atmalar şeklinde çıkan monokromatik ışık filmin üzerine düşer ve filmde geçen ışık Ge fotodiyodu yardımıyla kaydedilir.



Şekil 24. (a) Geçiş katsayısını ölçmek için kullanılan düzenek,
(b) Fant yardımıyla modüle edilmiş ışık.

Şekil 24' deki deney düzeneği yardımıyla ölçülen α soğurma katsayısı,

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{[(1-R)^4 + 4T^2R^2]^{1/2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right] \quad (39)$$

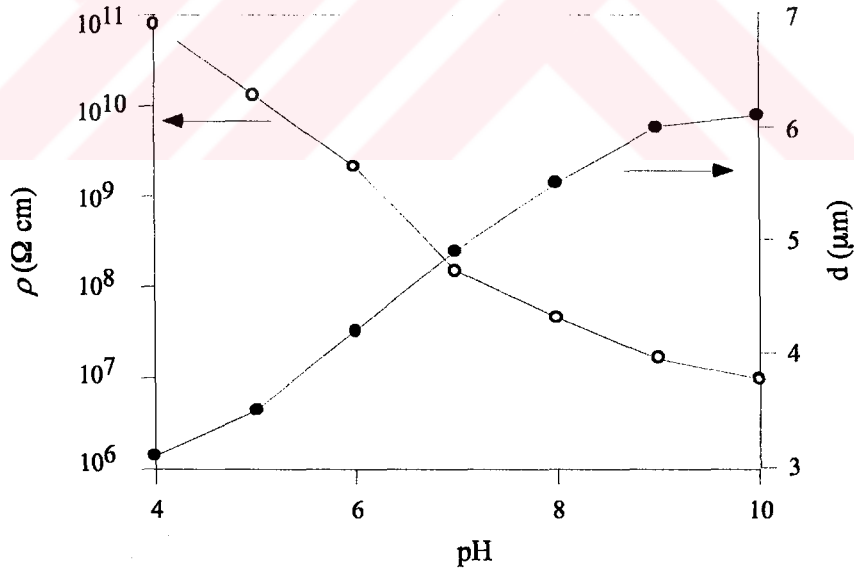
bağıntısıyla hesaplandı. Burada d filmin kalınlığı, R yansıma katsayısı ve T geçiş katsayısıdır [36,37].



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Deneylede Kullanılan Çözeltilinin PH Değerinin ZnS Filmlerinin Büyüme Hızına ve Özdirencine Etkisinin İncelenmesi

Kimyasal püskürtme yönteminde filmlerin büyümesi, püskürtme hızına ve altlık sıcaklığına bağlı olduğu gibi, çözeltinin pH değerine de bağlıdır. Çözeltinin düşük pH değerlerinde filmler daha homojen sıkı paket şeklinde büyürken büyük değerlerinde ise kötü adhezyona ve pürüzlü yüzeye sahip olurlar. Bu çalışmada, çözeltinin optimum pH değerini belirlemek için farklı pH değerlerine sahip çözeltilerden üretilen ZnS filmler incelendi. Çözeltinin pH değerleri, çözeltiliye HCl ve NaOH ilave edilerek 4-10 değerleri arasında değiştirildi. Şekil 25' te sabit altlık sıcaklığında (500°C) ve püskürtme hızında (5ml/dak.), farklı pH değerlerinde üretilmiş ZnS filmlerinin, özdirençlerinde ve kalınlıklarındaki değişimler görülmektedir.



Şekil 25. ZnS Filmlerinin özdirenç ve kalınlıklarının, çözeltinin pH değerine göre değişimi

Şekilde görüldüğü gibi pH değerlerindeki artışlar özdirenci azaltırken, film kalınlıklarını artırmaktadır. Bunun nedeni pH değeri arttıkça altlık üzerine gelen çözeltildeki

bileşenlerin ısısal parçalanma hızının farklı olmasındandır. Bu çalışmada kullanılan tüm çözeltilerin optimum pH değeri 5,69 olarak alındı.

3.2. Farklı S:Zn Molar Oranlarında Üretilmiş ZnS İnce Filmler

ZnS ince filmlerin üretimi, daha önceden değişik molar oranlarda hazırlanan $ZnCl_2$ ve $(NH_2)_2CS$ çözeltilerinin tek kaynaktan püskürtmesiyle gerçekleştirildi. Püskürtme süresince altlık sıcaklığı, püskürtme hızı ve pH değeri sabit tutuldu. Daha sonra değişik molar oranlarda elde edilen ZnS filmlerinin, yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenerek en uygun numune saptandı.

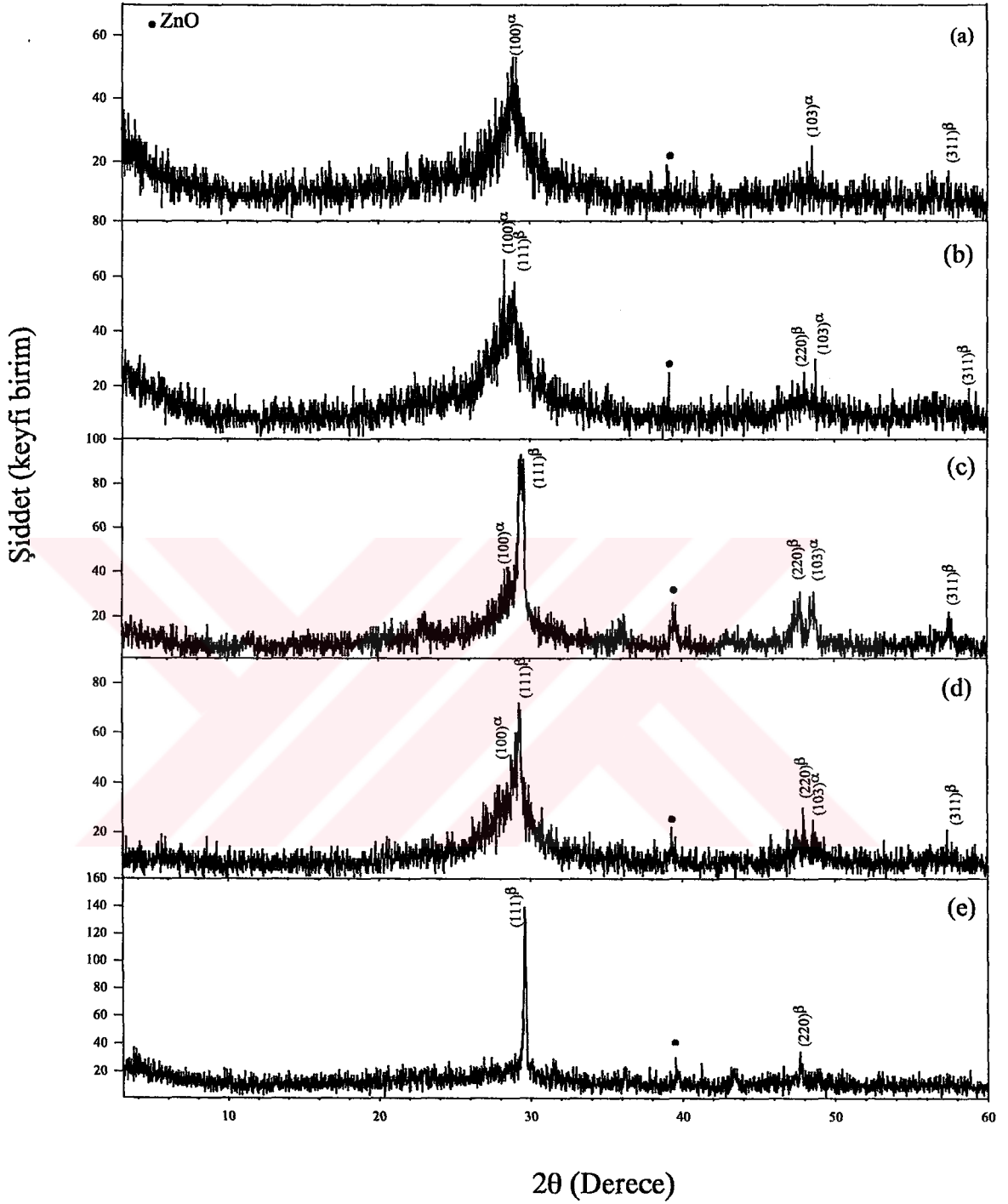
3.2.1. Yapısal Özelliklerin İncelenmesi

Tek kaynaktan püskürtme yöntemiyle üretilen farklı S:Zn molar oranlarına sahip ince filmlerin yapısal özellikleri, x-ışınları kırınım desenleri ve optik fotoğraf makinası ile çekilmiş yüzey mikrograflarıyla incelendi.

3.2.1.1. Farklı S:Zn Molar Oranlarında Üretilmiş ZnS filmlerinin X-ışınları Kırınım Desenlerinin İncelenmesi

ZnS yarıiletken ince filmlerinin kristal yapısı hekzagonal, kübik veya bu iki kristal yapısının birlikte büyümesi şeklinde görülmektedir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda ZnS filmlerin kristal yapısını ayarlamak için farklı ısı işlemler uygulandığı görülmektedir. Bu çalışmada, S:Zn molar oranlarını ayarlayarak değişik kristal yapıdaki ZnS filmleri üretilmiştir. Şekil 26' da farklı S:Zn (0,7-1,5) molar oranlarında elde edilmiş ZnS filmlerin x-ışınları kırınım desenleri verilmektedir.

