

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

DÜŞÜK ALTLIK SICAKLIKLARINDA ÜRETİLEN CdTe İNCE FİMLERE
CdCl₂'ün ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Salih YILMAZ

TEMMUZ 2007
TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**DÜŞÜK ALTLIK SICAKLIKLARINDA ÜRETİLEN CdTe İNCE FİLMLERE
CdCl₂'ün ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Salih YILMAZ

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Fizik)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15.06.2007
Tezin Savunma Tarihi : 06.07.2007**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Emin BACAĞSIZ
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Tefik KÜÇÜKÖMEROĞLU**

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon 2007

ÖNSÖZ

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

Bu çalışmada, cam altlıklar üzerinde ısıl buharlaştırma yöntemiyle düşük altlık sıcaklıklarında üretilen CdTe ince filmlere, tavlama ve CdCl₂/tavlama işlemlerinin etkileri araştırıldı. Deneysel çalışmalar Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda yapıldı.

Yüksek Lisans tez çalışmalarımnda deneysel ve teorik bilgi yönünden yararlandığım, Yüksek Lisans öğrenciliğimin her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Emin BACAKSIZ'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca ilgilerini ve desteklerini esirgemeyen K.T.Ü. Fizik Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali İhsan KOBYA başta olmak üzere, Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ'a ve Prof. Dr. Ekrem YANMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca tezimin hazırlanması esnasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. İsmail POLAT ve Arş. Gör. Mehmet BAŞOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, maddi ve manevi destekleriyle sürekli olarak yanımda olan aileme en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Salih YILMAZ
Trabzon 2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	IX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi.....	3
1.2.1. Verici ve Alıcı Safsızlıklar	6
1.2.2. Taşıyıcıların Sıcaklıkla Uyarılması.....	8
1.2.3. Özden (Katkısız) Davranış	12
1.2.4. Katkılı Davranış	13
1.2.5. Elektriksel İletkenlik	16
1.3. II-VI Bileşiklerinin Doğal Yapısı	17
1.3.1. Giriş.....	17
1.3.2. II-VI Bileşiklerinin Kristal Yapıları.....	18
1.3.2.1. Örgü konumları.....	18
1.3.2.2. Kristal Yapılar.....	19
1.3.3. II-VI Bileşiklerinin Optik Özellikleri.....	21
1.4. İnce Film Büyüme Süreci	22
1.5. İnce Film Büyütme Modelleri.....	23
1.6. Literatür Araştırması	26
1.7. İnce Film Elde Etme Yöntemleri	27
1.7.1. Kimyasal Püskürtme Yöntemi	27
1.7.2. Kapalı Hacimde Çökeltme (Close-Space Sublimation) Yöntemi.....	28
1.7.3. Kimyasal Buharda Çökeltme Yöntemi.....	29
1.7.4. Fiziksel Buharda Çökeltme Yöntemi	30

2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	31
2.1.	Giriş.....	31
2.2.	CdTe İnce Filmlerinin Elde Edilmesi.....	31
2.3.	CdCl ₂ Çözeltisinin CdTe İnce Filmi Üzerine Çökertilmesi	33
2.4.	CdTe ve CdTe/CdCl ₂ İnce Filmlerinin Tavlanması.....	33
2.5.	X-Işını Kırınım Analizi	33
2.6.	Elektriksel Özdirenç Ölçümleri	35
2.7.	Optik Özelliklerinin Ölçülmesi.....	36
2.8.	Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri.....	37
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	38
3.1.	X-Işını Kırınım Desenleri	38
3.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri.....	43
3.3.	Optik Özelliklerin İncelenmesi	46
3.4.	Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi	48
4.	SONUÇLAR	50
5.	ÖNERİLER.....	52
6.	KAYNAKLAR	53
	ÖZGEÇMİŞ.....	56

ÖZET

Bu çalışmada, ısı buharlaştırma yöntemi ile CdTe ince filmler cam altlıklar üzerinde elde edildi. $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ altlık sıcaklıklarında üretilen CdTe ince filmlere iki farklı durumda ısı işlem uygulandı: (i) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlama ve (ii) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de CdCl_2 /tavlama. Bu filmlerin yapısal, yüzeysel, optik ve elektriksel özellikleri XRD, SEM, soğurma ve özdirenç ölçümleri kullanılarak yapıldı. $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ altlık sıcaklıklarında üretilen CdTe ince filmler (111) yansıma düzlemleri doğrultusunda kübik yapıda büyüdü. Bu filmlerin karakteristik (111) pik şiddetleri yukarıda bahsedilen işlemlerden sonra arttı. Filmlerin yüzey fotoğrafları taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak elde edildi. CdTe filmlerinin tane büyüklüğü tavlama ile değişmemesine karşın, CdCl_2 çökeltmiş CdTe filmlerinin tane büyüklüğü ise tavlama işlemiyle arttığı görüldü. CdTe filmlerinin yasak enerji aralığı tavlama ile değişmezken, CdCl_2 /tavlama işlemiyle CdTe filmlerinin yasak enerji aralığının ise azaldığı gözlemlendi. CdTe ince filmlerinin özdirenç değerleri dört nokta yöntemi kullanılarak ölçüldü. $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ altlık sıcaklığında üretilen filmin özdirenç değeri $1,4 \times 10^5 \Omega \times \text{cm}$ iken, bu değer tavlama ile $5 \times 10^7 \Omega \times \text{cm}$ 'ye yükseldi. Fakat, CdCl_2 /tavlama işlemi sonrası ise özdirenç değeri $5 \times 10^6 \Omega \times \text{cm}$ olarak bulundu. Benzer sonuçlar $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ altlık sıcaklığında üretilen filmlerde de gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: CdTe, CdCl_2 , X-Işını Kırınımı, Yüzeysel Özellikler, Optik Özellikler, Elektriksel Özellikler, Tavlama

SUMMARY

Effects of CdCl₂ Treatment on Properties of CdTe Thin Films Grown at Low Substrate Temperatures

In this study, the CdTe thin films were deposited onto glass substrates with thermal evaporation technique. The CdTe films, which were produced at -73 °C and 27 °C substrate temperatures, were heat treated at two different conditions: (i) annealed at 400 °C and (ii) CdCl₂/annealed at 400 °C. The structural, morphological, electrical and optical properties of these films were investigated using XRD, SEM, absorption and resistivity measurements. CdTe thin films produced at -73 °C and 27 °C substrate temperatures grew in the cubic form with a characteristic peak (111). It was seen that the intensities of the characteristic diffraction peak of these films increased after the above mentioned treatments. The surface morphology of films was obtained by using SEM. Although the grain size of the CdTe films did not change with annealing, it was seen that the grain size of CdCl₂ deposited CdTe films was increased with annealing. Although the energy band gap of the CdTe film did not vary with annealing, it was observed that the band gap energy of the CdCl₂/annealed CdTe films was decreased. The resistivity values of CdTe thin films were measured by using four point method. The resistivity value of the film obtained at -73 °C substrate temperature was $1,4 \times 10^5 \Omega \times cm$ and this value rised to $5 \times 10^7 \Omega \times cm$ upon annealing. However it was found that the resistivity was increased to $5 \times 10^6 \Omega \times cm$ after CdCl₂/annealing treatment. Similar results were also observed for CdTe films produced at 27 °C substrate temperature.

Key Words: CdTe, CdCl₂, X-Ray Diffraction, Morphological Properties, Optical Properties, Electrical Properties, Annealing.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Değerlik bandının tepesine ve iletim bandının dibine yakın elektronlar için dağılım bağıntıları	4
Şekil 1.2. Değerlik bandındaki delikler için dağılım bağıntısı	4
Şekil 1.3. Verici ve alıcı safsızlık enerji düzeylerinin ilave edilmesiyle elde edilen yeni elektron enerji durumları	8
Şekil 1.4. Bir yarıiletken için durumların yoğunluğu $g(\epsilon)$ ve Fermi fonksiyonu $f(\epsilon)$	9
Şekil 1.5. Tetrahedral örgü konumları	19
Şekil 1.6. Wurtzite yapısı	20
Şekil 1.7. Çinko-blend yapısı.....	21
Şekil 1.8. Doğrudan ve dolaylı geçiş	22
Şekil 1.9. İnce film büyüme süreci	23
Şekil 1.10. Katman-Katman büyüme modeli	24
Şekil 1.11. Adacık-Adacık büyüme modeli	24
Şekil 1.12. Stranski-Krastanov büyüme modeli	25
Şekil 1.13. Kimyasal püskürtme yönteminin şematik gösterimi	28
Şekil 1.14. Kapalı hacimde buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi	29
Şekil 1.15. Vakumda buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi	30
Şekil 2.1. Kapalı hacimde buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi	32
Şekil 2.2. Varian NRC 840 Vakum Sistemi	32
Şekil 2.3. Rigaku D/Max-IIIC marka X-ışını difraktometresi.....	34
Şekil 2.4. Özdirenç ölçümü için kullanılan devrenin şematik gösterimi	35
Şekil 2.5. JOEL JSM-6400 Model Taramalı Elektron Mikroskobu	37
Şekil 3.1. -73 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleri	40
Şekil 3.2. 27 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleri	42
Şekil 3.3. -73 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin yüzey fotoğrafları.....	44
Şekil 3.4. 27 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin yüzey fotoğrafları	45
Şekil 3.5. -73 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi	46

Şekil 3.6. 27 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi.....47

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. -73 °C ve 27 °C altlık sıcaklıklarında üretilen CdTe filmlerinin örgü parametresi ve kristalcik büyüklükleri.....	39
Tablo 3.2. -73 °C ve 27 °C altlık sıcaklıklarında üretilen CdTe ince filmlerin öz direnç değerleri	48

SEMBOLLER DİZİNİ

B	: Manyetik alan
D	: Ortalama kristalcik büyüklüğü
E	: Elektrik alan
E_A	: Alıcı enerji düzeyi
E_D	: Verici enerji düzeyi
E_g	: Bant aralığı enerjisi
$f(\epsilon)$: Fermi fonksiyonu
$g(\epsilon)$: Durum yoğunluğu fonksiyonu
h	: Plank sabiti
j	: Akım yoğunluğu
k	: Dalga vektörü
k_B	: Boltzman sabiti
k_e	: Elektron dalga vektörü
k_h	: Delik dalga vektörü
m_e	: Elektron etkin kütlesi
m_h	: Deliğin etkin kütlesi
n	: Elektron konsantrasyonu
N_A	: Birim hacim başına alıcı konsantrasyonu
N_C	: İletim bandındaki birim hacim başına durumların etkin sayısı
N_D	: Birim hacim başına verici konsantrasyonu
n_i	: Özden elektron konsantrasyonu
N_V	: Değerlik bandındaki birim hacim başına durumların etkin sayısı
p	: Delik konsantrasyonu
p_i	: Özden delik konsantrasyonu
T	: Geçirgenlik katsayısı
T_a	: Film altlık sıcaklığı
T_k	: Kaynak sıcaklığı
v_e	: Elektronun hızı
v_h	: Deliğin hızı
σ	: Elektriksel iletkenlik
ϵ	: Kristalin dielektrik katsayısı

α	: Soğurma katsayısı
τ	: Taşıyıcı ömrü
$\epsilon(k)$: Enerji dağılımı
$\mu(T)$: Kimyasal potansiyel
ϵ_0	: Boşluğun dielektrik katsayısı
μ_e	: Elektron hareketliliği
τ_e	: Elektron sürüklenme zamanı
ϵ_e	: Elektronun enerjisi
ϵ_F	: Fermi enerji düzeyi
ϵ_h	: Deliğin enerjisi
τ_h	: Deliğin sürüklenme zamanı
μ_h	: Delik hareketliliği
β	: Yarı maksimumdaki tam genişlik
ρ	: Özdirenç
θ	: Bragg açısı
γ_A	: Altlık serbest yüzey enerjisi
γ_F	: Film serbest yüzey enerjisi
γ_I	: Film serbest ara yüzey enerjisi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Yarıiletkenlerin tarihi, Fransız fizikçisi E. Becquerel ve İngiliz kimyacı Faraday'a kadar dayanır. 1839 yılında E. Becquerel, aynı elektrolitik çözelti içerisinde daldırılmış olan iki elektrottan birinin üzerine foton düşürüldüğünde bu iki elektrot arasında bir potansiyel farkı meydana geldiğini gözledi. Bu foto-voltaik olay, güneş pilleri ile ilgili kapsamlı çalışmaların temelini oluşturdu. Foto-voltaik olay, ışık, bir yarıiletken tarafından soğurulduğu zaman meydana gelir. Yarıiletken üzerine düşen fotonlar, enerjilerini yarıiletkenin değerlik bandındaki elektronlara transfer eder. Böylece yarıiletkenin değerlik bandındaki elektronlar, kazandıkları enerji ile iletkenlik bandına geçerek elektron-delik çifti oluştururlar. Bu süreçte yalnızca yarıiletkenin bant aralığı enerjisinden fazla enerjiye sahip olan fotonlar etkilidir. Özden (intrinsic) yarıiletkenlerde fotonlar ile uyarılmış elektronlar değerlik bandındaki delikler ile yenidenbirleşim (recombination) yaparlar. Bu yeniden birleşim sonucunda kayıp olan enerji, ışın (foton) veya ısı (fonon) şeklindedir ve kullanılabilir bir elektriksel enerjiye dönüştürülemez. Foto-uyarılmış taşıyıcıların enerjisi, ancak kullanılabilir enerjiye güneş pili (p-n eklem) vasıtasıyla dönüştürülebilir. Güneş pili, aynı veya farklı kimyasal malzemelerden oluşan, fakat farklı iletkenlik türüne (p ve n-tipi) sahip yarıiletken kontaklardan oluşur. Güneş pili, foto-üretilmiş akımların toplandığı ön ve geri kontak ve foto-üretilmiş taşıyıcıları kontaklara transfer eden bir iç elektrik alanda oluşur (Oral, 1979).

Dünyamızdaki petrol rezervlerinin 2020-2060 yılları arasında tükeneceği tahmin edilmektedir. Bu yüzden bilim adamları rüzgar enerjisi, nükleer enerji, elektrik enerjisi, güneş enerjisi ve güneş pilleri gibi alternatif enerji kaynakları üzerinde araştırmalar yapmaya yöneldiler. Bu enerji kaynakları arasında güneş pili önemli bir yere sahiptir. Araştırmacılar günümüzde CdS/CdTe, CdS/InP, CdS/CuIn(Ga)Se₂ ve CdS/Cu₂S gibi değişik güneş pilleri üzerinde çalışmalar yapmaktadır (Purica vd., 2006; Liu vd., 2003; Ward vd., 2002; Wu vd., 2002; Basol, 1993).

İdeal güneş pilinde optimum performansı elde etmek için, soğurma katmanı olarak kullanılan yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığının 1,4 eV olması gerekir. Çünkü, bu

yasak enerji aralığına sahip yarıiletken malzemeler minimum kayıpla güneş ışınlarını maksimum olarak soğurabilmektedir. Araştırmacılar 1970'li yılların başından beri n-CdS/p-CdTe güneş pilleri üzerinde çalışmalarını sürdürmektedirler. Cam/SnO₂ altlıklar üzerinde CdS/CdTe ince film güneş pili ilk kez Adirovich ve arkadaşları (Adirovich vd., 1969) tarafından yapıldı. Günümüzde CdS/CdTe ince film güneş pillerinde teorik verim değeri yaklaşık olarak % 30 olmasına karşın (Chu vd., 1992), deneysel çalışmalarda ise yöntemle bağlı olarak maksimum verim % 16,5 olarak elde edilmiştir (Wu vd., 2002).

CdS/CdTe ince film güneş pillerinin düşük verimli olarak elde edilmesinin başlıca nedenleri, soğurma katmanı CdTe ve optik pencere katmanı CdS'ün üretilmesi esnasında oluşan doğal kusurlar (boşluklar ve arayer atomları) ve bu kusurların oluşturduğu komplekslerin sebep olduğu elektriksel ve optiksel kayıplardır. Bu kayıplar filmlerin hazırlanma yöntemine, katkı ve ısıl işlemlere göre değişmektedir. Elektriksel kayıplara bağlı özellikler olan seri dirençler, yük taşıyıcıların yaşam süreleri, tane sınırı arasında oluşan kusurların yoğunluğu ve tane sınırlarının potansiyel engel yüksekliği sayılabilir. Eğer fotonlar cam/SnO₂/CdS katmanını geçip p-n eklemine ulaşarak yeterince elektron-delik çifti oluşturamıyorsa, bu bir optiksel kayıp olarak adlandırılır. Maliyeti düşük ve iyi omik kontak özelliği gösterdikleri için tercih edilen cam/SnO₂ altlıklar, gelen fotonların büyük bir kısmını yansıtıyorsa, yani gelen fotonları geçirmeyerek soğurma katmanına (CdTe) geçmesini engelliyorsa önemli bir optiksel kayıba neden olmaktadır.