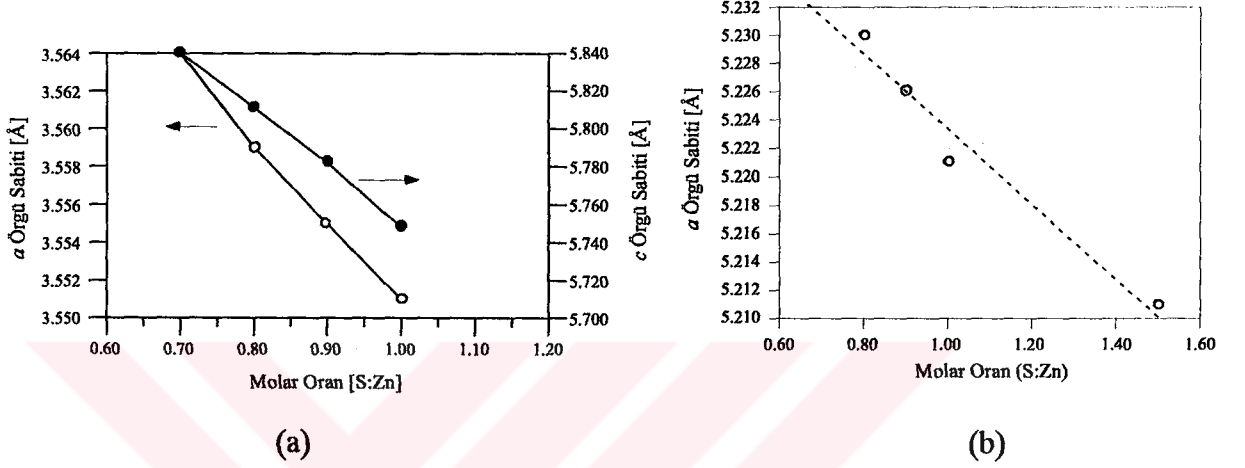
S:Zn molar oranlarının çok büyük ve çok küçük değerlerinde, ZnS ince filmler adacıklar şeklinde büyüyerek kötü adhezyona sahip olurlar. Şekil 26(a) ve (e)' de, S:Zn molar oranlarının 0,7 ve 1,5 değerlerinde ZnS ince filmlerinin sırasıyla hekzagonal ve kübik yapıda büyüdüğü görülmektedir.



Şekil 26. Farklı S:Zn molar oranlarında üretilen ZnS filmlerinin x-ışınları kırınım desenleri ((a) 0.7, (b) 0.8, (c) 0.9, (d) 1.0 ve (e) 1.5)

S:Zn molar oranlarının 0,8-1 değerlerinde (Şekil 26 b,c ve d), ZnS filmlerin ikili kristal yapıda büyüdüğü tespit edildi. Ayrıca S:Zn molar oranı büyüdükçe (Şekil 26e), hekzagonal fazın azalıp kübik fazın arttığı görülmektedir. Burada II-VI grubu yarıiletken bileşiklerinin

hekzagonal ve kübik yapıda büyümesine, bu bileşiklerdeki kation ve anyon konsantrasyonlarının sebep olduğu düşünülmektedir [38]. Şekil 27(a),(b)' de sırasıyla, hekzagonal ve kübik yapıda büyümüş ZnS ince filmlerinin a ve c örgü parametrelerinin farklı S:Zn molar oranlarındaki değerleri verilmektedir. Şekil 27(a),(b)' de görüldüğü gibi hem hekzagonal hem de kübik kristal yapısının örgü parametreleri, S:Zn molar oranlarına bağlı olarak Vegards lineerlik yasasını doğrulayarak azalmaktadır.



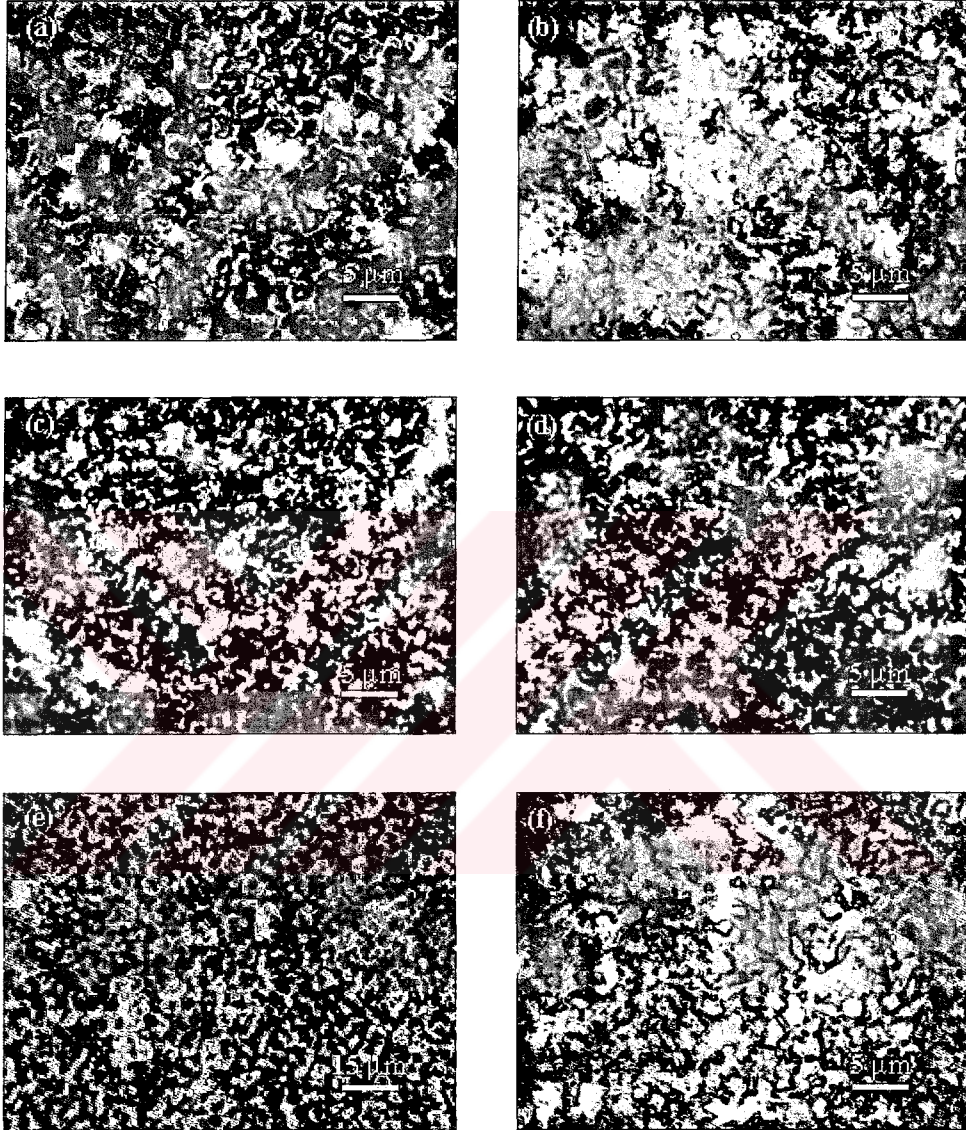
Şekil 27. Sabit altlık sıcaklığında (500°C)' de üretilen ZnS ince filmlerinde hekzagonal α -fazına ait a ve c örgü sabitleri (a) ile kübik β -fazına ait a örgü sabitinin (b), filmlerin S:Zn molar oranına bağlı değişimi

Üretilen ZnS filmlerin Şekil 26' daki tüm kırınım desenlerinde ZnO fazı gözükmemektedir. Bunun nedeninin, filmlerin hava ortamında üretiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Altlık sıcaklığının 500°C olmasından dolayı, 10^{-15} arasındaki 2θ değerlerinde görülmesi gereken ZnCl_2 fazına rastlanmamıştır. Bununla birlikte ilerleyen bölümlerde farklı altlık sıcaklıklarında üretilmiş ZnS filmlerinin kırınım desenlerinde görülen ZnCl_2 fazının sıcaklığa bağlı değişimini göreceğiz.

3.2.1.2. Optik Fotoğraflarla ZnS Filmlerinin Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

Şekil 28' de S:Zn molar oranları 0,5-1,5 değerlerinde elde edilmiş ZnS filmlerinin yüzey mikrografları verilmektedir. Şekil 28' de görüldüğü gibi, farklı S:Zn molar oranlarına bağlı olarak filmlerin yüzey morfolojisinde önemli farklılıklar gözlenmektedir. S:Zn molar oranı 0,9 olan filmin (Şekil 28e), tane sınırları belirgin olup daha homojen yapı

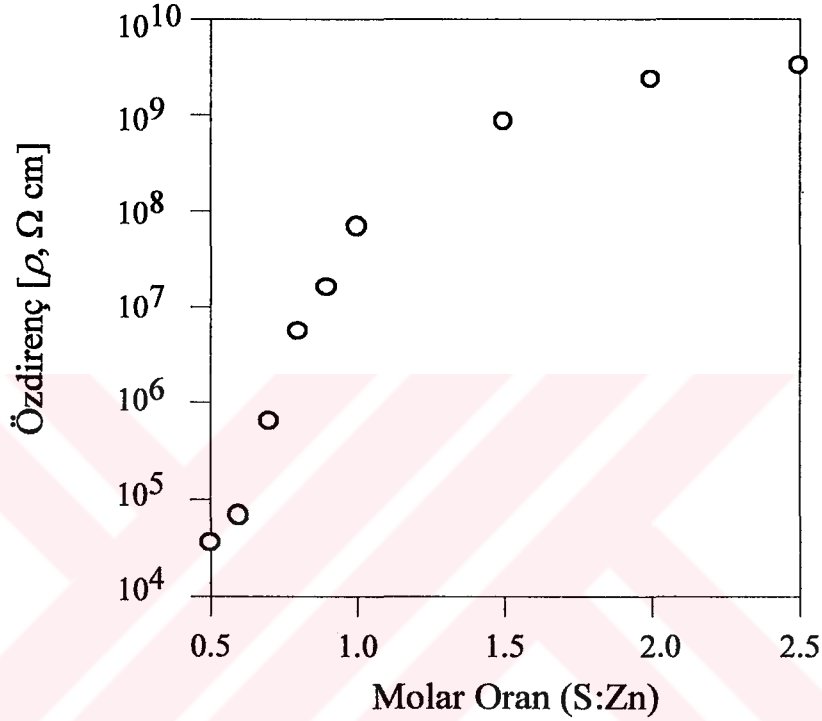
sergilemektedir. Diğer filmlerde ise tane sınırları belirsizdir. Bu veriler ışığında S:Zn molar oranı 0,9 olan ZnS ince filmler optimum numune olarak kabul edilerek, bunun ileriki ölçüm sonuçları ile uyum içinde olduğu tespit edildi.



Şekil 28. Sabit altlık sıcaklığında (500°C) ve değişik S:Zn molar oranlarında üretilen ZnS filmlerinin yüzey mikrofotografaları ((a) 0,5, (b) 0,6, (c) 0,7, (d) 0,8, (e) 0,9, (f) 1

3.2.2. Elektrik Özelliklerin İncelenmesi

ZnS filmlerinin öz direncinin (ρ) filmlerin S:Zn molar oranına bağlı değişimi Şekil 29 ile verildi. Şekilde S:Zn molar oranının artmasıyla öz direnç değerlerinde de artışlar görüldü. S:Zn oranı 1,5 den sonra filmlerin öz direnç değerlerinde bir doyma görüldü.



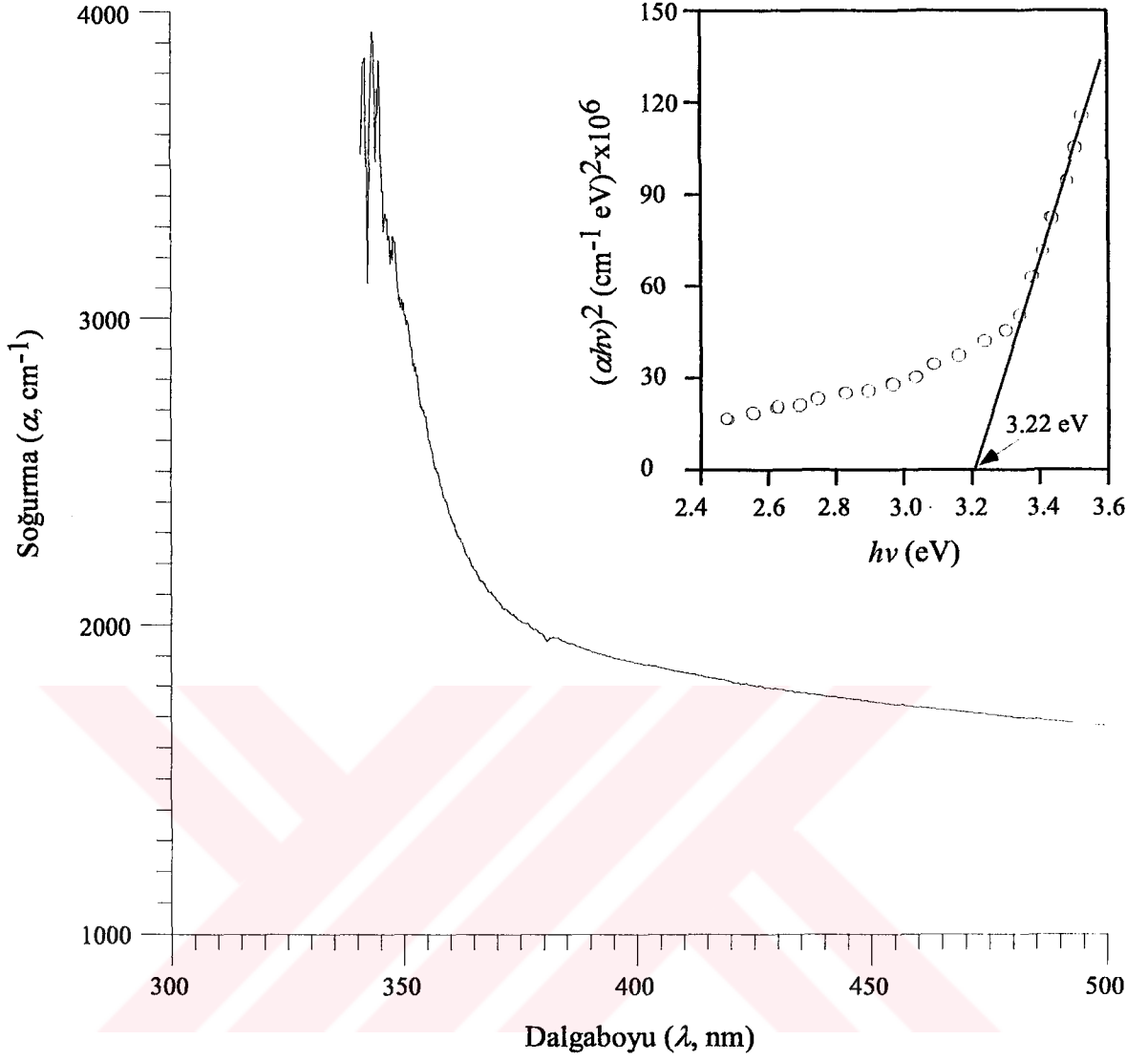
Şekil 29. 500°C altlık sıcaklığında üretilen ZnS filmleri öz direnç değerlerinin, S:Zn molar oranına bağlı değişimi

Konu ile ilgili literatürde yapılan çalışmalarda, düşük S:Zn molar oranlarında filmlerin öz dirençlerindeki azalmaların, Zn atomlarının kristal örgü arayerlerine yerleşerek, küçük donör özelliği göstermesinden kaynaklandığı ifade edilmektedir [25]. Yüksek S:Zn molar oranlarında elde edilmiş filmlerde ise, yüzey morfolojisi adacıklar şeklinde birbirine benzediğinden filmlerin öz direnç değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Ayrıca artan S:Zn molar oranındaki değişime bağlı olarak ZnS filmlerine has olan beyaz rengin sarıya doğru değişim gösterdiği gözlemlendi.

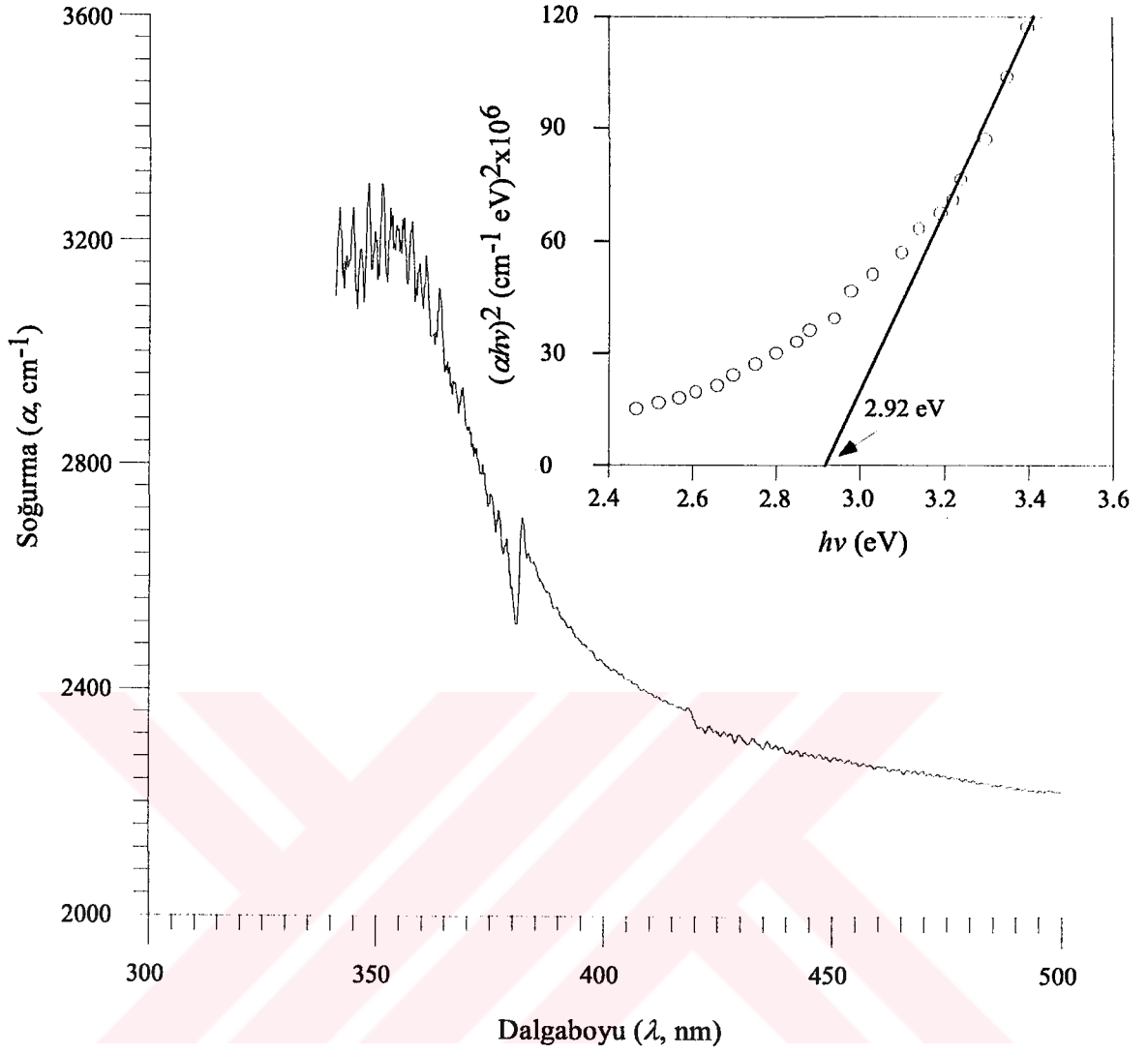
Farklı S:Zn molar oranlarında üretilen tüm ZnS filmlerin taşıyıcı tipleri, sıcak uç yöntemiyle n-tipi olarak tespit edildi.