Araştırmacılar, yüksek verimli CdS/CdTe güneş pilleri elde etmek için üretim esnasında oluşan elektriksel ve optiksel kayıpları azaltma yöntemleri üzerinde çalışmalarını sürdürmektedir. CdS/CdTe yapılar üzerine, buharlaştırma veya kimyasal yöntem ile CdCl₂ tuzu çökeltilip 400-430 °C'de hava ortamında 10-15 dakika tavlarken elektriksel kayıpları kısmen önlemektedirler.

Bu çalışmada, vakumda buharlaştırma yöntemiyle -73 °C ve 27 °C altlık sıcaklıklarında CdTe ince filmleri elde edildi. Üretilen filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri üzerine, 400 °C'de, tavlama ve CdCl₂/tavlama işlemlerinin etkilerinin incelenmesi amaçlandı.

1.2. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi

Silisyum ve germanyum gibi önemli yarıiletken malzemeler, elmas yapıda kovalent bağlı kristaller oluştururlar. GaAs ve InSb gibi yarıiletken bileşikler ise çinko sülfüre benzer yapı oluştururlar. Mutlak sıfır sıcaklığında en yüksek işgal edilmiş enerji bandı tümüyle doludur. Bu bant, kovalent bağlanmadan sorumlu elektronları içerdiği için, değerlik bandı olarak bilinir. En düşük işgal edilmemiş enerji bandı iletkenlik bandı olarak bilinir ve değerlik bandından tipik olarak 1 eV (yarıiletkenler için; $0 < E_g < 4$ eV) mertebesindeki bir aralık ile ayrılır. Yarıiletken davranış, $\epsilon(k)$ enerji dağılım bağıntıları Şekil 1.1'de gösterildiği gibi olmak üzere, değerlik bandının tepesine ve iletkenlik bandının dibine yakın durumlardaki elektronların hareketi ile açıklanır.

Enerjinin bir maksimumuna veya minimumuna yakın durumlar ile ilgilenildiği için dağılım eğrisi $\epsilon(k)$ iyi bir yaklaşıklıkla parabolik olarak alınabilir ve iletkenlik bandı için;

$$\epsilon = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (1)$$

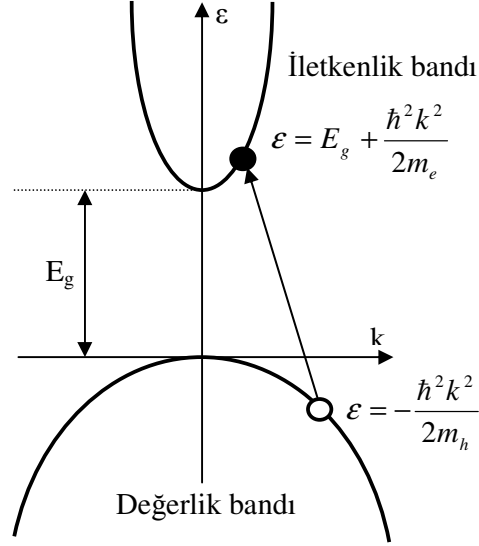
değerlik bandı için;

$$\epsilon = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} \quad (2)$$

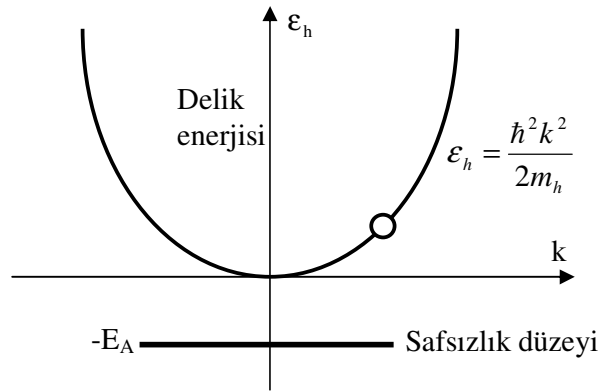
yazılabilir.

Burada, değerlik bandının tepesi potansiyel enerjinin sıfırı olmak üzere, E_g bant aralığı enerjisidir. İletkenlik bandının dibine yakın elektronlar, bu nedenle, pozitif m_e kütleli serbest parçacıklar gibi davranırlar. Bununla birlikte değerlik bandında daha aşağı durumlardaki elektronların pozitif etkin kütlelere sahip olmalarına karşın, değerlik bandının tepesine yakın durumda olanlar, negatif bir $-m_h$ kütlelerine sahip gözükürler. Yaklaşık dolu bir değerlik bandının davranışı, doldurulmuş durumları tamamen ihmal ederek ve her bir boş durumun pozitif yüklü $|e|$, pozitif kütleli m_h ve $\hbar^2 k^2 / 2m_h$ enerjili

bir parçacıkla işgal edilmiş olduğu göz önüne alınarak hesaplanabilir (Şekil 1.2). Bu hayali parçacıklara delikler (hole) denir.



Şekil 1.1. Değerlik bandının tepesine ve iletim bandının dibine yakın elektronlar için dağılım bağıntıları



Şekil 1.2. Değerlik bandındaki delikler için dağılım bağıntısı

Bir dış elektrik ve manyetik alanda bu delikler sanki pozitif e yüklü imiş gibi davranırlar. Bunun nedeni aşağıda 5 madde olarak verilmiştir:

$$\text{a) } \vec{k}_h = -\vec{k}_e \quad (3)$$

Dolu bir bantta elektronların toplam dalga vektörü sıfırdır: $\sum \vec{k} = 0$. Bu özellik Brillouin bölgesinin geometrik simetrisinden kaynaklanır: Her örgü yapısı herhangi bir örgü noktası etrafında tersinme simetrisine sahiptir; buna göre, o örgünün Brillouin bölgesinin de tersinme simetrisi vardır. Bant tümüyle doluyorsa, dolu her \vec{k} ve $-\vec{k}$ yörünge çiftleri toplamı sıfır olur.

$$\text{b) } \varepsilon_h(\vec{k}_h) = -\varepsilon_e(\vec{k}_e) \quad (4)$$

Valans bandının enerjisinin sıfır olduğu yer olarak bandın en üst noktası seçilirse, eksik elektron bandın ne kadar aşağısında yer alıyorsa, sistemin enerjisi o kadar yüksek demektir. Deliğin enerjisi eksik elektron enerjisinin ters işaretlisi olur, çünkü aşağılardaki yörüngeden bir elektronu atmak yukarılardaki bir yörüngeden elektron atmaktan daha çok iş gerektirir. O halde, bant simetrik ise, $\varepsilon_e(\vec{k}_e) = \varepsilon_e(-\vec{k}_e) = -\varepsilon_h(-\vec{k}_e) = -\varepsilon_h(\vec{k}_h)$ olur.

$$\text{c) } \vec{v}_h = \vec{v}_e \quad (5)$$

Deliğin hızı, elektronun hızına eşittir.

$$\text{d) } m_h = -m_e \quad (6)$$

$m_e = \hbar^2 / (d^2 \varepsilon / dk^2)$ etkin kütle, $d^2 \varepsilon / dk^2$ eğrilik yarıçapıyla ters orantılı olduğu ve bu eğrilik yarıçapının, delik bandı ile değerlik bandındaki bir elektron için ters işaretli olduğu bilinmektedir. Değerlik bandının en üstünde m_e negatif olduğundan m_h pozitif olur.

$$e) \quad \hbar \frac{d\vec{k}_h}{dt} = e(\vec{E} + \vec{v}_h \times \vec{B}) \quad (7)$$

Delğin hareket denklemi pozitif e yüklü bir parçacığın hareket denklemidir.

Yarıiletkende toplam akım, iletkenlik bandındaki elektronlardan ve değerlik bandındaki deliklerden ileri gelen katkıların toplamı olarak yazılabildiğinden dolayı yarıiletkendeki elektron ve deliklere yük taşıyıcıları denir.

1.2.1.Verici ve Alıcı Safsızlıklar

Periyodik tablonun V. grubundaki bir elementin (fosfor, arsenik vb) atomları, silisyum veya germanyum eriyiğine ilave edilirlerse ve bu çözelti yavaş bir şekilde soğutulursa kristalleşmiş biçimde katılanmış bir katı çözelti elde edilir. Safsızlığın, bir “araya yerleşme” (interstitial) türünden çok “yer değiştirmeli” (substitutional) türde yerleşmesi önemlidir. Çünkü kristal yapının istediği dört kovalent bağ kurulduktan sonra, iletkenlik bandındaki durumlardan birine girebilen terk edilmiş fazladan bir değerlik elektronu vardır.

Elektronun kaçıp uzaklaşması, geride net pozitif yüklü bir safsızlık atomu bırakır. Sınırlı ayrılıklarda bu pozitif yük, bu fazlalık elektron üzerine çekici bir kuvvet uygular ve elektron için bağlı bir durumun oluşmasına yol açar. “Yüklü safsızlık+elektron” sistemi “proton+elektron” sistemine benzerdir ve bu nedenle bu bağlanmanın dayanıklılığını, elektronun bir vakumdan çok bir kristal boyunca hareket ettiği gerçeği dikkate alınmak suretiyle hidrojen atomunun enerji düzeyleri için standart sonucu uyarlayarak tahmin edilebilir. Böylece, elektronun kütesini m_e alır ve kristalin bir ϵ dielektrik sabitine sahip olduğu kabul edilirse

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2 n^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \quad (8)$$

elde edilir. Bağlı durum dalga fonksiyonlarının uzaysal uzantısını tahmin etmek için bunlara karşılık gelen Bohr teorisi ile verilen

$$r_n = \frac{\epsilon n^2 \hbar^2}{m_e e^2} 4\pi\epsilon_0 \quad (9)$$

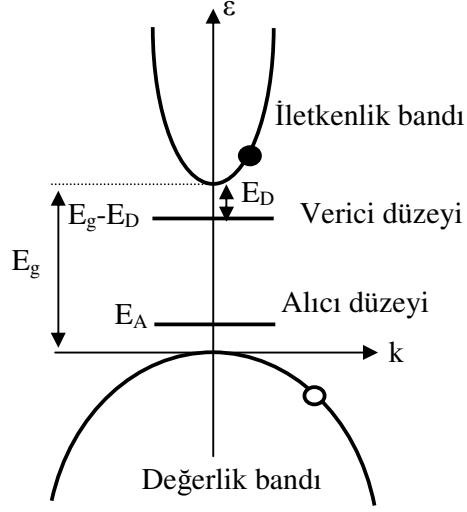
yarıçap ifadesi kullanılır.

Küçük etkin kütle ve büyük dielektrik sabitinin birlikte dikkate alınması, artık elektronun, safsızlığa çok zayıf bağlandığı ve bu bağlı durum için çok genişletilmiş bir dalga fonksiyonunun olduğu sonucunu verir. Bu artık elektronun bağlanma enerjisi için yapılan tahminin, $k_B T$ 'nin oda sıcaklığındaki (0,026 eV) değerinden daha küçük olduğu anda safsızlık atomlarının çoğu oda sıcaklığında iyonlaşır ve kristal içinde serbestçe hareket edebilen elektronlar oluşur.

Denklem (8), bağlı durumların sonsuz bir serisini verir, ancak bu sadece sonsuz bir kristaldeki tek bir safsızlık olması ideal haline uygulanır. Uygulamada Denklem (8)'in, sadece safsızlıklar arasındaki ortalama uzaklık, bağlı durum dalga fonksiyonunun büyüklüğüyle karşılaştırıldığında büyük ise, geçerli olması beklenebilir.

Bağlı durum, iletkenlik bandına bir elektron verme yeteneğinde olduğu için, bu duruma verici safsızlık düzeyi denir. Verici düzey Şekil 1.3'te yatay bir çizgi olarak gösteriliyor. Mutlak sıfırda verici safsızlığına eşlik eden artık elektron, verici safsızlık düzeyini işgal edecektir, fakat onu iletkenlik bandına çıkarmak için bağıl olarak küçük bir enerji gereklidir.

Bor veya alüminyum gibi III. gruptan olan bir element, silisyum veya germanyumun elmas yapısının istediği dört kovalent bağı yapmak için bir elektrona ihtiyaç duyar. B^- veya Al^- iyonuna bağlanma eğilimi olan bu eksik elektron durumu, değerlik bandında bir deliği temsil eder. Bu durum, Şekil 1.3'te gösterildiği gibi, değerlik bandının tepesinden yaklaşık olarak 0,01 eV yukarıda bir alıcı safsızlık düzeyinin ortaya çıkması ile sonuçlanır.



Şekil 1.3. Verici ve alıcı safsızlık enerji düzeylerinin ilave edilmesiyle elde edilen yeni elektron enerji durumları

1.2.2. Taşıyıcıların Sıcaklıkla Uyarılması

Herhangi bir T sıcaklığında yüklü taşıyıcıların sayısını hesaplamak için Şekil 1.3'teki elektron enerji diyagramı kullanılabilir. Enerjisi ϵ olan bir durumun işgal edilme olasılığı, Fermi dağılım fonksiyonu ile verilir:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1} \quad (10)$$

Burada μ kimyasal potansiyeldir. Enerjisi $\epsilon = \mu(T)$ olan düzeye Fermi düzeyi denir ve genellikle ϵ_F sembolü ile gösterilir.

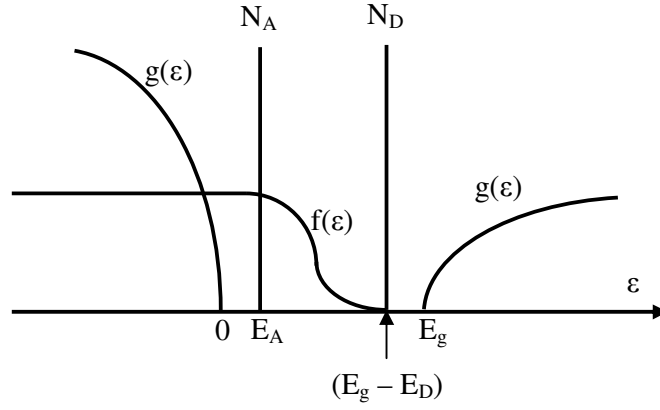
İletkenlik ve değerlik bantlarındaki durumların işgal edilmesini belirleyen diğer faktör, birim enerji mesafesi başına düşen durumların yoğunluğudur: iletkenlik bandı için;

$$g(\epsilon) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_e)^{3/2} (\epsilon - E_g)^{1/2} \quad (11)$$

değerlik bandı için;

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_h)^{3/2} (-\varepsilon)^{1/2} \quad (12)$$

şeklinde yazılabilir. (11) ve (12) denklemleri ile verilen durumların yoğunluğu Şekil 1.4'te çizilmiştir. İletkenlik ve değerlik bantlarındaki parabolik durum yoğunluklarına ilave olarak, birim hacim başına N_D vericileri ve N_A alıcılarına karşılık gelen sırasıyla $E_g - E_D$ enerjisinde $N_D V$ durumları ve E_A enerjisinde $N_A V$ durumları vardır.



Şekil 1.4. Bir yarıiletken için durumların yoğunluğu $g(\varepsilon)$ ve Fermi fonksiyonu $f(\varepsilon)$

Oda sıcaklığında $k_B T$, E_g 'den çok küçüktür, böylece Fermi düzeyinin, bant aralığında bant kenarına çok yakın olmadığı bir yerde bulunması koşuluyla, Fermi fonksiyonu, değerlik bandında 1'e çok yakın ve iletkenlik bandında ise çok küçük bir değerdedir. Bu gerçek, iletkenlik bandındaki elektronların ve değerlik bandındaki deliklerin sayıları için analitik denklemlerin elde edilebilmesini mümkün kılacak türde, Fermi fonksiyonunun yaklaşık biçiminin belirlenmesine yarar. İletkenlik bandındaki bir ε elektron enerjisi için $\varepsilon - \mu \gg k_B T$ 'dir. Böylece

$$e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} \gg 1$$

ve

$$f(\varepsilon) \approx e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T} \quad (13)$$

olur. Buna göre, iletkenlik bandında birim hacim başına elektronların sayısı

$$n = \frac{1}{V} \int_{E_g}^{\infty} f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$n = N_c e^{(\mu-E_g)/k_B T} \quad (14)$$

ile verilir, burada

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (15)$$

dir. Düzeylerin, bandın dibinde, $\varepsilon=E_g$ 'de, yoğunlaştıkları düşünülürse, N_c , iletkenlik bandında birim hacim başına düşen düzeylerin etkin sayısı olur.