3.2.3. Optik Özelliklerin İncelenmesi

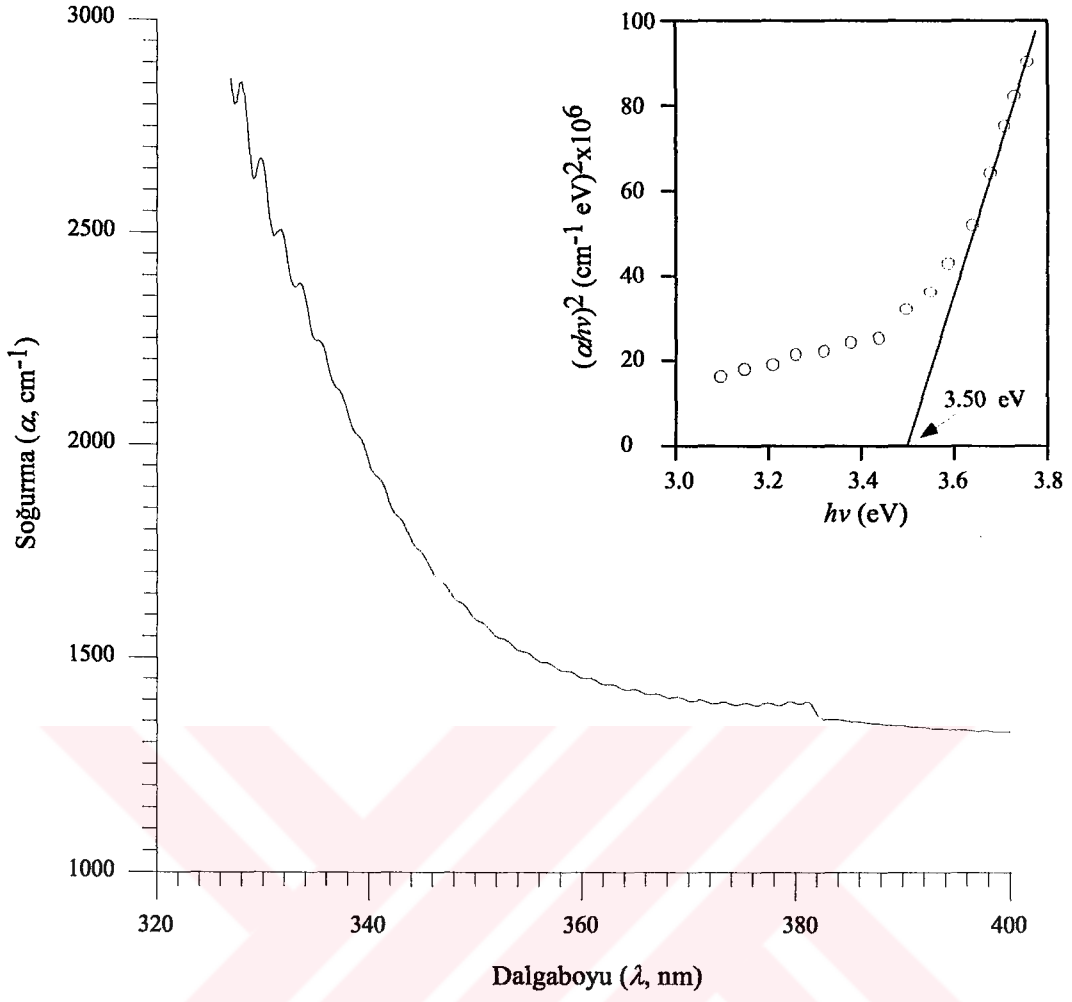
Diğer yöntemlerden farklı olarak kimyasal yöntemlerle elde edilen filmler, büyük etkin yüzey alanına sahip olurlar. Başka bir ifadeyle üretilen film yüzeyleri pürüzlü olur. Bu ise, yüzeyde rekombinasyon merkezlerinin yoğunluğunun ve difüzyon yansımalarının artışına sebep olup, filmlerin optik özelliklerini kötü yönde etkiler. Bu olumsuzluğu gidermek için genelde üretilen filmlere ısı ile dağlama (filmleri oluşturan bileşiklerin buharında düşük gradyan sıcaklığında tavlama), işlemi uygulanır. Bu işlem sonucunda filmler homojen yüzey yapısına sahip olurlar. Bu çalışmada üretilen filmlere bu yöntemin uygulanmamasının sebebi, esas amacımız olan farklı S:Zn molar oranlarında filmler üretip optimum özellikteki ZnS filmini seçmektir. Üretilen filmlerin optik soğurma ölçümleri oda sıcaklığında yapıldığından, farklı S:Zn molar oranlarında üretilen ZnS filmlerde oluşan Zn ve S atomlarının sebep olduğu kusurlar optik soğurma spektrumunda görülmemektedir. Farklı S:Zn molar oranlarında üretilen ZnS filmlerinin soğurma spektrumunun dalga boyuna ve fotonların enerjisine bağlılığı Şekil 30-34' te verilmektedir. Şekil 30(a)' da film yüzeyine düşen fotonların dalga boyunun α soğurma katsayısına bağlı değişimi verilmektedir. Burada α (39) nolu formülle hesaplanır. Şekil 30.b' de ise film yüzeyine düşen foton enerjisi $h\nu$ 'nun, $(\alpha h\nu)^2$ ye göre değişimi verilmektedir. Filmlerin optik yasak band aralığı (E_g)' nin S:Zn molar oranına bağlı değişimi ise Şekil 35' te görülmektedir.



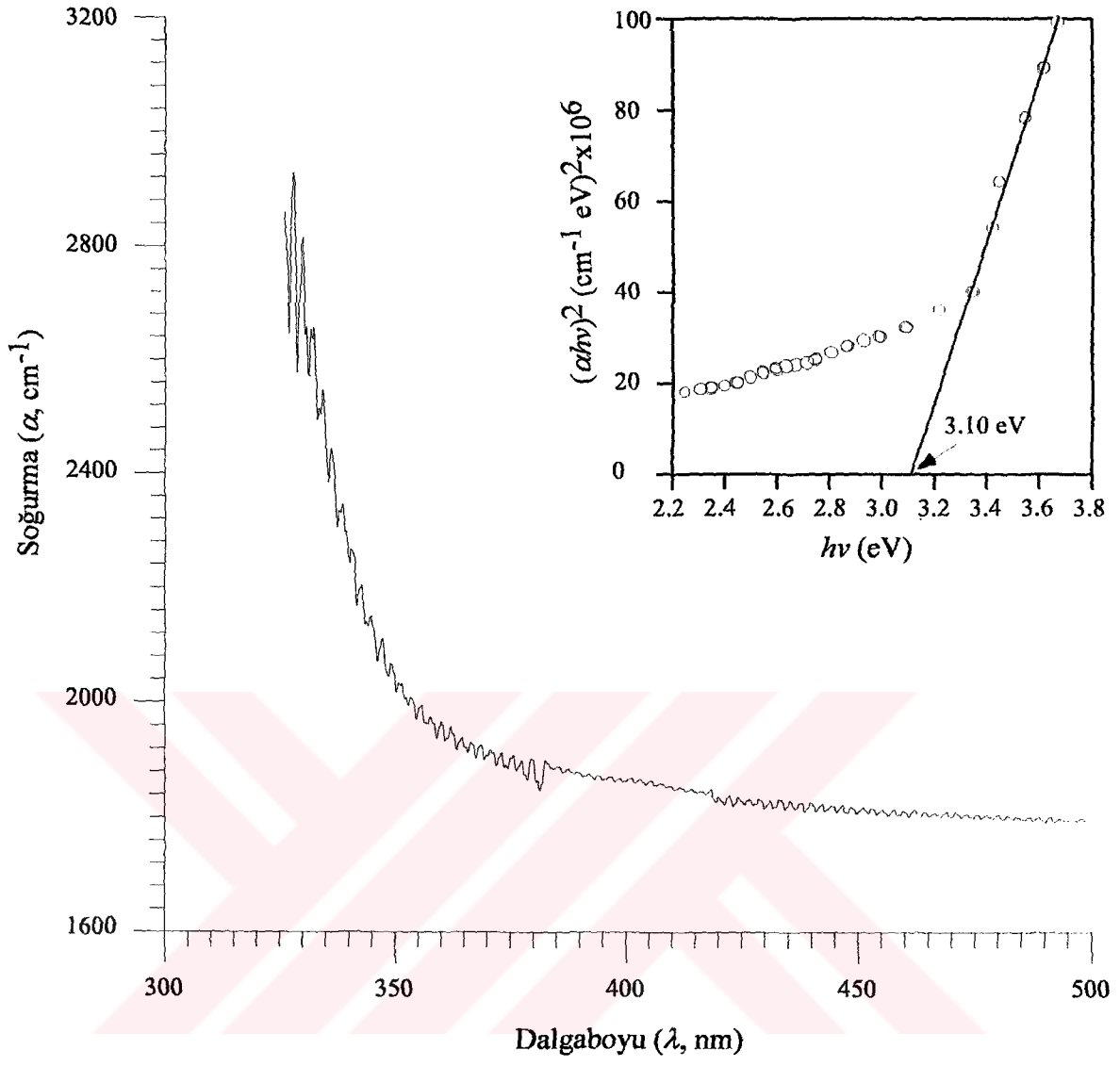
Şekil 30. Sabit altlık sıcaklığı (500°C) ve S:Zn molar oranı 0,7 olarak üretilen ZnS filminin (a) temel soğurma spektrumu, (b) $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimi.



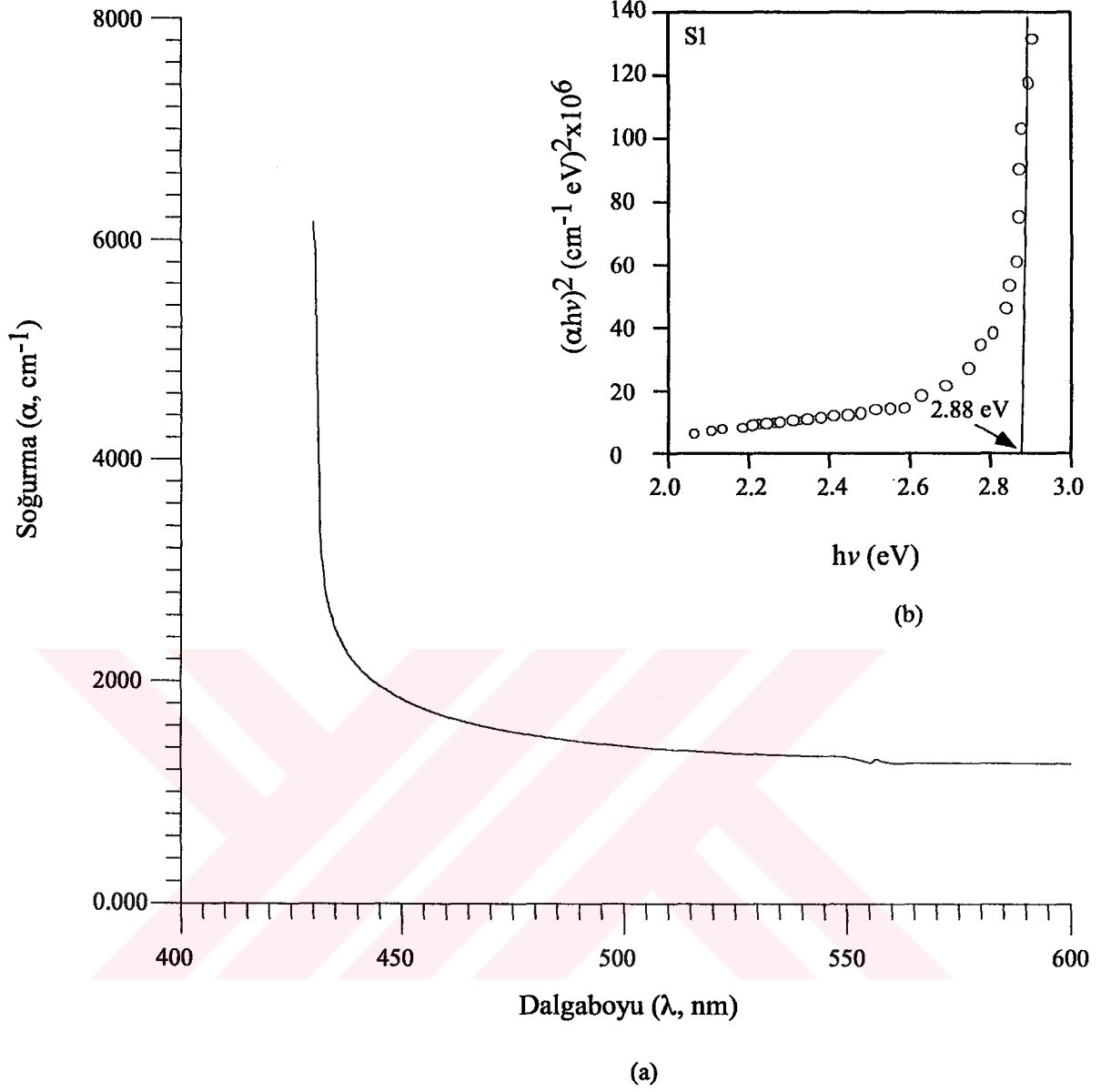
Şekil 31. Sabit altlık sıcaklığı (500°C) ve S:Zn molar oranı 0,8 olarak üretilen ZnS filminin (a) temel soğurma spektrumu, (b) $(\alpha hv)^2 - hv$ değişimi.



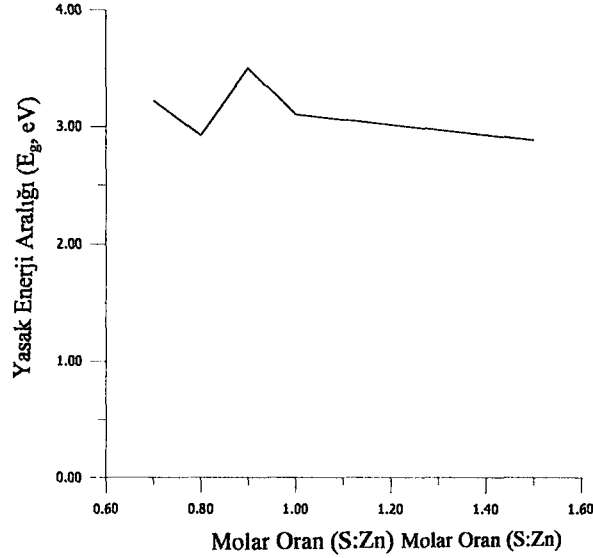
Şekil 32. Sabit altlık sıcaklığı (500°C) ve S:Zn molar oranı 0,9 olarak üretilen ZnS filminin (a) temel soğurma spektrumu, (b) $(\alpha hv)^2 - hv$ değişimi.



Şekil 33. Sabit altlık sıcaklığı (500°C) ve S:Zn molar oranı 1,0 olarak üretilen ZnS filminin (a) temel soğurma spektrumu, (b) $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimi.



Şekil 34. Sabit altlık sıcaklığı (500°C) ve S:Zn molar oranı 1,5 olarak üretilen ZnS filminin (a) temel soğurma spektrumu, (b) $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimi.



Şekil 35. ZnS filmlerinin E_g değerlerinin filmlerin S:Zn molar oranına bağlı değişimi

Bu şekilden görüldüğü gibi, S:Zn molar oranı 0,9 olan ZnS filmler 3,5 eV' luk maksimum yasak band aralığına sahip olmaktadır. Bu yüksek değer, ZnS filmlerin polikristal yapıda büyümesi sonucu banttan banda geçiş mekanizmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [39]. Şekil 35' te ZnS ince filmlerin S:Zn molar oranı, 0.7, 0.8, 1 ve 1.5 değerlerindeki, yasak band aralıklarında düzensiz bir dağılım görülmektedir. Bunun nedeni, üretim esnasında filmleri oluşturan bileşiklerin (S ve Zn) kristal yapıda oluşturduğu doğal kusurların, yasak band aralığındaki seviyelerinin banttan banda geçiş mekanizmasını engellemesinden veya düzensiz bir (amorf) yapıya sahip olmasındandır. Bu durumda elektron geçişleri, ya valans bandından lokalize durumlara ya da lokalize durumlardan iletim bandına geçiş mekanizması ile açıklanabilir. Böylece optik ölçümlerden de elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi, S:Zn molar oranının 0,9 değeri optimum değer olarak öne çıkmaktadır.

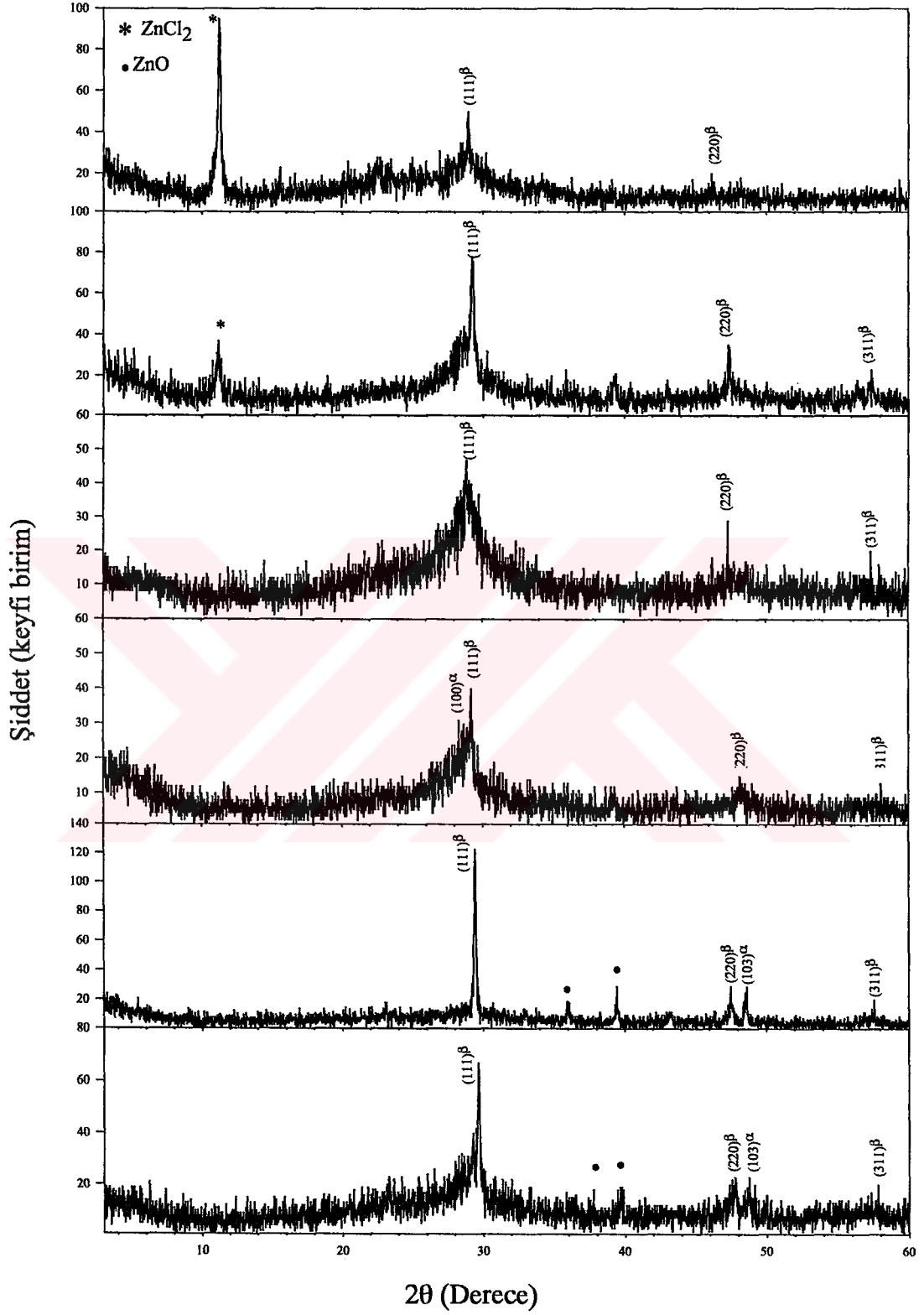
3.3. Optimum Z_2 (S:Zn =0,9) Numunesinin İncelenmesi

3.3.1. Z_2 Numunesinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Bu başlık altında farklı altlık sıcaklıklarında üretilerek, farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanmış Z_2 numunesinin x-ışınları kırınım desenleri ve optik fotoğraflarla yapısal özellikleri irdelenmektedir.