Değerlik bandındaki bir durumun, bir delik tarafında işgal edilmesi olasılığı $1-f(\varepsilon)$ 'dir. Fermi fonksiyonu

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T} + 1} \quad (16)$$

biçiminde yazılabilir. $\mu-\varepsilon \gg k_B T$ için bu ifade

$$1 - f(\varepsilon) \approx e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} \quad (17)$$

biçiminde dönüşür. Bu durumda, değerlik bandındaki birim hacim başına düşen deliklerin sayısı,

$$p = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^0 [1 - f(\epsilon)] g(\epsilon) d\epsilon$$

$$p = N_V e^{-\mu/k_B T} \quad (18)$$

olur. Burada, tüm durumlar bandın tepesinde $\epsilon=0$ 'da yoğunlaşırsa, değerlik bandındaki birim hacim başına düşen durumların etkin sayısı

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (19)$$

olur.

Saf bir yarıiletkenin verici ve alıcı safsızlıklarıyla katkılandırılmasının sebebi, kimyasal potansiyeli kaydırmak ve böylece taşıyıcı konsantrasyonlarını değiştirmektir. Burada dikkat edilmesi gereken bir nokta daha vardır: Elektron ve delik konsantrasyonlarını veren (14) ve (18) denklemleri birbirleriyle çarpılırsa

$$np = N_C N_V e^{-E_g/k_B T} \quad (20)$$

sonucu elde edilir. Bu ifade, sıcaklığa bağlı olmasına karşın, μ 'den ve böylece de safsızlık konsantrasyonundan bağımsızdır. Bu ifade ‘‘kütle eylemi yasası’’ olarak bilinir ve elektron sayısı azaltılırken delik sayısının artacağını vurgular.

1.2.3. Özden (Katkısız) Davranış

Saf bir yarıiletkende elektron ve delik konsantrasyonları eşittir, çünkü değerlik bandındaki bir delik sadece bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasıyla oluşturulabilir. Bu nedenle, Denklem (20)'den

$$n_i = p_i = (N_C N_V)^{1/2} e^{-E_g / 2k_B T} \quad (21)$$

ifadesi elde edilir. i indisi özden taşıyıcı konsantrasyonunu ifade eder. Denklem (14) ve (18)'den n ve p değerlerinin eşitlenmesi özden bir yarıiletkenin kimyasal potansiyelinin türetilmesini mümkün kılar. Böylece

$$e^{(2\mu - E_g) / k_B T} = N_V / N_C$$

ve

$$\mu = \frac{1}{2} E_g + \frac{1}{2} k_B T \ln(N_V / N_C) = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln(m_h / m_e) \quad (22)$$

olur. $k_B T \ll E_g$ olduğundan ikinci terim küçüktür ve Fermi düzeyi, bant aralığının hemen hemen ortasındadır. Denklem (20) ve (21) kullanılarak herhangi bir yarıiletkende elektron ve delik konsantrasyonlarının çarpımı

$$np = n_i^2(T) \quad (23)$$

şeklinde yazılabilir, burada $n_i(T)$ aynı sıcaklıktaki özden taşıyıcı konsantrasyonudur.

1.2.4.Katkılı Davranış

Alicılar ve vericiler varken kimyasal potansiyel, elektronların toplam sayısının doğru olması gerekliliği ile belirlenir. Bundan emin olmanın uygun bir yolu, μ 'nün seçimini, kristali elektriksel olarak nötr yapacak biçimde yapmaktır. Elektriksel nötrlük için koşul, yarıiletken içinde bulunan iletkenlik bandındaki elektronlar, değerlik bandındaki delikler ve iyonlaşmış verici ve alıcı safsızlıklara eşlik eden negatif ve pozitif yük yoğunluklarının eşit olmasıdır. Yani,

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \quad (24)$$

bağıntısı yazılır. Burada N_A^- ve N_D^+ iyonlaşmış alıcı ve vericilerin konsantrasyonlarıdır. Bunlar, Fermi fonksiyonu cinsinden

$$N_D^+ = N_D \left[1 - f(E_g - E_D) \right] \quad (25)$$

ve

$$N_A^- = N_A f(E_A) \quad (26)$$

ile verilir. n ve p için (14) ve (18) denklemleri, (24) denkleminde yerine yazılırsa μ 'yü böylece de n ve p 'yi belirlemek mümkündür.

En genel durum her iki tür safsızlığın mevcut olduğu durumdur. Vericilerin sayısının alıcıların sayısından fazla olduğu varsayılırsa, alıcı düzeyler daha düşük enerjiye sahip olacağından mutlak sıfırda $N_D - N_A$ sayıda iyonlaşmamış verici düzeyleri kalır. $T=0$ 'da sadece Fermi düzeyi kısmen işgal edilebileceği için $\mu = E_g - E_D$ olur. İyonlaşmış donörlerin sayısının çok değişmediği çok alçak sıcaklıklarda, $k_B T \ll E_D$, Fermi düzeyi bu değere yakın kalır; (14) denkleminde iletkenlik bandındaki elektron konsantrasyonu

$$n \approx N_C e^{-E_D/k_B T} \quad (27)$$

olur. $E_D \ll E_g$ olduğundan elektron konsantrasyonu, Denklem (21) ile verilen özden konsantrasyondan çok daha büyüktür. Sonuç olarak, kütle eylemi yasası olan Denklem (20) nedeniyle delik konsantrasyonu özden delik konsantrasyonundan çok daha azdır. Verici safsızlıkların baskın olduğu ve elektronların sayısının deliklerin sayısını aştığı bu tür malzemeler “n-tipi malzemeler” olarak bilinir. Elektronlar çoğunluk taşıyıcıları ve delikler azınlık taşıyıcıları olarak adlandırılırlar. Tamamen benzer biçimde artık alıcılar, deliklerin çoğunluk taşıyıcı olduğu “p-tipi malzemeyi” oluşturur. Vericilerden daha çok alıcılar içeren p-tipi malzemenin, mutlak sıfırda, Fermi düzeyi, alıcı düzeyinde yani $\mu = E_A$ ’dadır ve Denklem (27)’ye karşılık gelen sonuç, $k_B T \ll E_A$ için

$$p \approx N_V e^{-E_A/k_B T} \quad (28)$$

dir.

n-tipi malzemeye geri dönülürse artan sıcaklıkla iyonlaşmış vericilerin sayısı, vericilerin toplam sayısı ile karşılaştırılabilir hale gelir. Bu durumda Fermi düzeyi, verici düzeyinden daha aşağıda bulunur; çünkü verici düzeyi Fermi dağılım fonksiyonunun kuyruk kısmında olmak zorundadır. Böylece, hemen hemen tüm verici ve alıcıların iyonlaşmış oldukları ve Denklem (24)’ten elektron yoğunluğunun

$$n = N_D - N_A \quad (29)$$

olduğu bir sıcaklık aralığına sahip olunur. Denklem (14) ve (29)’daki n değerlerini eşitleyerek elde edilen Fermi düzeyi

$$\mu = E_g - k_B T \ln \left(\frac{N_C}{N_D - N_A} \right) \quad (30)$$

şeklindedir.

Bir n-tipi yarıiletkenin sıcaklığını daha da fazla artırmak, delik konsantrasyonunu, elektron konsantrasyonuna doğru artırır; Fermi düzeyi, aralığın merkezine doğru düşer ve sonuçta özden davranış gözlenir. Konsantrasyonların safsızlıklarla belirlendiği bölgelerde yarıiletkenin davranışının “katkılı” olduğu söylenir. Bir p-tipi yarıiletken için bütün alıcılar ve vericilerin iyonlaşmış oldukları sıcaklık aralığında, delik konsantrasyonu ve kimyasal potansiyel için, Denklem (29) ve (30)’a karşılık gelen sonuçlar

$$p = N_A - N_D \quad (31)$$

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{N_V}{N_A - N_D} \right) \quad (32)$$

bağıntıları ile verilir.

Eğer yalnızca bir tip safsızlık mevcut ise, çok düşük sıcaklık davranışı farklıdır. Sadece vericiler mevcut ise, verici düzeyi mutlak sıfırda tamamen doludur ve çok düşük sıcaklıklarda da hemen hemen yine doludur. Fermi düzeyi, bu durumda, verici düzey ile iletkenlik bandı arasında bulunmaktadır. Bu hal, verici düzeyin değerlik bandının yerini alması dışında, özden malzemeninkine benzerdir. Böylece, Denklem (25)’in yaklaşık biçimi

$$N_D^+ \approx N_D e^{(E_g - E_D - \mu) / k_B T} \quad (33)$$

olur. Burada delik konsantrasyonu ihmal edilebilir ve böylece elektriksel nötrlük, $n = N_D^+$ olmasını gerektirir. Bu nedenle, Denklem (14) ve (33) kullanılarak

$$n \approx (N_C N_D)^{1/2} e^{-E_D / 2k_B T} \quad (34)$$

elde edilir. Denklem (27) ve (34)'ün üsleri, 2 çarpanı kadar farklıdır; buna göre makul miktardaki azınlık safsızlığı çok düşük sıcaklıklarda fark edilebilir bir etkiye sahiptir.

1.2.5. Elektriksel İletkenlik

Taşıyıcıların elektrik ve manyetik alanlardaki hareketini açıklamak için; elektronlar için

$$m_e \left(\frac{d\vec{v}_e}{dt} + \frac{\vec{v}_e}{\tau_e} \right) = -e\vec{E} - e\vec{v}_e \times \vec{B} \quad (35)$$

ifadesi ve delikler için

$$m_h \left(\frac{d\vec{v}_h}{dt} + \frac{\vec{v}_h}{\tau_h} \right) = +e\vec{E} + e\vec{v}_h \times \vec{B} \quad (36)$$

ifadeleri kullanılmaktadır.

Sadece bir doğru akım elektrik alanı bulunduğu Denklemler (35) ve (36)'nın çözümleri,

$$\vec{v}_e = -\frac{e\tau_e}{m_e} \vec{E} = -\mu_e \vec{E} \quad (37)$$

$$\vec{v}_h = \frac{e\tau_h}{m_h} \vec{E} = +\mu_h \vec{E} \quad (38)$$

olur. Burada \vec{v}_e ve \vec{v}_h elektron ve deliklerin sürüklenme hızlarıdır. Burada elektron ve deliklerin hareketlilikleri

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e} \text{ ve } \mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h} \quad (39)$$

ifadeleriyle verilmektedir. Elektron ve delik katkılarının toplanmasıyla elde edilen elektrik akım yoğunluğu,

$$\vec{j} = -ne\vec{v}_e + pe\vec{v}_h = \left(\frac{ne^2\tau_e}{m_e} + \frac{pe^2\tau_h}{m_h} \right) \vec{E}$$

$$\vec{j} = (ne\mu_e + pe\mu_h) \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (40)$$

dir. Bu bağıntı, σ elektriksel iletkenliği

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h \quad (41)$$

ile verilen Ohm yasasıdır. Elektron ve delik hareketlilikleri çoğunlukla karşılaştırılabilir olduklarından, bağıl taşıyıcı yoğunlukları, elektronların ve deliklerin iletkenliğe yaptıkları bağıl katkıları belirlerler. Özden yarıiletken olan sıcaklık bölgesinde, bu iki katkı, çoğunlukla birbirine yakın olup, katkılı yarıiletken olan sıcaklık bölgesinde ise normal olarak çoğunluk taşıyıcıları hakimdir.

1.3. II-VI Bileşiklerinin Doğal Yapısı

1.3.1. Giriş

II-VI grubu yarıiletken bileşikler önemli bir araştırma konusudur. III-V grubu bileşikleriyle beraber, II-VI grubu bileşikleri, IV. Grup element türü yarıiletkenlere alternatif bir çalışma konusu olarak sunulmuştur. 1950'li yılların başlarında yarıiletken teknolojisindeki gelişme, silisyum ve germanyumun sınırlı kullanım alanlarını ortaya çıkardı. Bu sınırlama, daha çok bu tip yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının küçük olmasından kaynaklanmaktaydı. Yasak enerji aralığının genişletilmesi ile ilgili ilk

çalışmalar III-V grubu, InSb ve GaAs bileşiklerinde yapıldı. Günümüzde geniş kullanım alanına sahip olan GaAs malzemesi, III-V grubu yarıiletken malzemelerde en çok ilgi çeken malzemedir. III-V grubu bileşiklerindeki çalışmalara paralel olarak II-VI grubu bileşiklerinde de sistematik çalışmalar yapıldı. Bu çalışmaların sonuçları, daha çok II-VI bileşiklerinin genel doğası ve oda sıcaklığında geniş bant aralığına sahip malzemelerin kimyasal kararlılığı ile ilgiliydi. Bu çalışmalar sonucunda doğrudan enerji aralığının (direct energy gap), II-VI bileşiklerinin genel bir karakteri olduğu anlaşıldı. HgTe'in yarı-metalik, CdS ve CdSe'in yüksek fotoiletkenlik ve ZnS'in ise güçlü bir lüminesans özelliklerine sahip olmaları, II-VI grubu bileşiklerinin çeşitli alanlarda yararlı olabileceklerini göstermektedir.

En geniş anlamda II-VI bileşikleri, periyodik cetvelin II. ve VI. Grup elementlerinin bileşiklerini içerir. Bunlar Be, Zn, Mg, Cd ve Hg elementlerinin O, S, Se ve Te elementleriyle yaptığı bileşiklerdir. II-VI grubu bileşiklerinin bazıları iki tür kristal yapısından birini tercih ederler. Bu kristal yapıları kübik (zinc blende) ve hegzagonal (wurtzite) yapılarıdır. Bu yapıların her ikisi de tetrahedral örgü konumları ile karakterize edilirler.

1.3.2.II-VI Bileşiklerinin Kristal Yapıları

1.3.2.1. Örgü Konumları

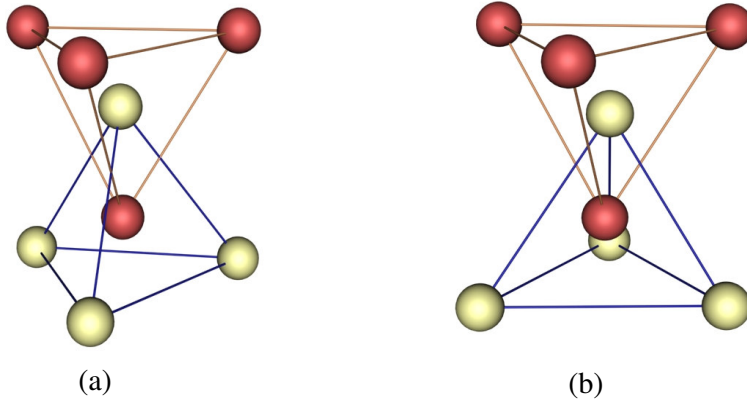
II. ve VI. Grup elementlerin bir araya gelmeleri, ortalama olarak atom başına dört değerlik elektronunun ortaya çıkmasına neden olur. Burada atomlar arasında, elektron transferinden ziyade, elektron paylaşılması eğiliminin olması tetrahedral örgü konumlarının oluşmasına yol açar. AB bileşiğindeki tetrahedral bir örgü konumunda, her bir A atomu simetrik olarak dört tane en yakın B atomu tarafından çevrelenmiştir. Bu durumun oluşması için B atomları bir tetrahedron (dört-yüzlü)'un köşelerine, A atomu ise bu dört yüzünün geometrik merkezine konulmalıdır. A ve B konumları, bunların dörtlü bağlanma doğası dikkate alındığında, birbirine eşdeğerdir. Bu dörtlü konumların birleşimi, ilgilendiğimiz bileşiklerle ilişkili olan mümkün iki durum ortaya çıkarır. Şekil 1.5 (a), iç içe giren iki tane dört-yüzlünün taban üçgenlerinin birbirine paralel ve düşey olarak aynı

hizada oldukları andaki durumu göstermektedir. Şekil 1.5 (b), taban üçgenlerinin yine birbirine paralel fakat dikey çizgiye göre 60° dönmüş halini göstermektedir.