3.3.1.1. Farklı Altlık Sıcaklığında Üretilen ZnS numunesinin X-ışınları Kırınım Desenleri

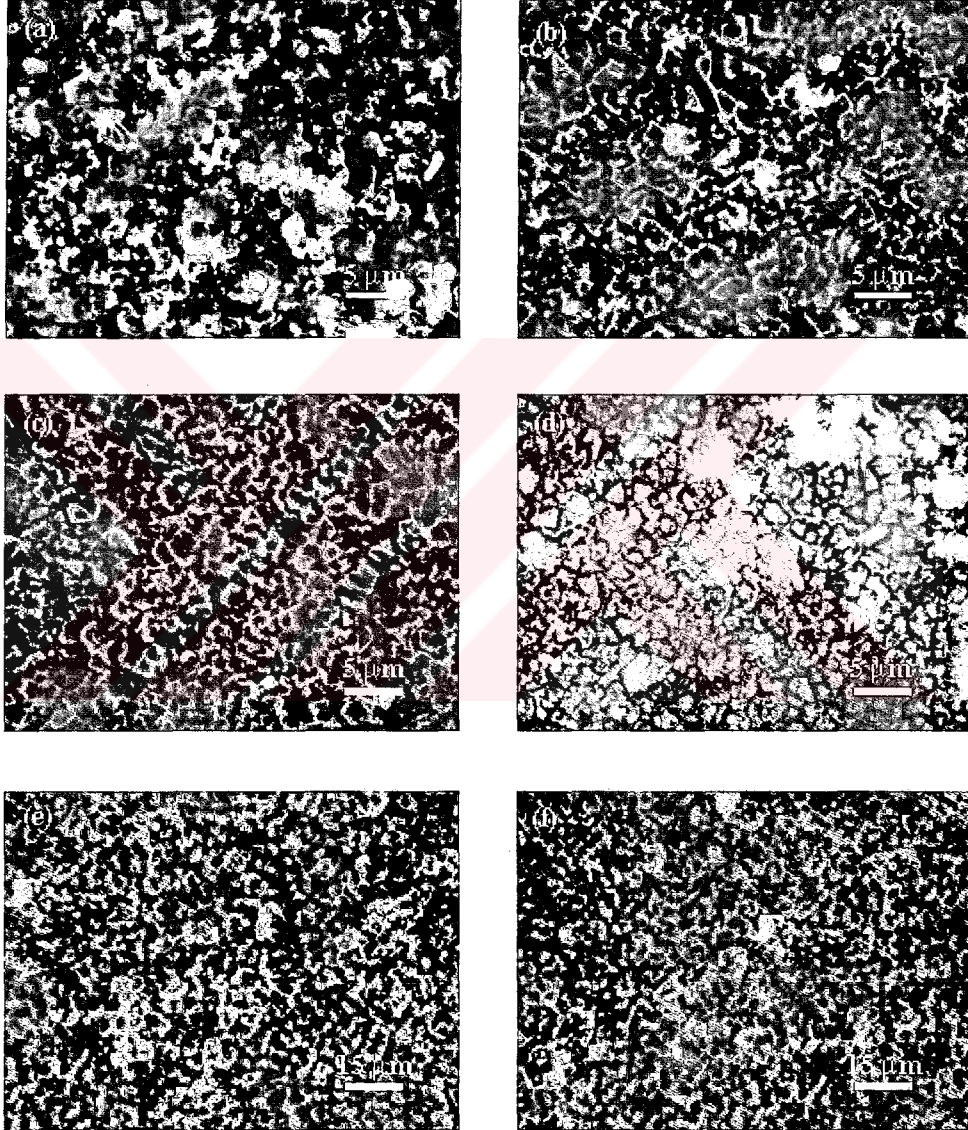
Farklı altlık sıcaklıklarında (300-550°C), sabit püskürtme hızında (5ml/dak) ve sabit püskürtme süresinde (30 dak.) elde edilen ZnS filmlerinin x-ışınları kırınım desenleri Şekil 36' da verilmektedir. Şekilde, düşük altlık sıcaklıklarında üretilen filmlerin (300-350°C) x-ışınları kırınım desenlerinde 11,22° lik 2θ açısında ZnCl₂ fazının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca 350°C' deki ZnCl₂ pik şiddetinin 300°C' dekinden düşük olması ve yüksek altlık sıcaklıklarında tamamen yok olması bu fazın sıcaklığa bağlı olduğunu gösterir. Şekil 36' da görüldüğü gibi, altlık sıcaklığını ayarlayarak filmlerin hem hekzagonal (α-faz) ve hem de kübik (β-faz) kristal yapıda büyümesini sağlamak mümkündür. Şekil 36(e)' de, 500°C altlık sıcaklığında üretilen ZnS filmlerin, diğer altlık sıcaklıklarında üretilen filmlere nazaran baskın fazın kübik faz olduğu görülmektedir. Ayrıca bu şekilde, 2θ = 35-40° de ZnO fazının oluşumunun filmlerin hava ortamında üretilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu ise, artan altlık sıcaklığı ile oksijenin filmlerin içerisine hızlı difüzyonu nedeniyledir ve bunun sonucu olarak ZnO fazından yansıma şiddetleri artmaktadır. Yukarıdaki sonuçlara bağlı olarak ZnS filmlerinin optimum altlık sıcaklığının 500°C' de en uygun değer olduğu kabul edildi.



Şekil 36. S:Zn molar oranı 0,9 olan farklı altlık sıcaklıklarında üretilen ZnS ince filmlerinin (Z_2), x-ışınları kırınım desenleri ((a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C, (f) 550°C).

3.3.1.2. Farklı Altlık Sıcaklıklarında Üretilen Z_2 Numunesinin Yüzey Morfolojisi

Farklı altlık sıcaklıklarında üretilen ZnS filmlerinin yüzey mikrografları, Şekil 37' de verilmektedir. Şekilde artan altlık sıcaklığına bağlı olarak filmlerin sıkı paket yapıda büyüme eğiliminde olduğu görülmektedir.



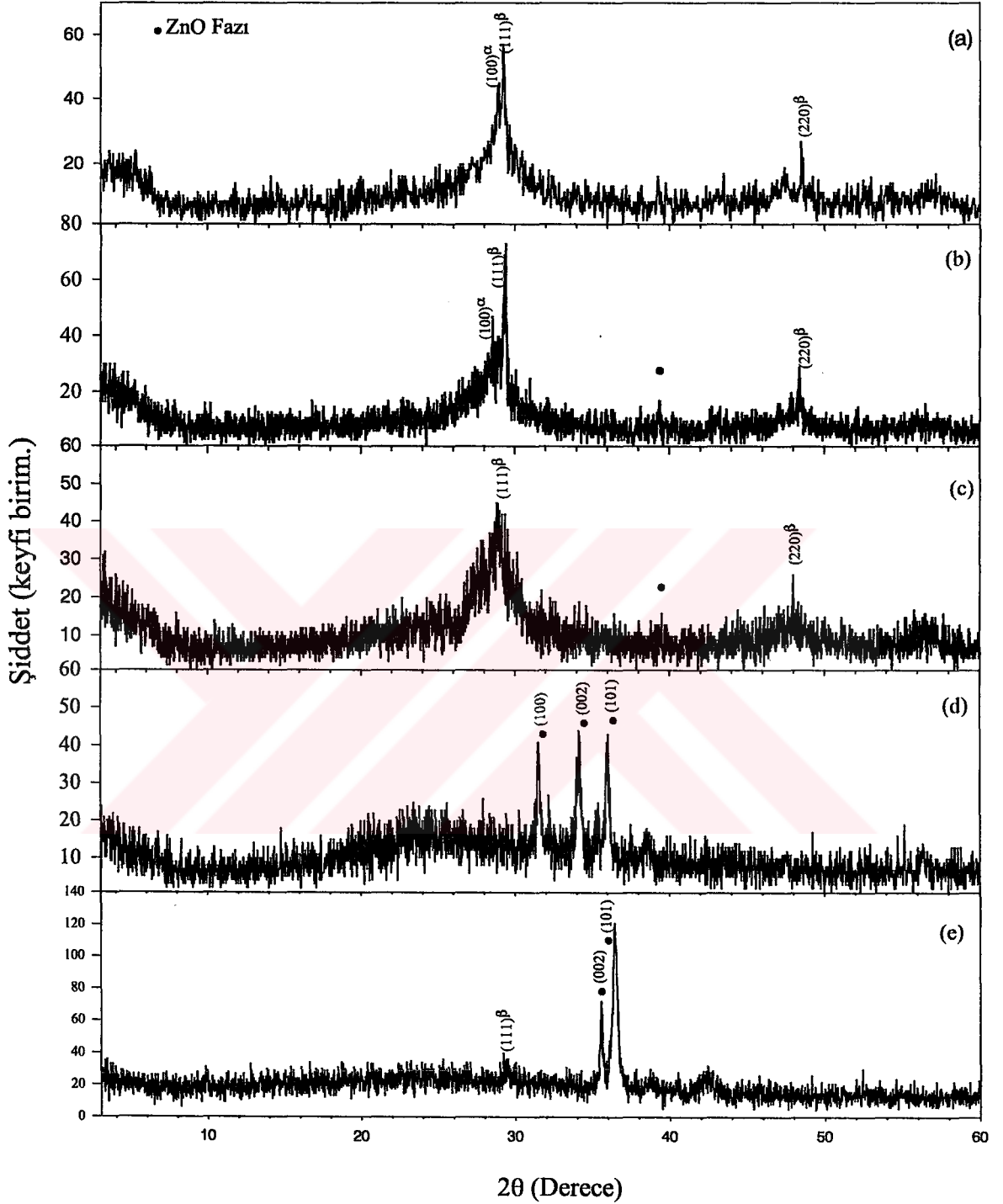
Şekil 37. S:Zn molar oranı 0,9 olan farklı altlık sıcaklıklarında üretilen ZnS ince filmlerinin (Z_2) yüzey mikrografları ((a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C, (f) 550°C)

3.3.1.3. Hava Ortamında Farklı Sıcaklıklarda Tavlanan Z_2 Numunesinin X-İşinleri Kırınım Desenleri

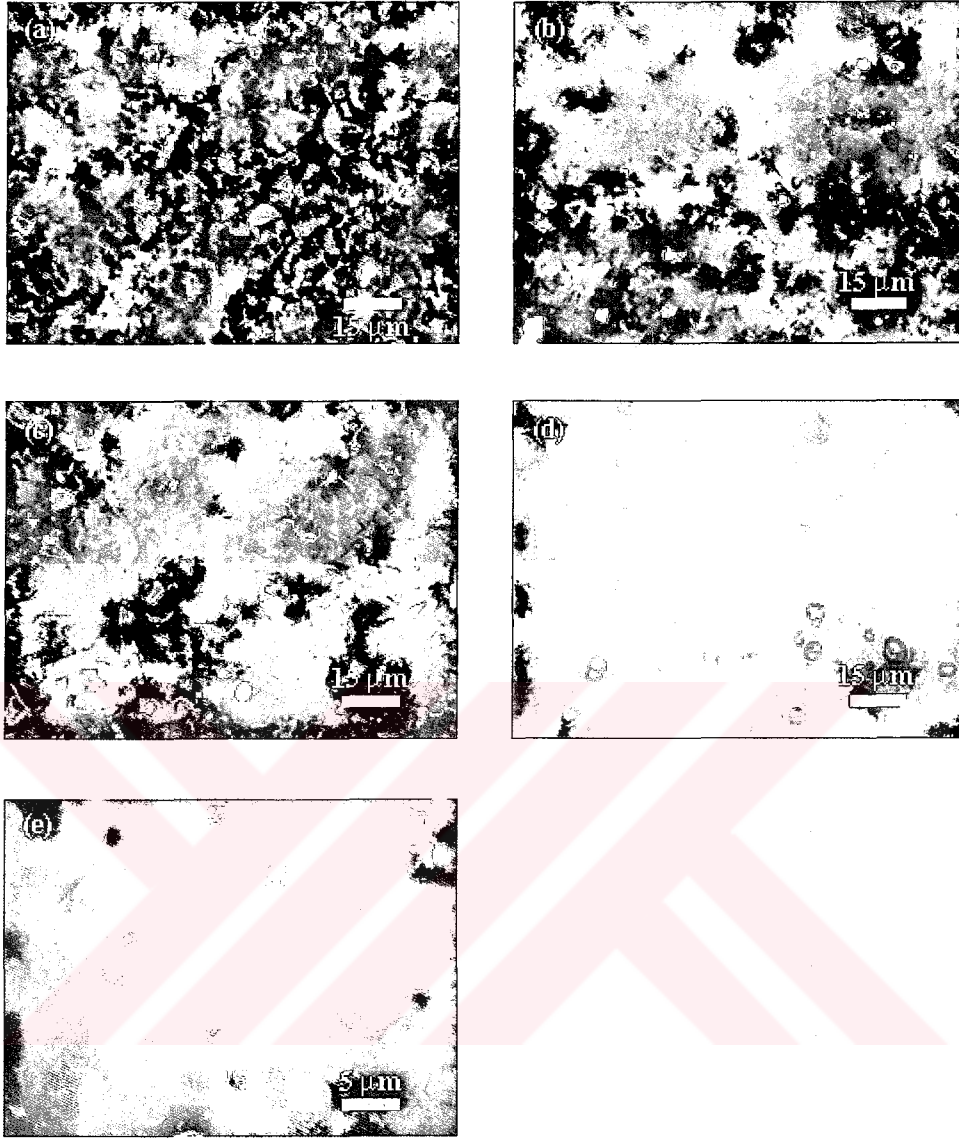
Şekil 38' de 500°C altlık sıcaklığında üretilen ve hava ortamında $300-500^{\circ}\text{C}$ sıcaklık değerleri arasında 5 dakika tavlanan ZnS filmlerinin, x-ışınları kırınım desenleri verilmektedir. Altlık sıcaklığı 450°C ' den başlayarak (Şekil 38d) ZnS filmlerinin tamamen yeni bir yapıya (hekzagonal ZnO) dönüştüğü görülmektedir. Şekil 38(d)' de ZnS' e ait ana piklerin birbiri içerisine geçerek, küçük yansıma şiddetlerine sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca hekzagonal ZnO fazının (100), (002) ve (101) düzlemlerinde altıga dik olarak büyüdüğü düşünülmektedir. Fakat Şekil 38(e)'de 500°C ' lik tavlama sıcaklığında ZnS' e ait ana piklerin ve ZnO fazına ait (100) pikinin kaybolduğu, (002) düzleminden yansıma şiddetinin azaldığı ve ayrıca (101) düzlemindeki yansıma şiddetinin arttığı görülmektedir. Yapılan çalışmalarda ZnO fazının yüksek optik geçirgenliğe sahip olması nedeniyle, bazı güneş pillerinde optik pencere katmanı olarak kullanılmaktadır. Yukarıdaki sonuçlara dayanarak, amaca göre ZnS filmlerini hava ortamında farklı tavlama sıcaklıklarına tabi tutarak, kısmen veya tamamen ZnO yapısına dönüştürmenin mümkün olduğu görülmektedir [40].

3.3.1.4. Farklı Sıcaklıklarda Tavllanmış Z_2 Numunesinin Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

500°C altlık sıcaklığında üretilen ve hava ortamında $300-500^{\circ}\text{C}$ sıcaklık değerleri arasında 5 dakika tavlanan ZnS filmlerinin yüzey mikrografları Şekil 39' da verilmektedir. Şekil 39' da sıcaklığa bağlı olarak filmlerin yüzeyinde yeni bir yapının oluşumu izlenmektedir. Şekil 38(d)' de görüldüğü gibi Şekil 39(d)' deki yüzey mikrograflarında filmlerin yeni hekzagonal ZnO fazına sahip olduğu düşünülmektedir. 500°C ' deki tavlama sıcaklığında ise ZnO hekzagonal yapının adacıklara bölündüğü ve bunun da x-ışınları kırınım desenlerinde (101) düzleminde baskın olarak büyüdüğü tespit edildi.



Şekil 38. Sabit altlık sıcaklığında (500°C) üretilen ZnS filmlerinin (Z₂) farklı altlık Sıcaklıklarında ve hava ortamında 5 dakikalık tavlama işlemi sonucunda çekilmiş x-ışınları kırınım desenleri ((a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 500°C).



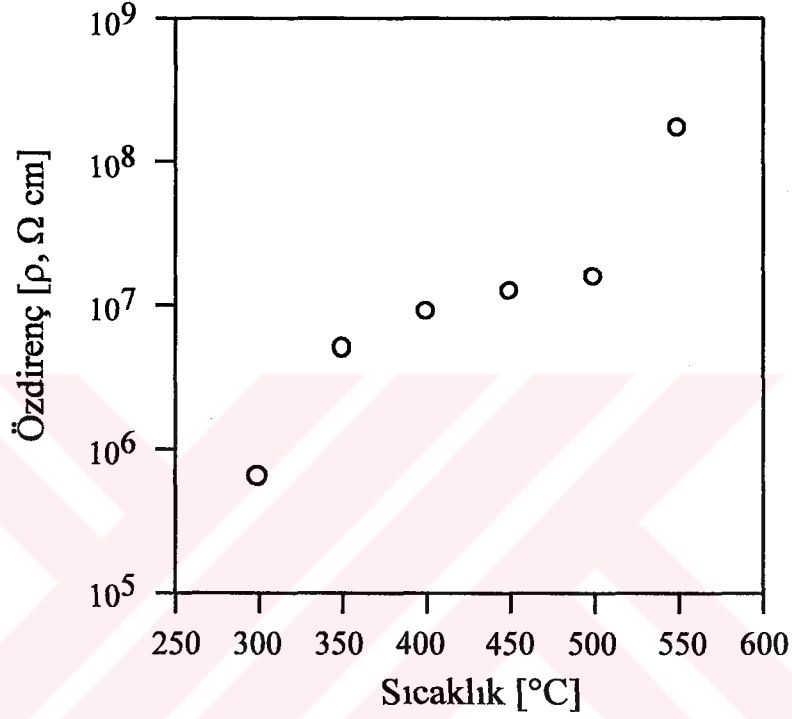
Şekil 39. Sabit altlık sıcaklığında (500°C) üretilen ZnS filmlerinin (Z_2) farklı altlık sıcaklıklarında ve hava ortamında 5 dakikalık tavlama işlemi sonucunda çekilmiş yüzey mikrografları ((a) 300°C , (b) 350°C , (c) 400°C , (d) 450°C , (e) 500°C).

3.3.2. Z_2 Numunesinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Farklı altlık sıcaklıklarında üretilen Z_2 filmlerinin taşıyıcı tipi sıcak uç yöntemi kullanılarak, n-tipi olarak tespit edildi.

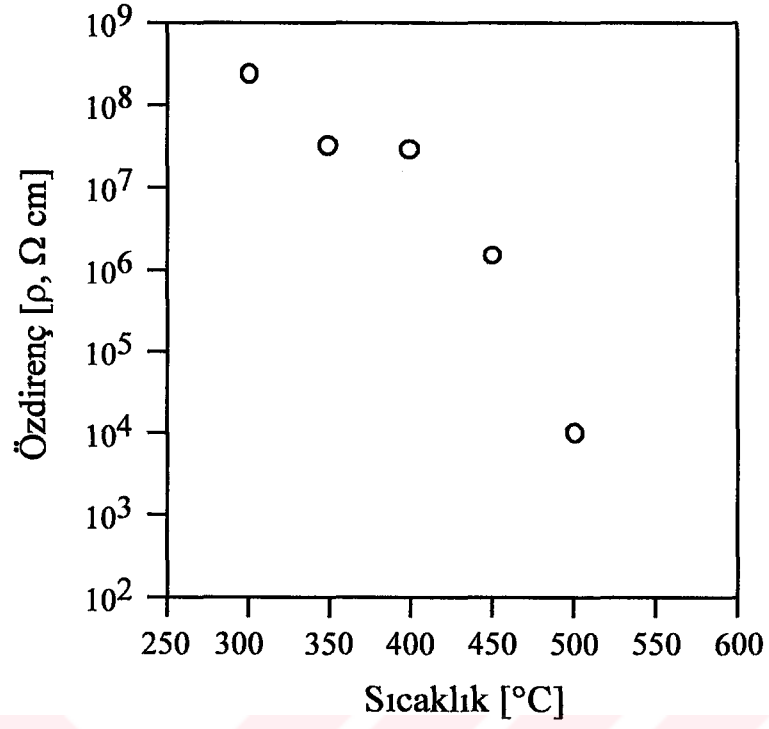
Bu filmlerin özdirenç değerlerinin üretim sıcaklığına bağlı değişimi Şekil 40' da verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, artan altlık sıcaklığına paralel olarak özdirenç

değerlerinde de artışlar görülmektedir. Sıcaklık artışıyla özdirençteki bu değişimler, yüksek sıcaklıklarda filmlerin büyüme hızının azalmasından kaynaklanmaktadır [41]. Bu düşünceye paralel olarak, altlık sıcaklığına bağlı olan özdirençteki bu değişimler altlık üzerine püskürtülen kimyasal çözeltinin, yüksek sıcaklıklarda daha hızlı ısıl parçalanması sonucu, yabancı fazların ($ZnCl_2$) oluşmamasındandır.



Şekil 40. S:Zn molar oranı 0,9 olan ZnS (Z_2) ince filmleri özdirenç değerlerinin altlık sıcaklıklarına bağlı değişimi.

Farklı sıcaklıklarda (300-500°C) hava ortamında tavlanan ZnS filmlerinin özdirenç değerleri Şekil 41' de verilmektedir. Şekilde tavlama sıcaklığının artışıyla filmlerin özdirençlerinde düşüşler görülmektedir. Özdirençlerdeki bu düşüşler, tavlama sonucu filmlerin yüzeyinde oluşan yeni bir Zn fazıyla açıklanabilir. Bu fazın oluşumuyla filmlerin özdirenç değerlerindeki düşüşe paralel olarak, ışığa duyarlılıkta artışlar tespit edildi. Ayrıca sıcak uç yöntemiyle 500°C' de tavlanan Z_2 filmlerinde oluşan ZnO fazının p-tipi olduğu tespit edildi.