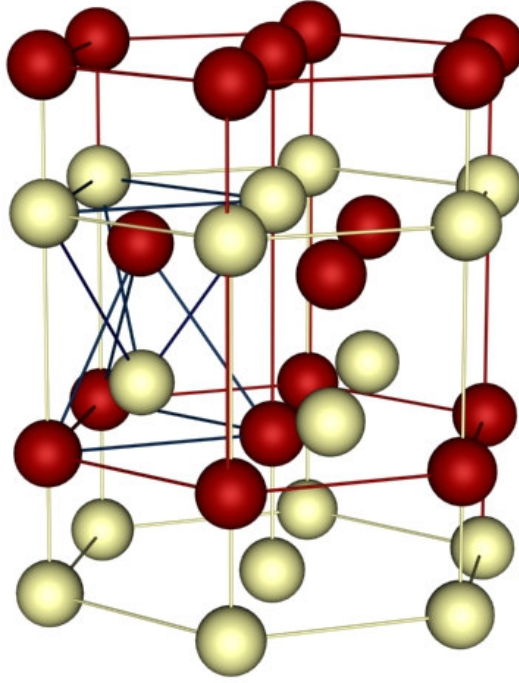
1.3.2.2. Kristal Yapılar

Dörtlü örgü konumlarının bu iki tür birleşimi, wurtzite ve çinko-blend gibi iki tane kristal yapıya yol açar.

(a) Wurtzite: Hekzagonal kristal sınıfında olan wurtzite yapısı, Şekil 1.5 (a)'da görülen tetrahedral konumların birleşimine sahiptir. Bu yapı, Şekil 1.6'da görüldüğü gibi, hekzagonal c eksenini boyunca $(3/8)c$ mesafesi kadar birbirinden kaydırılmış ve iç içe geçmiş iki tane hekzagonal örgüyü içerir. İdeal tetrahedral konumlara sahip wurtzite yapısında en yakın komşu mesafesi $\sqrt{\frac{3}{8}}a$ 'dır; bu da c/a oranı için $\sqrt{\frac{8}{3}}=1.632$ değerini verir. BeO, ZnO, ZnS, CdS, ZnSe, CdSe ve MgTe gibi malzemelerin tümünün wurtzite yapıda kristalleştikleri gözlenmiştir.



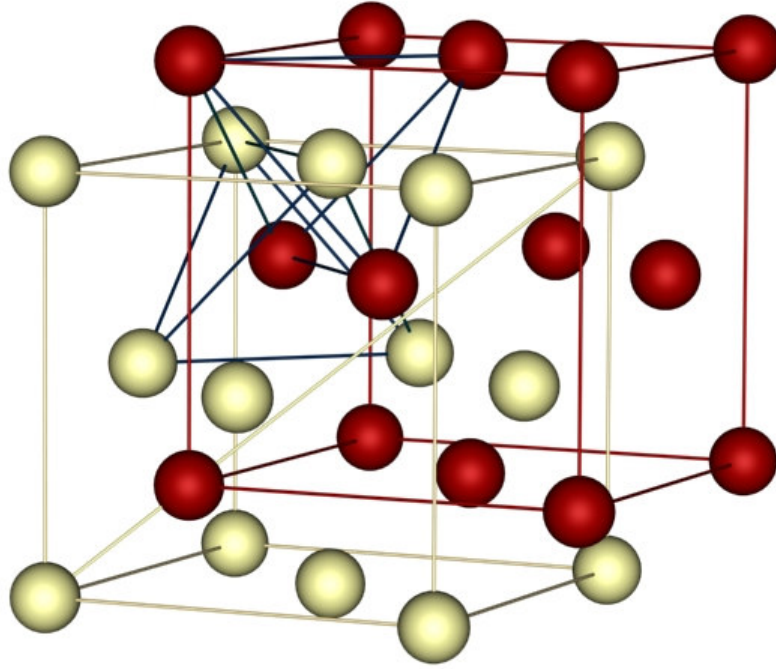
Şekil 1.5. Tetrahedral örgü konumları



Şekil 1.6. Wurtzite yapısı

(b) Çinko-blend: Kübik kristal sınıfında olan çinko-blend yapısı, Şekil 1.5 (b)'de görüldüğü gibi, tetrahedral konumların birleşimine sahiptir. Bu yapı, elmas yapısından türetilmiş olup, Şekil 1.7'de görüldüğü gibi, hacim köşegeni boyunca, hacim köşegeninin $\frac{1}{4}$ 'ü kadar ötelenerek iç içe geçmiş olan iki tane sıkı-paket kübik örgünün birleşiminden oluşmuştur. Bu durumda en yakın komşu mesafesi $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ 'tür. Berilyum, çinko, kadmiyum ve civanın sülfürleri, selenürleri ve tellürlerinin tümü çinko-blend yapısında kristalleşirler.

Bu iki yapı, çinko-blend'in [111] üç-katlı ekseni ve wurtzite yapının [001] altı-katlı ekseni cinsinden karşılaştırılabilir. Çinko-blend'deki iç içe geçmiş iki dört-yüzlü, [111] ekseni etrafında döndürülürse, yapı, wurtzite yapısına dönüşür ve simetri ekseni [001] ekseni olur.



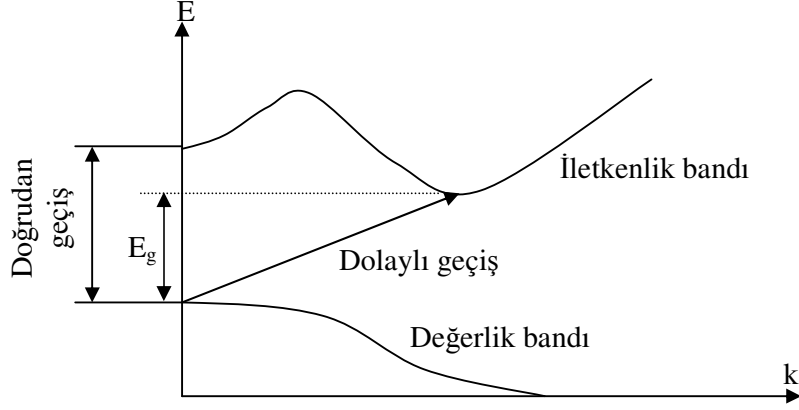
Şekil 1.7. Çinko-blend yapısı

1.3.3. II-VI Bileşiklerinin Optik Özellikleri

Absorpsiyon kenarı bölgesindeki spektrum, araştırılan malzemeler hakkında çok yararlı bilgiler sağlar. II-VI grubu bileşiklerinin incelenmesinde önemli bir özellik eksiton durumlarının varlığıdır. Bunlar, absorpsiyon kenarının uzun dalgaboyu tarafında pikler olarak görünür. Eksitonlar, iletkenlik bandına yakın hidrojenik seviyeler açısından tanımlanan, bağlı elektron-delik çiftleridir. Bu seviyeler, E_c 'nin altında kesikli parabolik bantların bir serisini oluştururlar. İletkenlik bandının dibi olan bu E_c , II-VI grubu bileşiklerinde $\vec{k} = 0$ 'a yerleşmiştir.

Işınım absorpsiyonu, iletkenlik ve değerlik bantları arasında elektronik geçişlere neden olur ve bu geçişler doğrudan ve dolaylı olmak üzere ikiye ayrılır. Doğrudan geçiş, elektronların \vec{k} değerinde bir değişim olmayan uyarma sürecidir. Dolaylı geçişte ise elektronun kristal içindeki momentum değeri değişir. Şekil 1.8 her iki tip geçişi göstermektedir. Dolaylı geçiş süreci, kristal momentumunu dengelemek için, fononların

oluşmasını veya yok olmasını gerektirir. Deneysel olarak doğrudan ve dolaylı süreçler arasındaki farkı, absorpsiyon sabitinin aldığı değerlere göre belirlemek mümkündür. Doğrudan geçişlerde absorpsiyon sabiti α , $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ arasında değerler alabilir. Dolaylı geçişte ise absorpsiyon sabiti, $10 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$ arasında değerler alabilir.



Şekil 1.8. Doğrudan ve dolaylı geçiş

Soğurma katsayısı gelen fotonun enerjisi, $h\nu$, cinsinden

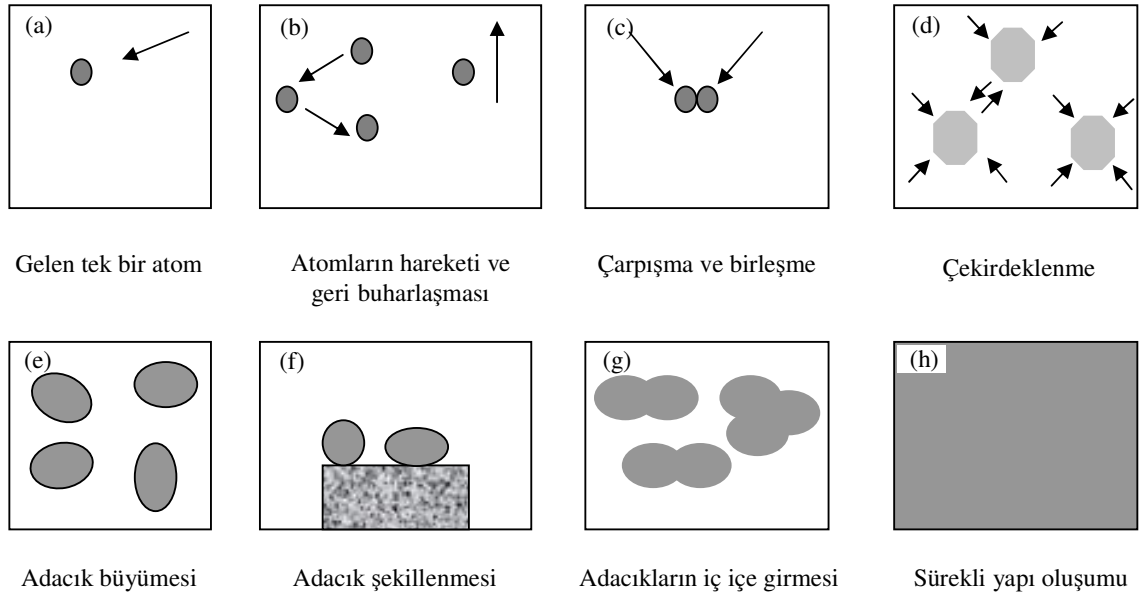
$$\alpha h\nu = A_0 (h\nu - E_g)^P \quad (42)$$

şeklinde yazılabilir (Pankove, 1975). Burada E_g yasak enerji aralığı, A_0 bir sabit ve P de, optik geçişin doğasını belirleyen bir değerdir. Doğrudan ve izinli geçiş için $P=1/2$ iken, yine doğrudan fakat yasaklanmış geçiş için ise bu değer $P=3/2$ 'dir. Bununla beraber, dolaylı ve izinli geçiş için $P=2$ iken, yine dolaylı ve izinli olmayan geçişler için bu değer $P=3, 4, \dots$ şeklindedir.

1.4. İnce Film Büyüme Süreci

Şekil 1.9, bir altlık üzerinde büyütülen ince filmin büyüme aşamalarını şematik olarak göstermektedir. Şekil 1.9 (a)'da tek bir atom altlık üzerine gelmekte ve altlığa tutunmaktadır. Altlık üzerine gelen hareketli atomlara "adatom" adı verilir. Şekil 1.9 (b) ise, altlığa tutunan bu atomların difüzyonunu göstermektedir. Eğer altlık sıcaklığı

yüksekse, bu altlığa gelen adatomların bir kısmı altlığa konmadan geri buharlaşabilirler (re-evaporation). Şekil 1.9 (c)'de altlık üzerinde hareket eden adatomların çarpışması ve sonra da bu adatomların birleşmesini göstermektedir. Bu şekilde altlık üzerindeki adatomlar birleşerek Şekil 1.9 (d)'de görüldüğü gibi çekirdeklenme (nucleation) merkezlerini oluşturacaklardır. Bu çekirdeklenme merkezlerinin sayısının artması, adacıkların oluşmasına yol açacaktır (Şekil 1.9 (e)). Bu adacıklar gittikçe büyüyerek ve Şekil 1.9 (f)'deki gibi altlık üzerinde şekillenmeye başlayacaklardır. Şekil 1.9 (g) ise, gittikçe büyüyen bu adacıkların biraraya gelerek birleşmesini (coalescence) göstermektedir. En sonunda da bu birleşmelerin artmasıyla sürekli yapı oluşacaktır (Şekil 1.9 (h)).



Şekil 1.9. İnce film büyüme süreci

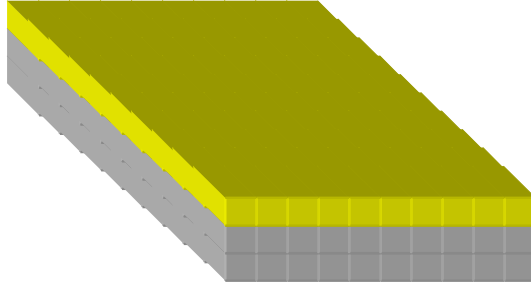
1.5. İnce Film Büyütme Modelleri

İnce film büyütmesinde, film ile altlık arasındaki örgü sabiti, termal genişleme katsayısı ve kristal yapı uyumluluğu önemlidir. Ayrıca altlık sıcaklığı da önemli bir parametredir. Altlık sıcaklığı çökeltme hızına, parçacık enerjisine ve yüzey kirliliğine bağlıdır. Genelde yüksek sıcaklıkların tercih edilmesinin nedeni, çökeltme esnasında difüzyonun artması ve atomların tercihli yerlere yerleşmesi için yüzey mobilitelerinin artması şeklinde sıralanabilir.

İnce film büyütme modellerinin sınıflandırılması, ilk kez 1958 yılında Ernst Bauer tarafından yapıldı. Bu modeller kısaca şöyledir:

a) Katman-Katman (Frank-van der Merwe) Büyüme Modeli

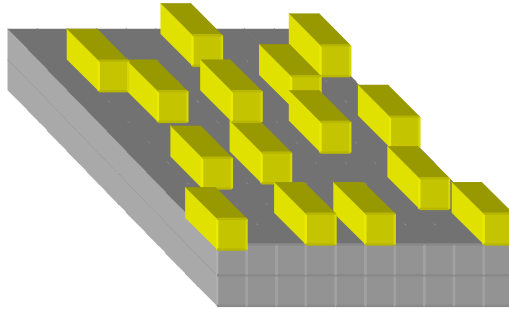
Bu modelde, çöktülecek olan malzemenin atomlarının altlığa tutunması, birbirine tutunmasına kıyasla çok daha kuvvetlidir. Bu yüzden atomlar katman-katman büyümeyi tercih ederler (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Katman-Katman büyüme modeli

b) Adacık-Adacık (Volmer-Weber) Büyüme Modeli

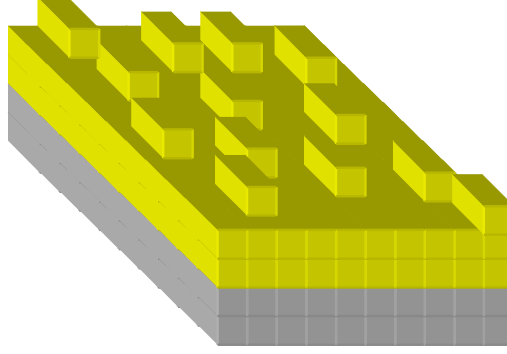
Bu modelde ise diğer modelin aksine, çöktülecek olan malzemenin atomlarının, altlığa kıyasla, birbirine daha kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu durumdur ve bu durumda büyüme adacıklar şeklindedir. (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Adacık-Adacık büyüme modeli

c) Stranski-Krastanov Büyüme Modeli

Bu büyüme modeli ise Stranski-Krastanov tarafından ileri sürülmüştür ve her iki büyüme modelini de kapsamaktadır. Bu büyüme modeli sürecinde film, önce katman-katman büyümekte daha sonra ise adacıklar şeklinde büyüme olmaktadır (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Stranski-Krastanov büyüme modeli

Örgü uyumsuzluğunun film morfolojisinde önemli bir etkisi vardır. Örgü uyumsuzluğu sonucu film ve altlık arasında oluşan gerilme (strain), ara yüzey enerjisinin ortaya çıkmasına neden olur. Bu ara yüzey enerjisi, büyüme modelinin tipini belirler. Üstelik altlık ve film malzemelerinin serbest yüzey enerjileri de büyüme modellerinin belirlenmesine katkıda bulunur. Genelde heteroepitaksiyel film büyümesi için gözlenen büyüme modelleri yukarıda da bahsedildiği gibi üç kategoriye ayrılır. Bunlar Frank-van der Merwe, Volmer-Weber ve Stranski-Krastanov büyüme modelleridir. Frank-van der Merwe, gaz fazında film ve altlık arasında bir denge olduğu varsayımından yola çıkarak, basit bir formülle film büyümesini açıklamaya çalıştı. Altlık üzerinde filmi katman-katman büyütmek için gerekli olan enerji ifadesi, Denklem (43)

$$\Delta\gamma = \gamma_F + \gamma_I + \gamma_A \leq 0 \quad (43)$$

ile verilir. Bu ifadedeki γ_F ve γ_A sırasıyla film ve altlık için serbest yüzey enerjilerini, γ_I ise film serbest ara yüzey enerjisini göstermektedir. γ_I , film ve altlık yüzeyi arasında var olan kimyasal etkileşmelerin şiddetine ve gerilmeye bağlıdır. Denklem (43), katman-katman büyüme mekanizmasının oluşabilmesi için film yüzey enerjisi ile ara yüzey

enerjisinin toplamının, altlığın yüzey enerjisinden daha az olması gerektiğini belirtmektedir. Altlık yüzey enerjisi arttığında katman-katman büyüme daha kolay ortaya çıkar. Böylece Denklem (43)'deki şartlara uyulduğu takdirde Frank-van der Merwe modelinin gerçekleşmesi beklenir. Bununla beraber, γ_I ile ifade edilen zorlanma enerjisi, zorlanmış tabakaların sayısının artmasıyla lineer olarak artar. Bazı film kalınlıklarında $\gamma_F + \gamma_I$ ifadesi, γ_A 'dan fazla olmaktadır ve bu durumda film büyüme mekanizması, Katman-Katman büyüme modelinden, önce Katman-Katman sonra ise Adacık-Adacık büyüme modeline (Stranski-Krastanov) dönüşür. Eğer $\gamma_F > \gamma_A$ olması durumunda ise, film ile altlık arasında çok az bir gerilme ($\gamma_I < 0$) ve güçlü bir çekim kuvveti olsa bile Denklem (43) geçerli olmaz. Bu durumda, adacıklar çekirdeklenmeye başlayarak Volmer-Weber büyümesi gerçekleşir. Son olarak ara yüzey enerjisi, $\gamma_I = 0$ olduğu zaman film ve altlık arasında örgü uyumsuzluğu ve zayıf kimyasal etkileşme ortadan kalkar ve büyüme modeli tamamıyla film ve altlığın serbest yüzey enerjileriyle belirlenir (Chambers, 2000).

1.6. Literatür Araştırması

Genelde yüksek altlık sıcaklıklarında üretilen ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin iyi olduğu bilinmektedir. Ancak, ilk kez Belyaev ve arkadaşları II-VI grubu CdS, CdTe ve CdSe gibi yarıiletken bileşikler -173 °C ile 27 °C düşük altlık sıcaklığı aralığında elde ettiler. Elde edilen bu malzemeler için optimum altlık sıcaklığının, -63 °C ile -51 °C arasında olduğunu gözlemlədiler (Belyaev vd., 2001). Daha sonraki yıllarda Ramadan ve arkadaşları CdTe ince filmlerini -46 °C ve 27 °C altlık sıcaklıklarında üreterek, kalınlığın fonksiyonu olarak yapısal ve elektriksel özelliklerini incelediler. $0,8$ μm 'ye kadar olan kalınlıklarda, her iki altlık sıcaklığında üretilen filmlerin örgü parametrelerinde farklılıklar gözlemekle beraber, $0,8$ μm 'lik optimum kalınlık sonrası ise bu farklılığın ortadan kalktığını gözlemlədiler (Ramadan vd., 2003). Bacaksız ve arkadaşları ise CdTe ince filmlerini -173 °C, -73 °C ve 27 °C altlık sıcaklıklarında üretilip, hava atmosferinde değişik sıcaklıklarda tavlamanın filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri üzerine olan etkisini incelediler. -173 °C ve -73 °C altlık sıcaklıklarında üretilen filmlerin tane büyüklükleri yaklaşık 150 nm iken, 27 °C altlık sıcaklığında üretilen filmlerin tane büyüklüklerinin ise 500 nm olduğunu gözlemlədiler. Ayrıca tavlama ile beraber tanelerin büyüklüklerinde değişme olmadığını, bununla birlikte tanelerin açılı

yüzeyle (facet) sahip iken yuvarlak yüzeyle (round) tanelere doğru değiştiğini gözlemlerler (Bacaksız vd., 2007).

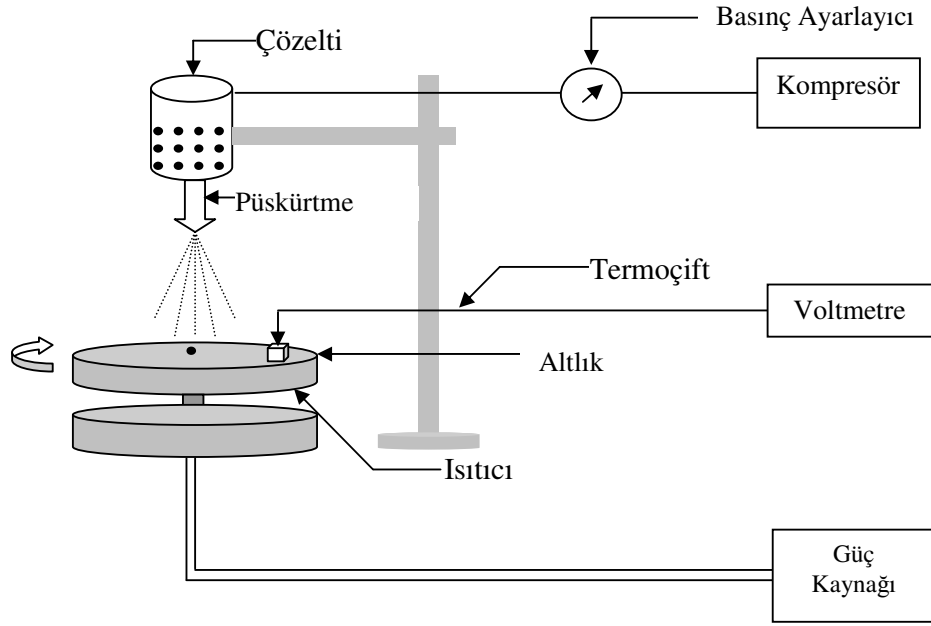
Güneş pili uygulamalarında kullanılan CdTe ince filmlerin kristal tanelerinin büyük olması istenir. Çünkü, tanelerin büyük ve düzenli bir şekilde yönelmesi, sızıntı akımlarının azalmasını veya yok olmasını sağlar. Bunun aksine, tanelerin küçük olması durumunda tanelerin sayısı artar ve bunun sonucu olarak da tuzak yoğunluğu artar. Sonuçta sızıntı akımlarının oluşumuna sebebiyet verir (Basol, 1988). Bu etkiyi azaltmak için CdTe ince filmleri üzerine CdCl₂ çökeltip tavlama işlemi yapılarak, filmin özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanır. Moutinho ve arkadaşları değişik yöntemlerle CdTe ince filmlerini üretip CdCl₂ çökelttikten sonra, hava ortamında farklı sıcaklıklarda tavlamanın etkisini incelediler. X-ışını kırınım desenlerinden, tavlama sıcaklığının 400 °C'ye artmasıyla beraber tercihli yönelimin azaldığını ve SEM fotoğraflarından da, tanelerin büyüdüğünü gözlemlerler (Moutinho vd., 1995).

1.7. İnce Film Elde Etme Yöntemleri

1.7.1. 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 (Duchemin vd., 1986).

Kimyasal püskürtme yöntemi, ince film elde etme yöntemleri arasında en kolay ve en ucuz olan yöntemdir. Kimyasal püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar; altlık sıcaklığı, püskürtme hızı, altlık ile püskürtme başlığı (nozzle) arasındaki mesafe, çözeltinin bileşim oranları, altlığa çarpan damla büyüklüğü, püskürtme zamanı, püskürtülen toplam çözelti miktarı ve çözeltinin çökeltiminden sonra altlıkların soğutulma hızıdır (Feigelson vd., 1977; Patil, 1999). Kimyasal püskürtme düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 1.13'te verilmektedir.



Şekil 1.13. Kimyasal püskürtme yönteminin şematik gösterimi

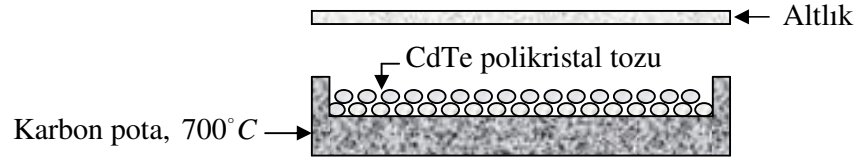
Kimyasal püskürtme yöntemi ile üretilen CdTe filmleri 300 °C ile 400 °C altlık sıcaklığı aralığında yapılmaktadır. Bu yöntem ile CdTe ince filmleri elde etmek için, kadmiyum kaynağı olarak CdCl₂ ve tellür kaynağı olarak da TeO₂ tuzları kullanılır. Bu tuzlar; su, amonyum hidroksit (NH₄OH), hidroklorik asit (HCl) ve hidrazin hidrat (NH₂NH₂) çözeltisinde çözülerek püskürtülecek olan çözelti hazırlanır (Krishna vd., 2003).

1.7.2.Kapalı Hacimde Çökeltme (Close-Space Sublimation) Yöntemi

Şimdiye kadar yapılan CdS/CdTe güneş pillerinde en yüksek verim bu yöntemle elde edilmiştir (Wu vd., 2002). CdS ve CdTe malzemelerinin buharlaşması esnasında meydana gelen parçalanma reaksiyonları



şeklindedir. Bu reaksiyonlar buharlaşma esnasında gerçekleşir ve daha sonra tekrar CdTe ve CdS'yi oluşturmak için Cd ve Te veya S atomları altlık üzerinde birleşir. Şekil 1.14'te görüldüğü gibi, altlıklar kaynaktan yaklaşık 0,5-2 cm uzaklığa yerleştirilir. Elementlerin buharlarının altlık üzerinde yoğunlaşmaması için, altlıklar yüksek sıcaklıklarda (kaynak sıcaklığından düşük sıcaklıklarda) tutulurlar. Bu tekniğin en büyük avantajı çökeltme hızının büyük olmasıdır (1µm/dakika). Kapalı hacimde çökeltme yöntemi ile geniş yüzeylerde kolay ve ucuz maliyetli güneş pilleri elde edilmektedir. Bu yöntemle yüksek kalitede yani büyük tane boyutlu ve düşük kusur yoğunluklu CdTe ince filmler elde edilir (Bosio vd., 2006).



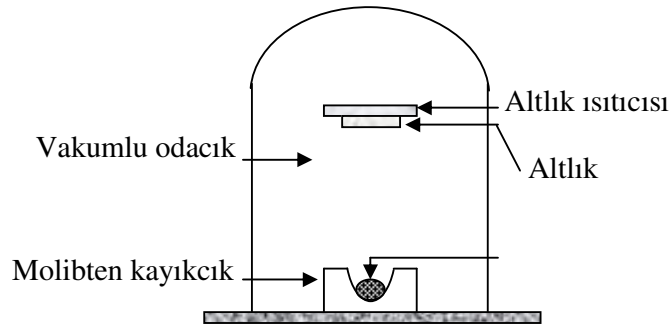
Şekil 1.14. Kapalı hacimde buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi

1.7.3. Kimyasal Buharda Çökeltme Yöntemi

Kimyasal buharda çökeltme yöntemi (CVD), hem CdS hem de CdTe malzemelerini çökeltmede kullanılabilir. Bu yöntemde, Cd ve Te atomları kimyasal reaksiyonlar ile altlığın yüzeyine çökeltilerek CdTe bileşiği elde edilir. Bu metodun bir versiyonu olan metal-organik kimyasal buharda çökeltme yöntemi (MOCVD), CdTe kaplamada yaygın olarak kullanılır. Kadmiyum kaynağı olarak dimetil-kadmiyum ve Tellür kaynağı olarak da disoprepil-tellür (Sudharsanan vd., 1991) veya dietil-tellür gibi metalo-organik bileşikler kullanılır. Yavaş çökeltme hızına rağmen (~1µm/saat), bu teknik ile düşük maliyetli CdS/CdTe güneş pilleri elde edilir. CVD yöntemiyle hem stokiometri kontrolü hem de katkı malzemesi kolayca yapıldığı için ticari olarak güneş pilleri üretiminde yaygın şekilde kullanılmaktadır.

1.7.4.Fiziksel Buharda Çökeltme Yöntemi

İnce filmlerin vakumda altlık yüzeyine kaplanması üç süreçten oluşur: 1) Kaplanan malzeme atomlarının üretimi ve altlığa doğru akışın yönlendirilmesi, 2) atomların vakum ortamında altlığa kadar geçişi, 3) atomların altlık yüzeyine çökmesi ve ince film tabakasının oluşması. Vakumda buharlaştırma yöntemi Şekil 1.15'te verilmektedir. Buharlaştırılacak olan malzeme ısıtılarak atom ve moleküllerden oluşmuş gaz haline getirilir. Gaz halindeki malzeme altlıkların yüzeyine çökerek ince film halinde kaplanır. Bu yöntemle elde edilen CdTe ince filmlerindeki çökeltme katmanı, Cd ve Te elementlerinin buhar basınçlarına bağlı olduğu için stokiometriyi kontrol etmek zordur (Grosvenor vd., 1989). Vakum ortamında hazırlanan filmlerin büyüme hızı, vakum şartlarına sıkı bağlıdır. Orta ve düşük vakumda, kaynaktan kopan moleküller ortamdaki moleküller ile sık sık çarpışarak, altlığa ulaşamazlar ve filmin büyüme hızı küçülür. Bundan başka, fanusun içinde kalan hava molekülleri, büyütülen filmle kimyasal tepkimeye girebilir ve neticede filmin özellikleri bozulur (direnç artar, iç mekanik gerilimler oluşur, adhezyon azalır vb.).



Şekil 1.15. Vakumda buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi

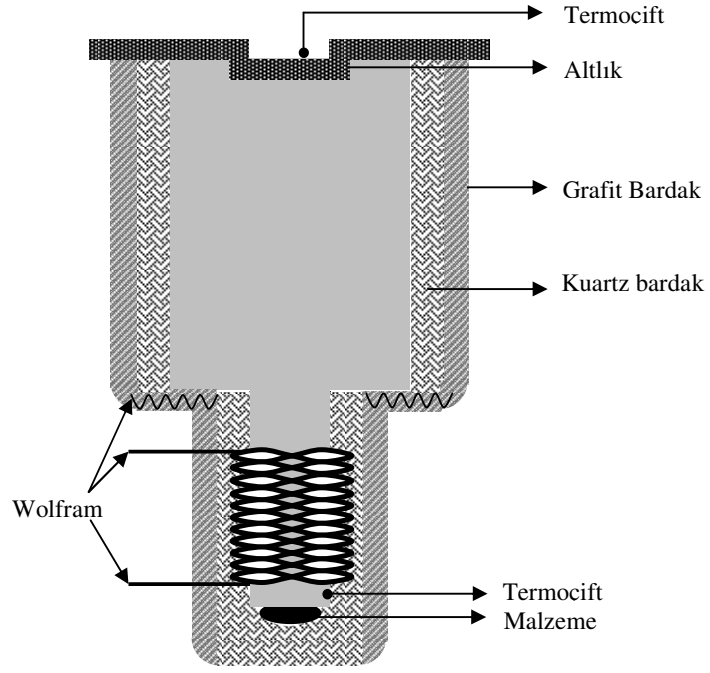
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Bu çalışmada, CdTe ince filmler farklı altlık sıcaklıklarında cam altlıklar üzerinde vakumda buharlaştırma yöntemi kullanılarak hazırlandı. Elde edilen bu filmler, metanolde çözülmüş CdCl₂ çözeltisine daldırılarak filmin yüzeyi CdCl₂ ile kaplandı. Filmler hem CdCl₂ kaplamadan önce hem de kapladıktan sonra hava ortamında 400 °C'lik sabit sıcaklıkta 30 dakika tavlandı. Tavlamanın (CdCl₂ çökeltmeden önce ve sonra) CdTe ince filmlerin karakteristik özelliklerine olan etkisi araştırıldı. Bu çalışmada kullanılan CdTe ve CdCl₂ malzemeleri "Aldrich Chemical Co."dan temin edildi. Altlık olarak 20×20×2 mm³ boyutlarında adi camlar kullanıldı. Altlıklar saf su ve alkol ile temizlenerek üzerindeki istenmeyen maddelerden arındırıldı.