Şekil 41. S:Zn molar oranı 0,9 olan ZnS filmleri (Z_2) özdirenç değerlerinin farklı tavlama sıcaklıklarına bağlı değişimi.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada püskürtme yöntemiyle üretilen ZnS filmlerinin S:Zn molar oranlarını ayarlayarak kontrollü bir şekilde, filmlerin kübik veya hekzagonal yapıda büyümesi sağlandı.

Optik fotoğraflarından, S:Zn molar oranı 0,9 olan ZnS ince filmlerin daha homojen ve büyük taneli yapıya sahip oldukları görüldü. Düşük S:Zn molar oranlarında filmlerin öz dirençlerinde belirli azalmalar görüldü. Bu azalmaların, Zn atomlarının kristal örgü arayerlerine yerleşerek küçük donör özeliği kazanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

300-500°C sıcaklık aralığında, hava ortamında üretilen ZnS filmlerinin yüzeyinde ZnO fazının oluştuğu, x-ışınları kırınım desenlerinden anlaşıldı. Bu fazın oluşumunun bir sonucu olarak, filmlerin ışığa duyarlılığında artış görüldü. Ayrıca ZnS filmlerini farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlarken kısmen veya tamamen ZnO hekzagonal yapıya dönüştürmenin mümkün olduğu görüldü. Bunlara ek olarak, farklı S:Zn oranlarında üretilen ZnS filmlerinin soğurma spektrumlarından hesaplanmış optik yasak band aralığının 2,88–3,50 eV aralığında değiştiği görüldü.

5. ÖNERİLER

ZnS filmlerinin kimyasal püskürtme yöntemiyle üretilmesinde iki başlıktan (nozzle) püskürtme yapılması elde edilecek filmlerin stokiometresindeki sapmaları önleyeceği düşünülmektedir.

Oda sıcaklığında yapılan soğurma spektrumu çalışmalarında, Zn ve S boşluklarından kaynaklanan kusurların etkisini daha iyi görebilmek için ZnS filmlerinin fotoluminesans, elektrolüminesans ve optik soğurma ölçümlerinin sıvı azot sıcaklığında incelenmesi yeni bir çalışma konusu olarak düşünülebilir.

Değişik S:Zn molar oranlarına bağlı olarak farklı kristal yapıda üretilen ZnS filmlerine çeşitli safsızlıkların etkisinin incelenmesi malzeme performansını ve karakteristiğini belirlemede yapılması gereken bir çalışma olarak düşünülmektedir.



6. KAYNAKLAR

1. Ueta, A., Shimosowa, T., Avramescu, A., Suemune, I., Machida, H., Shimoyoma, N., Growth Mechanism of Selectively Grown II-VI Semiconductor Photonic Dots for Short-wavelength Light Emitters, Journal of Crystal Growth 221 (2000) 425-430.
2. Keskin, H., Temel Kimya Dersleri, 2.Baskı, İTÜ Fen Fakültesi, İstanbul, 1967.
3. Ricolleau, C., Audinet, L., Gandairs, M., Gacain, T., Structural Transformations in II-VI Semiconductor Nonocrystals, The European Physical Journal D 9 (1999) 565-570.
4. Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, 6th Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1986.
5. Nair P.K., Nair, M.T.S., Chemically Deposited ZnS Thin Film Application as Substrate for Chemically Deposited PbS Thin Film, Semiconductor Science Technology, 7 (2) 1992 239-244.
6. Anderson, E.E., Katihal Fiziğine Giriş, (Türkçeye Çev. Dr. Selma Karaali), İzmir 1981.
7. Grahn, T., Introduction to Semiconductor Physics, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore, London 1999.
8. McKelvey, J.P., Solid State and Semiconductor Physics, A Harper & Row, New York and Tokyo 1966.
9. Wang, S., Fundamentals of Semiconductor Theory and Device Physics, Prentice – Hall International Inc., USA, 1989.
10. Rudden, M.N. and Wilson J., Elements of Solid State Physics, John Willey and Sons Ltd., New York 1979.
11. Onaran, K., Malzeme Bilimi, İTÜ Yayın No: 1448, İstanbul 1991.
12. Polyakov, A.M., Semiconductors Made Simple, Mir. Publishers, Moscow 1985.
13. Sze, S.M., Physics of Semiconductors Devices, 2th Edition, John Wiley and Sons Inc. Canada 1981.

14. Nag, B.R., *Electrontransport in Compound Semiconductors*, Springer Verlag Berlin, New York 1980.
15. Omar, M.A., *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, Philppiens 1975.
16. Mott, N.F. and Davis, E.A., *Electronic Processes in Noncrystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford 1987.
17. Oral, M., *Güneş Pilleri*, Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir 1979.
18. Seeger, K., *Semiconductor Physics*, London 1982.
19. Connell, G.A.N. and Lewis, A., Evidence for Sharp and Gradual Optical Absorption Edges in Amorphous Germanium Comment, *Phys Status Solidi B* 60 (1973) 291-298.
20. Couve, S., Gouskov, L., Szepessy, L., Resistivity and Optical Transmission of CuS Layers as a Function of Composition, *Thin Solid Films*, 15 (1973) 223-231.
21. Elidrissi, B., Addou, M., Regragui, M., Structure, Composition ana Optical Proporties of ZnS Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics* 68 (2001) 175-179.
22. Ashour, A., Afifi, H.H., Mahmoud, S.A., Effect of Some Spray Pyrolysis Parameters on Electirical and Optical Properties of ZnS Films, *Thin Solid Films*, 248 (1994) 253-256.
23. Hook, J.E., Hall H.E., *Katıhal Fiziği*, Türkçe Çeviri: Köksal F., Altunbaş F., Dinçer, M., Başaran E., *Literatür Yayınları No: 28*) İstanbul 1999.
24. Caferov, T., *Yarıiletken Fiziği I*, YTÜ. FE.DK-98.0365 İstanbul 1998.
25. Afifi, H.H., Mahmoud, S.A., Ashour, A., Structural Study of ZnS Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis, *Thin Solid Films*, 263 (1995) 248-251.
26. Durrani, S.M.A., Al-Shukri, A.M., Iob, A., Optical Constants of Zinc Sulfide Films Determined from Transmittance MeasUREMENTS, *Thin Solid Films*, 379 (2000) 199-202.

27. Yoon, K.H., Ahn, J.K., Optical Characteristics of Undoped and Mn Doped ZnS Films, Journal of Materials Science 36 (2001) 1373-1376.
28. Duchemin, S., Bougnot J., Kaka M., Crystallographic and Morphological Characterization of Sprayed CdZnS Thin Films, Thin Solid Films 136 (1986) 289-298.
29. Danaher, W.J., Lyons, L.E., Solar Energy Materials, 12 No:2 1985.
30. Siefert, W., Properties of SnO₂ Film Prepared by Corona Spray Pyrolysis and Discussion of the Spray Pyrolysis Process, Thin Solid Films, 120 (1984) 275-282.
31. Caferov, T., Katihal Elektronigi, YTÜ Vakfi, Sayı: YTÜVAK-FE-2000 – 002, İstanbul 2000.
32. Neumann, H., Kühn, G., Schumann, B., Adamantine Ternary Epitaxial Layers, Prog. Cryst. Growth. Charact., 3 (1981) 157-178.
33. Osofsky, M.S., Lubitz, P., Harford, M.Z., Singh, A.K., Quadri, S.B., Preparation, Structure and Magnetic Field Studies of High Tc Superconductors, Apply. Phys. Lett., 53 (1998) 1663-1699.
34. Stoessel, C.H., Bunshah, R.F. Prakash, S., Fetterman, H.R., Thin Film Processing of High-Tc Superconductors, J. Superconductivity, 6 (1993) 1-15.
35. Dzhafarov, T.D., Sadıgov M.S., Mursakular, N.N., Production and Properties of CuInSe₂ – GaAs Heterjunction, Preprint Institute of Phys., Academic of Science Azerbaijan, 278 (1988) 1-14.
36. Hörig, W., Neumann, H., Höbler, H.J., Kühn, G., Temperature Dependence of Absorption Edge in CuInSe₂, Phys. Stat. Sol. B., 80 (1977) 21-24.
37. Adurodiji, F.O., Carter, M.J., Hill, R., Synthesis and Characterization of CuInSe₂, Thin Films from Cu, In and Se Stacked Layers Using a Closed Graphite Box, Sol. Eng. Mat. Sol. Cells., 40 (1996) 359-369.
38. Gloede, W., Lippmann H., Mutze S., Recrystallization of Cadmium Selenide Films, Phys. Stat. Sol. 6 (1971) 69-71.
39. Maruyama, T. and Kawaguchi, T., ZnS Thin Films Prepared by Thermal Decomposition of Coordination Compound, Thin Solid Films, 188 (2) 1990 323-327.

40. Miyake, A., Kominami, H., Tatsuoka, H., Kuwabara, H., Luminescent Properties of ZnO Thin Films Grown Epitaxially on Si Substrate, *Journal of Crystal Growth* 214/215 (2000) 294-298.
41. Danaher, W.J., Lyons L.E., Morris G.C., Some Properties of Thin Films of Chemically Deposited Cadmium Sulfide, *Solar Energy Materials*, 12 (1985) 137-148.



ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında Trabzon' da doğdu. İlk ve orta öğretimini Akçaabat' ta tamamladı. 1986-1990 yılları arasında KTÜ Jeoloji Mühendisliği Lisans Programını tamamladı. Askerlik görevini 1991-1992 yılları arasında Yedek Subay olarak yaptı. 1995 yılında başladığı Marmara Üniversitesi Fizik Öğretmenliği Lisans Programını, üç yılda, derece ile bitirdi. 1998-1999 yılları arasında Milli Eğitim Bakanlığındaki Öğretmenlik görevinden sonra 1999 yılında KTÜ Gümüşhane Mühendislik Fakültesine Öğretim görevlisi olarak atandı. 2000-2001 eğitim öğretim yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen Gümüşhane Mühendislik Fakültesindeki görevini sürdürmekte olan Kemal ÖZTÜRK evli olup İngilizce bilmektedir.