2.2. CdTe İnce Filmlerinin Elde Edilmesi

İlk olarak 0,2 gr CdTe polikristal tozları tartılarak, kuartz bardağın içerisine yerleştirildi. Altlık olarak kullanılan adi cam Şekil 2.1'de görüldüğü gibi toz numuneyi direk olarak görecekte şekilde konumlandırıldı. Şekil 2.1'deki sistemde, Wolfram tellerden yapılmış ısıtıcılar malzemeyi buharlaştırmak için kullanıldı. Bu sistem daha sonra Şekil 2.2'de gösterilen Varian NRC840 buharlaştırma ünitesinin içine yerleştirildi. Vakum sistemi çalıştırılarak vakumun yaklaşık 10⁻⁵ Torr olması beklendi ve ardından altlık, sıvı azotla soğutulmuş termociftle -73 °C sıcaklığına ayarlandı ve ardından buharlaştırma başlatıldı. Malzemenin bulunduğu kuartz tüpün sıcaklığı (kaynak sıcaklığı) yaklaşık 600 °C'ye ayarlandı. 10 dakikalık bir süre içinde, CdTe polikristal tozları tümüyle buharlaştırıldıktan sonra, vakum sistemi oda sıcaklığına ısıtıldı. Böylece altlık sıcaklığı -73 °C olan CdTe ince filmleri elde edildi. Aynı süreç altlık sıcaklığı 27 °C olan CdTe ince filmleri içinde tekrarlandı. Elde edilen bu filmlerin koyu lacivert renkte olduğu gözlemlendi.



Şekil 2.1. Kapalı hacimde buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi



Şekil 2.2. Varian NRC 840 Vakum Sistemi

2.3. CdCl₂ Çözeltisinin CdTe İnce Filmi Üzerine Çökertilmesi

2,26 gr CdCl₂ tuzu metanol yardımıyla çözülerek, molaritesi 0,06 M olacak şekilde bir çözelti hazırlandı ve magnetik karıştırıcıyla 20 dakika karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Vakumda -73 °C ve 27 °C’de üretilen CdTe ince filmleri çözeltinin içine daldırılarak yaklaşık 2 dakika bekletildi. Daha sonra çözeltinin içinden çıkarılan filmler 30 °C’de fırın üzerinde kurutuldu. Elde edilen filmlerin yüzeyinin beyaz renkli CdCl₂ katmanı ile kaplandığı gözlemlendi.

2.4. CdTe ve CdTe/CdCl₂ İnce Filmlerinin Tavlama İşlemi

Üretilen saf ve CdCl₂ ile kaplanmış CdTe ince filmlere tavlama işlemi, 400 °C’lik hava ortamındaki fırında 30 dakika süreyle yapıldı. CdCl₂ çökertilmesi ile filmlerin yüzeyinde oluşan CdCl₂ fazlalığı ve tavlama sonucu yüzeyde oluşan CdO tabakası, % 0,1 Br₂+metanol çözeltisinde 3 sn bekletilerek uzaklaştırıldı. Çözeltiden çıkarılan filmlere kurulum işlemi, Argon gazı püskürtülerek yapıldı.

2.5. X-Işını Kırınım Analizi

X-ışınları kırınım desenlerinden faydalanılarak, bir malzemenin kristal yapısı ve örgü parametreleri hakkında bilgi edinilebilir. Vakumda buharlaştırma yöntemiyle üretilen CdTe ince filmlerinin tavlama işlemi yapıldı. Ayrıca bu CdTe ince filmleri üzerine CdCl₂ çökertilip tavlama işlemi yapıldıktan sonra X-ışını kırınım analizi yapıldı. Bu işlem için Şekil 2.3’te gösterilen Rigaku D/Max-III C difraktometresi kullanıldı. Ölçümler esnasında difraktometredeki bakır hedefe 40 kV’luk gerilim ve 30 mA’lik akım uygulanarak elde edilen CuK_α (λ=1,5418 Å) X-ışınları kullanıldı. Ölçümler, oda sıcaklığında, 20° ≤ 2θ ≤ 60° aralığı boyunca 0,02°’lik adımlar ile yapıldı.

CdTe hem kübik hem de hegzagonal yapıda kristalleşmektedir. Kübik yapıda kristalleşen CdTe ince filmlerinin a örgü parametresi

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (46)$$

ifadesi kullanılarak bulunabilir. Hekzagonal yapıda kristalleşen CdTe ince filmleri için ise

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (47)$$

ifadesi kullanılarak a ve c örgü parametreleri bulunabilir. Burada d , düzlemler arası mesafeyi, h, k, l ise Miller indislerini göstermektedir.

CdTe kristalciklerinin ortalama büyüklüğü, aşağıda verilen Scherrer formülü (Cullity vd., 2001)

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (48)$$

kullanarak hesaplandı. Bu formülde D ortalama kristalcik büyüklüğü, λ gelen X-ışınlarının dalga boyu, θ Bragg açısı ve β ise pikin yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM)'dir.



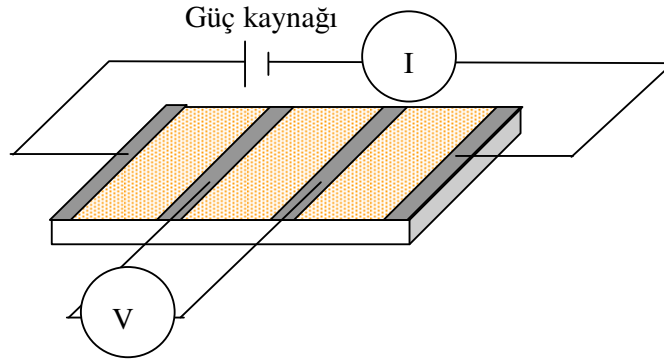
Şekil 2.3. Rigaku D/Max-III C marka X-ışını difraktometresi

2.6. Elektriksel Özdirenç Ölçümleri

Yarıiletken malzemelerin, özdirenç ölçümlerinden yararlanarak elektriksel özellikleri hakkında bilgi edinilmektedir. Bu çalışmada üretilen filmlerin özdirenç ölçümleri dört nokta yöntemiyle yapıldı. Dört nokta yöntemi, yarıiletkenlerin özdirenç ölçümlerinde en çok kullanılan yöntemdir. Örnek şeklinin düzgünlüğüne ve kontakların tam omikliğine bu yöntemde gerek bulunmamaktadır. Dört nokta yöntemini kullanmak için, örneğin en az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutları, kontaklar sisteminin boyutlarından daha büyük olmalıdır. Bu ölçümlerde küçük alanlı ve eşit aralıklı dört kontak örneğin düzlemsel yüzeyinde yerleşmektedir. Bu ölçüm için kullanılan devrenin şeması Şekil 2.4'te verilmiştir. Burada güç kaynağı açılarak yarıiletken malzemeden bir akım geçmesi sağlanır. Yarıiletkenden geçen akım bir ampermetre yardımıyla ölçülür. En içteki iki kontak arasındaki potansiyel farkı da bir voltmetre ile ölçülür. Alınan bu değerler

$$\rho = 2\pi l \frac{V}{I} \quad (49)$$

ifadesinde yazılarak yarıiletken malzemenin özdirenci hesaplanabilir. Burada l kontaklar arasındaki mesafedir.



Şekil 2.4. Özdirenç ölçümü için kullanılan devrenin şematik gösterimi

CdTe ince filmlerin iletkenlik tipleri sıcak uç yöntemi (hot probe method) kullanılarak belirlendi.

2.7. Optik Özelliklerinin Ölçülmesi

Vakumda buharlaştırma yöntemiyle üretilen CdTe ince filmlerin, tavlanan filmlerin ve üzerine çözeltiye daldırma yöntemiyle CdCl₂ kaplanarak oluşturulan CdTe/CdCl₂ ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları, oda sıcaklığında 500-2500 nm dalga boyu aralığında ‘‘JASCO-V570 double beam’’ spektrometresi kullanılarak ölçüldü.

Optiksel ölçüm, yarıiletken malzemelerin bant yapılarını tayin etme yollarının en önemlisini oluşturur. Yarıiletken malzemeler fotonlar ile uyarıldıklarında, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında elektronik geçişler meydana gelir. Bu geçişler yardımıyla yarıiletkenin yasak enerji aralığı bulunur. Yarıiletken malzemelerin optik özelliklerini belirlemede önemli niceliklerden biri geçirgenlik sabiti T 'dir. Geçirgenlik sabiti dalga boyunun bir fonksiyonu olarak elde edilir. Soğurma katsayısı ise,

$$\alpha = \frac{2,303}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (50)$$

denklemleri yardımıyla hesaplanır (Khairnar vd., 2003). Denklem (50)'de d film kalınlığı, α soğurma katsayısı ve T geçirgenlik sabitidir. Gelen fotonun enerjisi $h\nu$ olmak üzere $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre grafiği elde edilir. Elde edilen bu eğrinin lineer bölgesi dikkate alınır, $\alpha = 0$ olan yere bu eğriyi ekstrapole ederek E_g yasak enerji aralığının değeri bulunur.

2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri

Vakumda buharlaştırma yöntemiyle üretilen CdTe ince filmlerin, tavlanan filmlerin ve üzerine çözeltiye daldırma yöntemiyle CdCl₂ kaplanarak oluşturulan CdTe/CdCl₂ ince filmlerin mikroyapıları ve yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinmek için JOEL JSM-6400 model taramalı elektron mikroskobu (Şekil 2.5) ile mikrografları çekildi.



Şekil 2.5. JOEL JSM-6400 Model Taramalı Elektron Mikroskobu

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. X-Işını Kırınım Desenleri

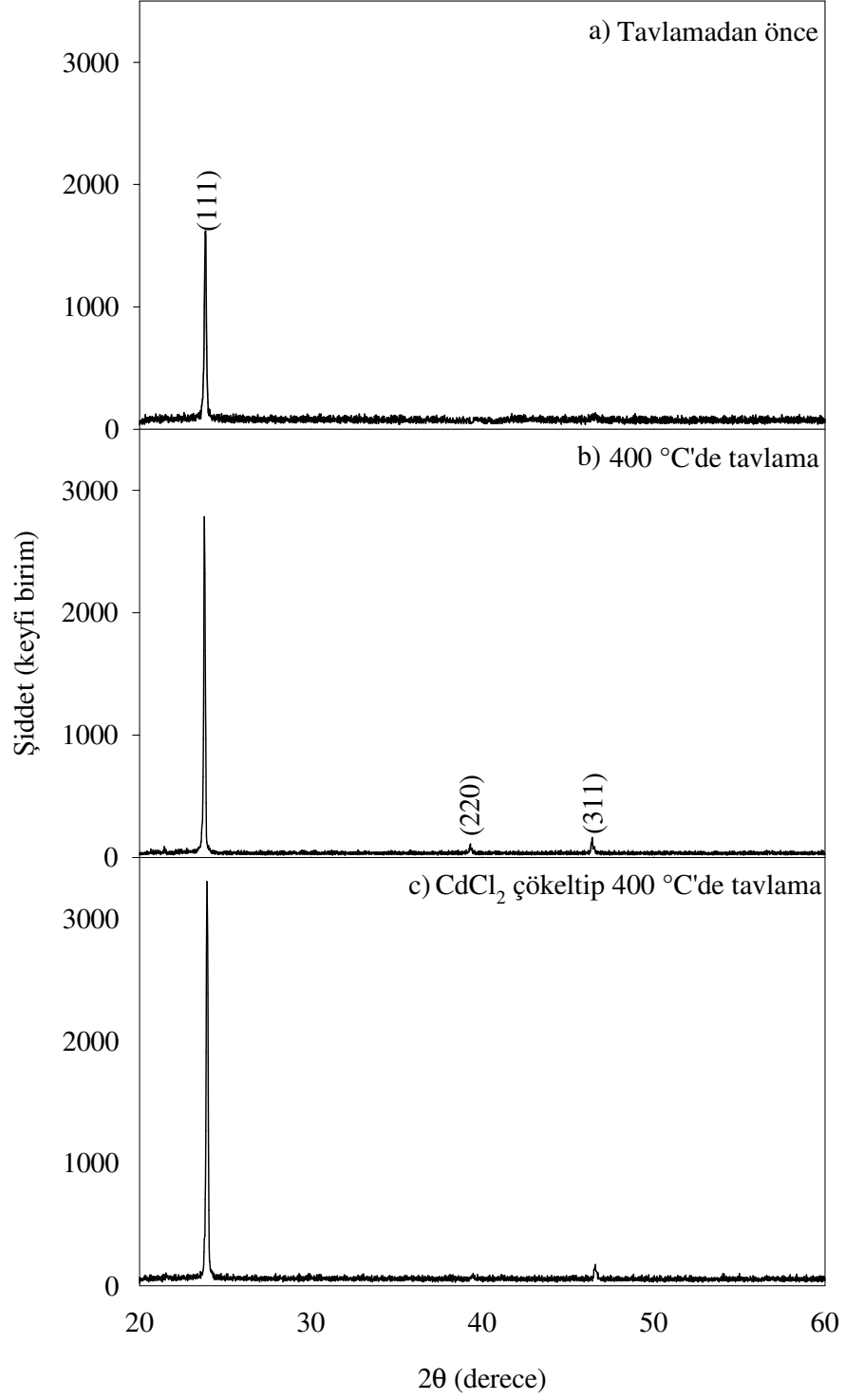
Şekil 3.1, -73 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin (a) tavlamadan önce, (b) 400 °C’de tavladıktan sonra ve (c) CdCl₂ çökeltip 400 °C’de tavladıktan sonraki X-ışınları kırınım desenlerini göstermektedir. Şekil 3.1 (a)’dan elde edilen desende, CdTe kübik fazının sadece (111) yansıma düzlemine ait pik görülmektedir. Bu sıcaklıkta üretilen CdTe ince filminin örgü parametresi X-ışınları kırınım desenlerinden hesaplanarak, $a=0,646$ nm olarak bulundu. Bulunan değer CdTe toz numunenin örgü parametresinden biraz küçüktür (0,648 nm). Örgü parametresinde ortaya çıkan farklılığın nedeni, CdTe filmi ($\alpha=5\times 10^{-6}$ /°C) ile cam altlık ($\alpha=9\times 10^{-6}$ /°C) arasında termal genişleme katsayıları farkından oluşan gerilme zorundan (tensile stress) kaynaklanabilir. Bu gerilme zoru cam altlık yerine “baryum bor silika cam” ($\alpha=4,6\times 10^{-6}$ /°C) altlıklar kullanılarak azaltılır. Şekil 3.1(b) ise -73 °C’de üretilen CdTe ince filmin 400 °C sıcaklığında hava ortamında 30 dakika tavlama ile oluşan X-ışınları kırınım desenini göstermektedir. Bu kırınım deseni incelendiğinde, piklerin tümünün CdTe’ün kübik fazının (111), (220) ve (311) yansıma düzlemlerine ait oldukları belirlendi. CdTe için belirtilen bu yansıma düzlemleri JCPDS kartlarındaki verilerle uyum içerisindedir (Pankove, 1975). Desende görüldüğü gibi, CdTe filmlerinin tavlama ile, tercihli yöneliminde ve kristal yapısında herhangi bir değişim gözlenmedi. Tavlama sonrası CdTe ince filmin (111) pik şiddetindeki artmaya ek olarak, (220) ve (311) piklerinin oluştuğu görüldü. Buna ilaveten, kırınım desenlerindeki (111) pikinin daha küçük açılara doğru kaydığı ve tavlama sonrası CdTe ince filmin örgü parametresine göre artış olduğu görüldü (Tablo 1). Literatürde yapılan bazı çalışmalara göre, tavlama süresinin artması ile (111) pik şiddetinde azalma ve (220) pik şiddetinde artmalar gözlenmektedir. Tavlama sonrası CdTe filmlerin tercihli yönelimindeki rasgeleleşme, kristal yapının yeniden kristalleşmesi şeklinde yorumlanabilir (Rami vd., 2000). Moutinho ve arkadaşları, Romeo ve arkadaşları hem farklı altlık hem de farklı yöntemler ile ürettikleri CdTe ince filmlerin tavlama ile rasgele yönelimin arttığını gözlemladiler ve bu durumu kristal yapının tekrar düzenlendiği şeklinde yorumladılar (Moutinho vd., 1998; Romeo vd., 2000).

Şekil 3.1 (c) ise, $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlere CdCl_2 çökeltip, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında hava ortamında 30 dakika tavlama sonucu elde edilen X-ışını kırınım desenini göstermektedir. CdTe ince filmi üzerine CdCl_2 çökeltip tavladıktan sonra (111) pik şiddetinde artma, hemen hemen (111) düzlemleri yönünde tercihli bir büyüme ve Tablo 1'den de örgü parametresi değerinde bir azalma olduğu görülmektedir. CdCl_2 'ün yeniden kristalleşmeyi ve tane büyümesini teşvik ederek filmin kristal yapısını iyileştirdiği şeklinde yorumlanmaktadır (Enriquez vd., 2005). Örgü parametresindeki azalma, Lalitha ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmayla uyum içindedir (Lalitha vd., 2006).

Denklem (48) ile verilen Scherrer formülü kullanılarak ince filmlerin ortalama kristalcik büyüklükleri hesaplandı. Tablo 1'den görüldüğü gibi tavlama ile beraber kristalcik büyüklüklerinde artma meydana geldiği görüldü.

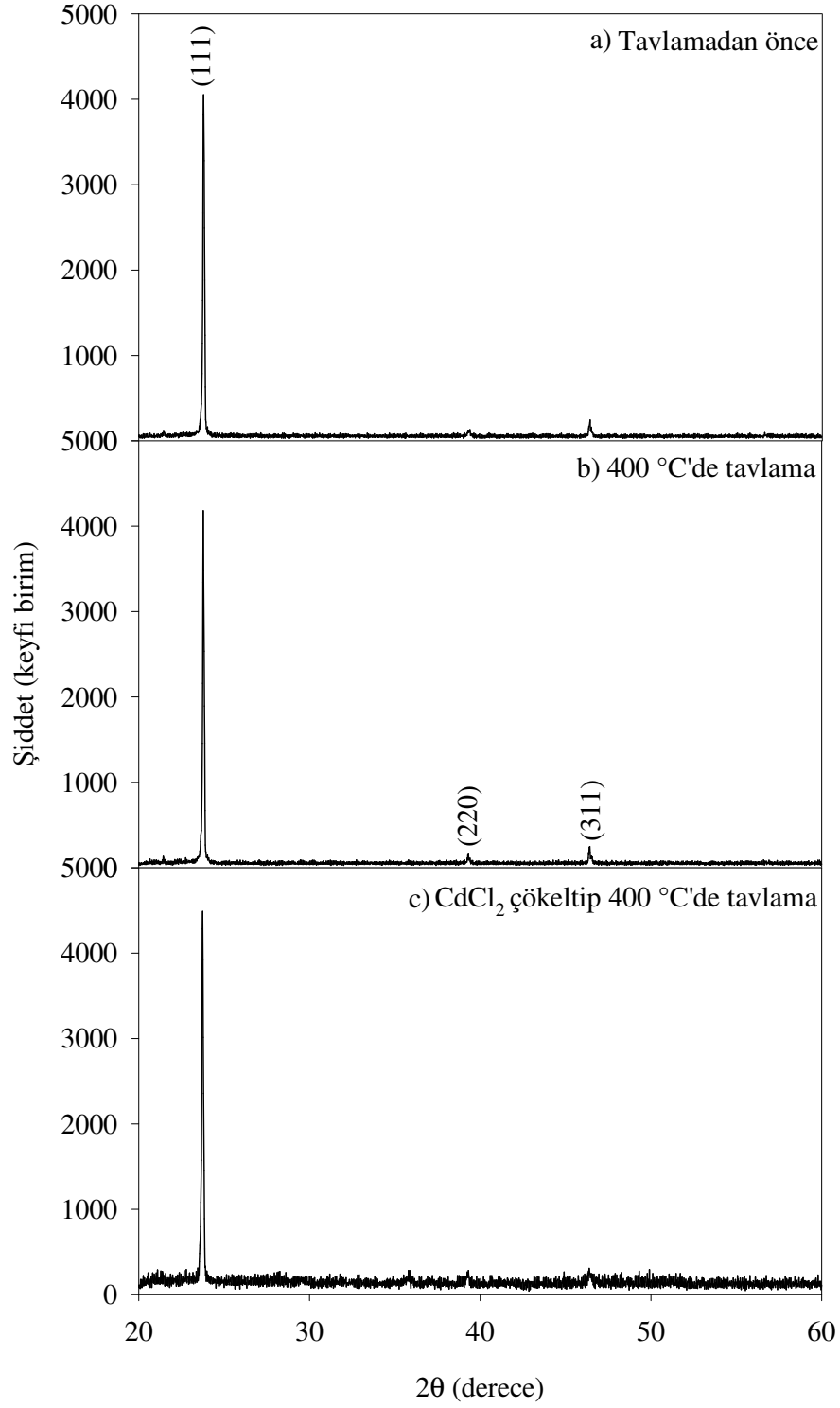
Tablo 3.1. $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ altlık sıcaklıklarında üretilen CdTe filmlerinin örgü parametresi ve kristalcik büyüklükleri

Uygulanan İşlem	a (nm)	D (nm)
Toz Numune	0,648	-
$-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilip tavlınmamış	0,646	37
$-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilip $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlınmış	0,649	46
$-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilip CdCl_2 çökeltip tavlınmış	0,643	50
$27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilip tavlınmamış	0,649	42
$27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilip $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlınmış	0,648	48
$27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilip CdCl_2 çökeltip tavlınmış	0,643	52



Şekil 3.1. -73 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleri

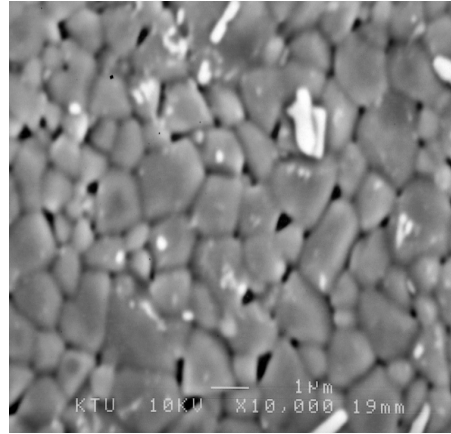
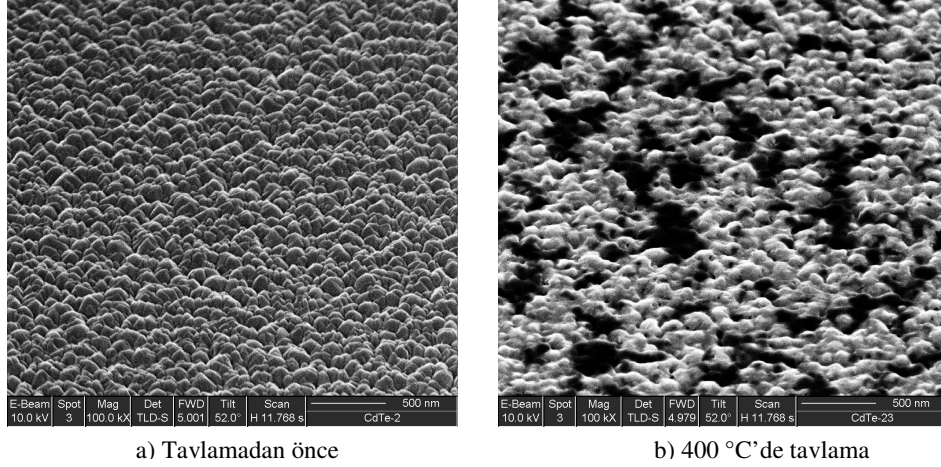
Şekil 3.2, 27 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin (a) tavlamadan önce, (b) 400 °C'de tavladıktan sonra ve (c) CdCl₂ çökeltip 400 °C'de tavladıktan sonraki X-ışınları kırınım desenlerini göstermektedir. -73 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmleriyle 27 °C altlık sıcaklığında üretilen filmlerin hemen hemen benzer X-ışını kırınım desenlerine sahip olduğu görülmektedir. Ancak, -73 °C altlık sıcaklığında üretilen filmlere kıyasla 27 °C altlık sıcaklığında üretilen filmlerin (111) pik şiddetinde tavlama öncesi, tavlama sonrası ve CdCl₂ çökeltip tavladıktan sonra önemli bir değişiklik gözlenmedi. Örgü parametresindeki değişimler -73 °C'de üretilen CdTe ince filmlere benzer davranış gösterdi. 27 °C altlık sıcaklığında elde edilen filmlerin kristalcik büyüklükleri Tablo 1 ile verildiği gibidir. 400 °C'de tavlama ile birlikte kristalcik büyüklüklerinde bir artış görülmektedir.



Şekil 3.2. 27 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleri

3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri

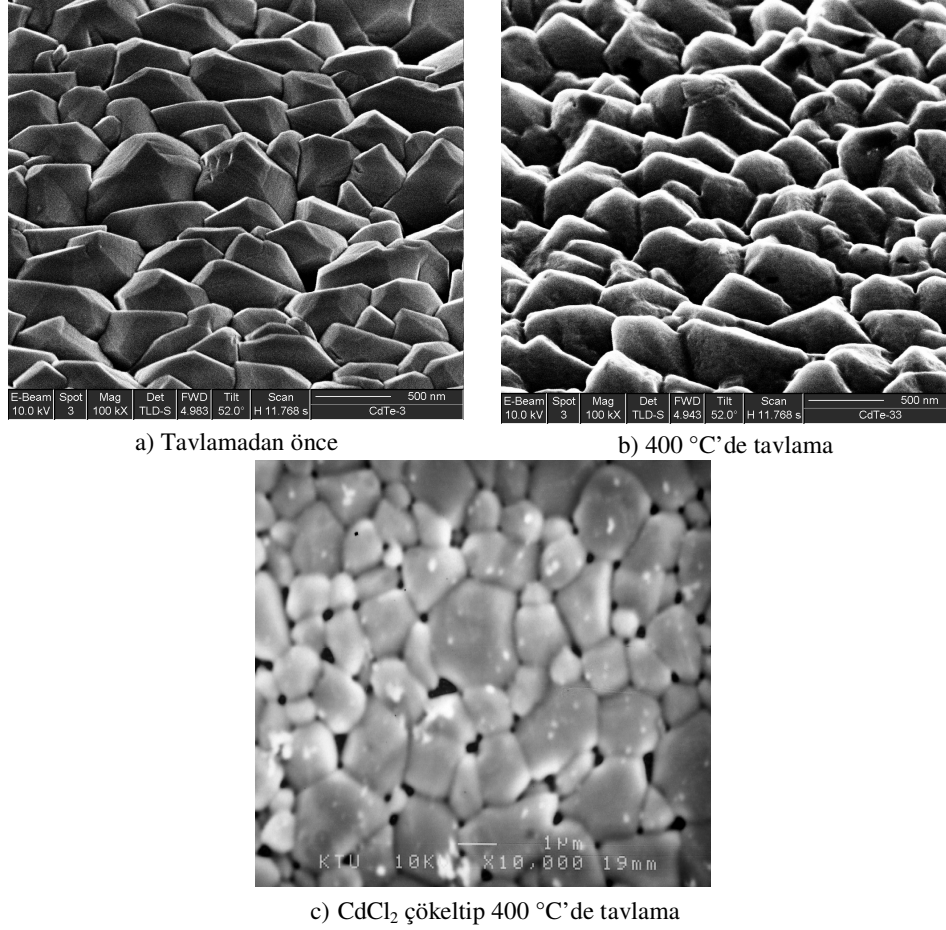
Şekil 3.3, $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin (a) tavlamadan önce, (b) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavladıktan sonra ve (c) CdCl_2 çökeltip $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavladıktan sonraki yüzey fotoğraflarını göstermektedir. Şekil 3.3 (a)'da görülen SEM fotoğrafından yapının çok sıkı ve ortalama tane büyüklüklerinin yaklaşık 100-150 nm olduğu görülmektedir. Literatürde bu durum, düşük altlık sıcaklığı kullanılarak üretilen filmlerin başlangıç çekirdeklenmesinin kolay olduğu ve çok sayıda çekirdek oluştuğu şeklinde yorumlanmaktadır (Lee vd., 2003). Şekil 3.3 (b)'de CdTe ince filmini $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlama ile beraber tane büyüklüğünde fazla bir değişiklik olmazken, tane şeklinde ise açılı yüzeyli (facet) yuvarlak yüzeyli (round) geçiş olduğu gözlemlendi. Ayrıca tavlama ile tanelerin iç içe girerek, erime olayının başladığı ve kristal tanelerinin birbirlerinden ayrılarak siyah renkli bölgelerin oluştuğu görüldü. Belyaev ve arkadaşları düşük altlık sıcaklığında büyütülen CdTe ve CdS filmlerinin adacık büyüme modeli (Island Growth Mode) ile büyüdüğünü açıkladılar (Belyaev vd., 2003). Tavlama sürecinde oluşan bu adacıklar, filmdeki gerilmelerden dolayı birbirlerinden ayrılarak SEM fotoğrafında görülen süreksiz bölgelere neden olabilir. Şekil 3.3 (c)'de ise, CdCl_2 ve tavlama işleminden sonra yüzey morfolojisinin önemli bir şekilde değiştiği görüldü. Burada tane büyüklüğünün artmasına ilaveten, tane sınırları arasında boşluklar oluştuğu SEM fotoğrafından gözlemlendi. CdCl_2 'ün CdTe ince filmlerinin yüzey morfolojisine etkisi ile ilgili birçok yayın mevcuttur. Bu yayınlarda CdCl_2 'ün CdTe ince filmlerinin tane büyüklüğünü artırdığı ve CdS/CdTe güneş pili uygulamalarında CdS ile CdTe filmlerinin arasında oluşan örgü uyumsuzluğunun sebep olduğu gerilmeleri azalttığı bilinmektedir (Shah vd., 2005; Romeo vd., 2004).



Şekil 3.3. -73 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin yüzey fotoğrafları

Şekil 3.4, 27 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin (a) tavlama öncesi, (b) 400 °C'de tavladıktan sonra ve (c) CdCl₂ çökeltip 400 °C'de tavladıktan sonraki yüzey fotoğraflarını göstermektedir. Şekil 3.4 (a)'dan görüldüğü gibi, altlık sıcaklığının 27 °C'ye yükselmesiyle tane büyüklüklerinin yaklaşık 500 nm'ye çıktığı ve tanelerin de açılı yüzeylere sahip oldukları görülmektedir. Şekil 3.4 (b)'de tavlama ile, tane büyüklüklerinde herhangi bir değişim olmazken, tanelerin şeklinde ise açılı yüzeyliden yuvarlak yüzeyliye geçiş olduğu gözlemlendi. -73 °C'de büyütüldükten sonra tavlama yapılan CdTe filmde görülen siyah renkli düzensiz bölgeler, 27 °C'de üretilip tavlama yapılan film için görülmedi. Bunun sebebi filmin katman-katman büyümesinden kaynaklanabilir. Şekil 3.4 (c) ise, 27 °C altlık sıcaklığında üretildikten sonra CdCl₂ çökeltip tavlama işlemleriyle ortaya çıkan durum, Şekil 3.3 (c)'dekine benzerdir. Bu benzerlik tane büyüklüklerinde artma ve tane sınırları

arasında boşlukların oluşması şeklindedir. Ancak Şekil 3.4 (c)'deki filmin tane büyüklükleri, Şekil 3.3 (c)'dekine göre daha büyüktür.

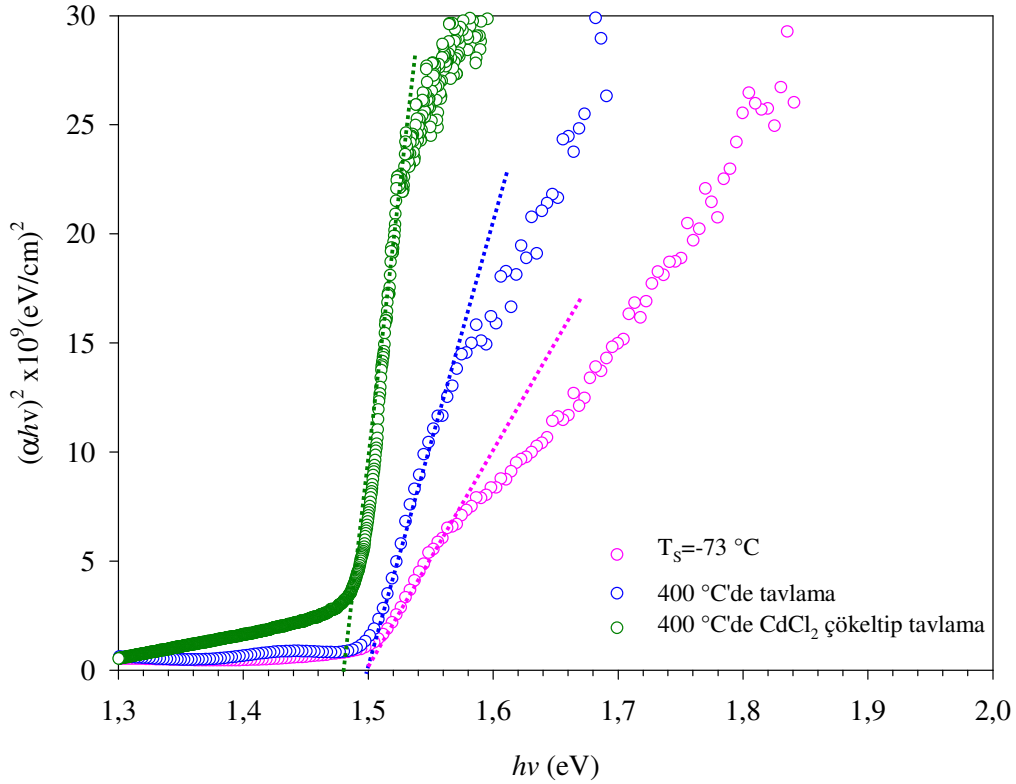


Şekil 3.4. 27 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin yüzey fotoğrafları

CdTe ince filmlerin tane büyüklüklerindeki değişimler yapı bölge modeli (Structure Zone Model) ile açıklanabilir. Bu modele göre, $T_a/T_k < 0,3$ olduğunda (T_a altlık sıcaklığı ve T_k ise kaynak sıcaklığı) taneler küçük yapıda oluşurken, $0,3 < T_a/T_k < 0,5$ aralığında ise taneler daha büyük yapıda oluşmaktadır. -73 °C altlık sıcaklığında üretilen ($T_a/T_k = 0,22$) CdTe ince filmin tane büyüklüğü, 27 °C'de üretilen filme ($T_a/T_k = 0,34$) kıyasla küçük olduğu SEM fotoğraflarından görüldü. Bu sonuçlar yapı bölge modeli ile uyum içerisindedir (Luschitz vd., 2007).

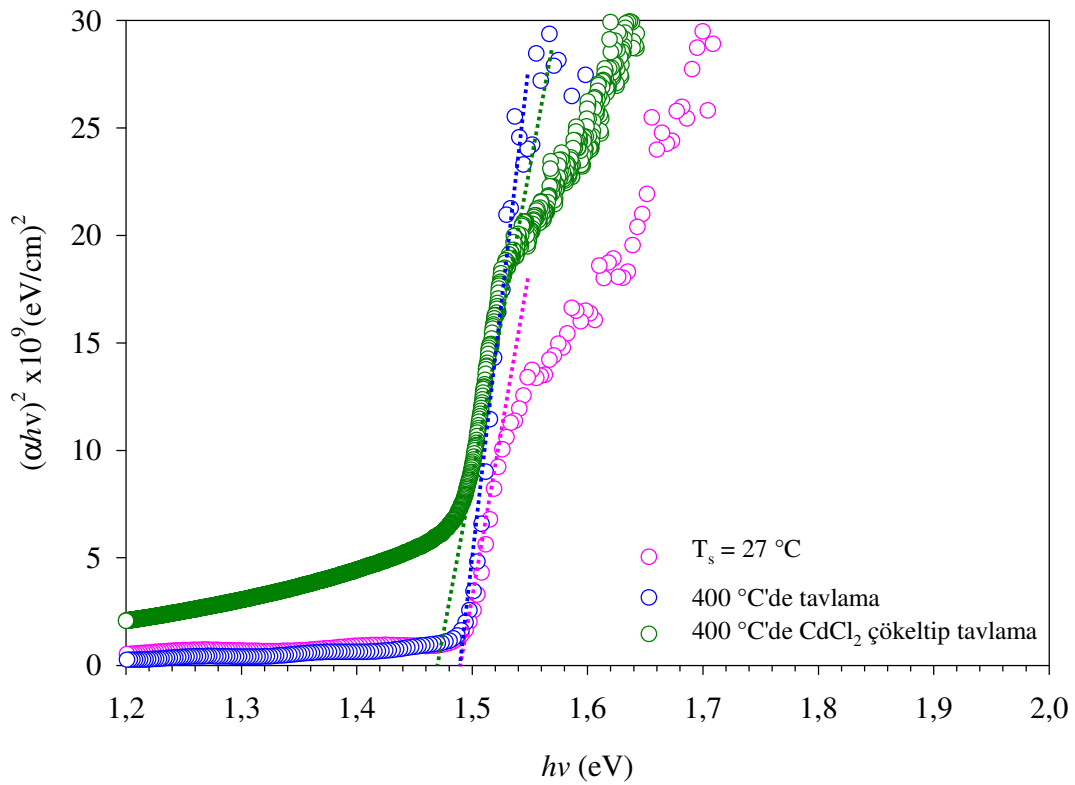
3.3. Optik Özelliklerin İncelenmesi

Şekil 3.5, $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin (a) tavlamadan önce, (b) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavladıktan ve (c) CdCl₂ çökeltip $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavladıktan sonraki $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi, CdTe ince filmleri direk geçişli yasak enerji aralığına sahiptirler. Tavlınmamış ve $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlınmış filmlerin yasak enerji aralığı (E_g) değerleri $1,50\text{ eV}$ 'dur. CdCl₂ çökeltip tavlama işlemi sonrası, eğride bir dikleşme olmakta ve E_g 'nin değeri $1,48\text{ eV}$ 'a düşmektedir. Bu durum literatürde filmin kristal yapısının iyileşmesi, valans bandı ile iletim bandı arasında var olan kusur seviyelerinin azalması ve stokiometri değişimi şeklinde yorumlanmaktadır (Cruz vd., 2001; Lalitha vd., 2006).



Şekil 3.5. $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi

Şekil 3.6 ise, 27 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin (a) tavlamadan önce, (b) 400 °C’de tavladıktan sonra ve (c) CdCl₂ çökeltip 400 °C’de tavladıktan sonraki $(\alpha h\nu)^2$ ’nin $h\nu$ ’ye göre değişimini göstermektedir. Tavlınmamış ve tavlınmış filmlerin yasak enerji aralığı 1,49 eV iken, CdCl₂ çökeltip tavlama işlemi sonrası ise yasak enerji aralığının değeri 1,47 eV olarak tespit edilmiştir. Böylece 27 °C altlık sıcaklığında üretilen filmler -73 °C altlık sıcaklığında üretilen filmlerle, yasak enerji aralığı değişimi açısından benzer özellikler göstermektedirler.



Şekil 3.6. 27 °C altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ ’nin $h\nu$ ’ye göre değişimi

3.4. Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi

Genellikle vakum buharlaştırma yöntemi ile büyütülen CdTe ince filmler n-tipi iletkenliğe sahiptir. CdTe ince filminin büyütülmesi esnasında kadmiyum boşlukları, kadmiyum ara yerleri, tellür boşlukları ve tellür ara yerleri gibi doğal kusurlar oluşur. Bu doğal kusurlardan kadmiyum boşlukları ve tellür ara yerleri CdTe filmin iletkenliğini p-tipine dönüştürürken, tellür boşlukları ve kadmiyum ara yerleri ise n-tipi iletkenlik sağlar. Hem $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de hem de $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ üretilen CdTe ince filmlerin iletkenlik tipleri sıcak uç yöntemi ile n-tipi olarak belirlendi. Ancak, tavlama sonrası her iki altlık sıcaklığında üretilen filmlerin iletkenlikleri p-tipine dönüştüğü tespit edildi. Bunun nedenin kadmiyum ara yer kusurlarının azalması ve kadmiyum boşluklarının artması ile açıklanabilir (Basol, 1988).

Tablo 2'de $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin (a) tavlama öncesi, (b) tavladıktan sonra ve (c) CdCl_2 çökeltip $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavladıktan sonraki öz direnç değerleri görülmektedir. Tablo 2'den görüldüğü gibi, $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilen filmin $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlama ile öz direnç değerinde artma olduğu görüldü. Öz dirençteki bu artış, SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi yapıdaki süreksiz bölgelere atfedilebilir. CdCl_2 çökeltip tavlama işlemi sonrasında oluşan öz dirençteki artış ise, taneler arasında oluşan boşluklardan kaynaklanmış olabilir.

Tablo 3.2. $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ altlık sıcaklıklarında üretilen CdTe ince filmlerin öz direnç değerleri

Uygulanan İşlem	Öz direnç ρ ($\Omega \times \text{cm}$)
$-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilip tavlama yapılmamış	$1,4 \times 10^5$
$-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilip $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlama yapılmış	$5,0 \times 10^7$
$-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilip CdCl_2 çökeltip tavlama yapılmış	$5,0 \times 10^6$
$27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilip tavlama yapılmamış	$1,5 \times 10^5$
$27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilip $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlama yapılmış	$8,8 \times 10^7$
$27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilip CdCl_2 çökeltip tavlama yapılmış	$5,0 \times 10^6$

27 °C altlık sıcaklığında üretilen filmler 400 °C'de tavlendiğinde da özdirenç değerlerinde benzer bir şekilde artma meydana geldiği görüldü. Özdirençteki bu artış, tavlama ile beraber tane içlerinde ve tane sınırlarında doğal kusur seviyelerinin neden olduğu stokiometri değişimlerine yorumlanabilir (Melendez-Lira vd., 1989; Al-Dhafiri, 2002). CdCl₂ çökeltip tavlama işlemi sonrasında olan özdirençteki artma ise, yine taneler arasında oluşan boşluklardan kaynaklanabilir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, CdS/CdTe ve CdO/CdTe güneş pillerinde soğurma katmanı olarak kullanılan CdTe ince filmlere 400 °C sabit sıcaklıkta, tavlama ve CdCl₂/tavlama işlemlerinin etkileri araştırıldı. İlk olarak, termal buharlaştırma yöntemi ile CdTe ince filmler cam altlıklar üzerinde -73 °C ve 27 °C altlık sıcaklıklarında üretildi. Üretilen filmlerin (a) tavlamadan önce, (b) tavladıktan sonra ve (c) CdCl₂ çökeltip 400 °C'de tavladıktan sonra yapısal, yüzeysel, elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi amaçlandı. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- -73 °C ve 27 °C altlık sıcaklıklarında üretilen CdTe ince filmlerinin (111) yansıma düzlemleri boyunca kübik yapıda büyüdüğü görüldü.
- Tavlama sonrası filmlerin (111) pik şiddetindeki artmaya ek olarak, (220) ve (311) piklerinin oluştuğu tespit edildi.
- Scherrer formülü ile CdTe filmlerinin kristalcik büyüklükleri hesaplandı ve tavlama ile kristalcik büyüklüklerinde artmalar olduğu görüldü. CdCl₂ çökeltip tavlandıktan sonra ise, pik şiddetlerinde ve kristalcik büyüklüklerindeki artışın daha fazla olduğu belirlendi.
- -73 °C'de üretilen filmlerin tane büyüklükleri, 27 °C üretilen filmlerin tane büyüklüklerinden daha küçük olduğu SEM fotoğraflarından anlaşıldı.
- -73 °C'de üretilen filmlerin tavlama sonucunda tanelerin eriyerek yuvarlak şekle sahip olduğu, 27 °C üretilen filmlerde ise erimenin kısmen gerçekleştiği ve tanelerin yuvarlaklaştığı görüldü.
- Her iki üretim sıcaklığında da CdCl₂ çökeltip tavlama ile tanelerin daha da büyüdüğü ve taneler arasında boşlukların oluştuğu gözlemlendi.
- Soğurma ölçümlerinden, -73 °C ve 27 °C altlık sıcaklığında üretilen filmlerin yasak enerji aralığı (E_g) sırasıyla, 1,50 eV ve 1,49 eV olarak bulundu.
- Tavlama sonrası her iki altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmlerin yasak enerji aralığında değişimler gözlemlenmedi. CdCl₂ çökeltip tavlama işlemi sonrası ise hem soğurma eğrisinde bir dikleşme hem de yasak enerji aralığında azalmalar olduğu gözlemlendi.
- -73 °C ve 27 °C altlık sıcaklıklarında üretilen filmlerin n-tipi iletkenliğe sahip olduğu, filmleri tavlama ile iletkenliklerinin p-tipine dönüştüğü ve öz direnç değerlerinde

de artmalar olduğu tespit edildi. CdCl_2 çökeltip tavlama yapıldığında ise öz direnç değerlerindeki artışın daha az olduğu belirlendi.

5. ÖNERİLER

II-VI grubu yarıiletken bileşiklere ait olan CdTe ince filmleri güneş pili, diyot ve transistör yapımı gibi çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Özellikle güneş pillerinde soğurma katmanı olarak kullanılan CdTe ince filmlerinin tane boyutunun büyük olması istenir. Düşük altlık sıcaklığında üretilen filmlerin tane boyutları küçük olduğundan güneş pili uygulamalarında tercih edilmemektedir. Ancak, CdS/CdTe güneş pillerinde pencere katmanı olarak büyütülen CdS'ün küçük tane boyutuna sahip olması, bu güneş pillerinin verimini artırması beklenir. CdS katmanının küçük taneli olarak üretilmesi, hem optik kayıpları hem de ara yüzeyde oluşan S atomlarının CdTe katmanına ve Te atomlarının da CdS katmanına difüzyonunu azaltır. Ayrıca, küçük tane boyutunda üretilen CdTe ince filmler diyot, transistör ve dedektör gibi cihazların yapımında kullanılarak, mevcut yüksek altlık sıcaklığında üretilen CdTe ince filmleri ile yapılan cihazlara alternatif oluşturabilir.

II-VI grubu yarıiletken bileşiklere ait olan CdS, ZnTe, ZnSe gibi ince filmler düşük altlık sıcaklıklarında üretilerek yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri daha detaylı olarak incelenebilir. Ayrıca, CdS ince filmler hem düşük altlık sıcaklığında hem de oda sıcaklığında SnO₂ kaplanmış altlıklar üzerinde büyütülerek ve üzerine Cu ve Te gibi metaller buharlaştırılarak Cu-Te/CdS/SnO₂ diyotları elde edilerek karakteristik özellikleri araştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Abbas Shah, N., Ali, A., Ali, Z., Maqsood, A. and Aqili, A.K.S., 2005. Properties of Te-rich Cadmium Telluride Thin Films Fabricated by Closed Space Sublimation Technique, Journal of Crystal Growth, 284, 477-485.
- Adirovich, E. I., Yuaborand, Y.M. and Yagudaev, G.R., 1969. Photoelectric Effects in Films Diyotes with CdS-CdTe Heterojunctions, Fiz. Tekn. Popuprodnikov, 3, 81-85.
- Al-Dhafiri, A.M., 2002. Isothermal and Isochronal Studies of the Structural and Electrical Properties of CdTe, Cryst. Res. Technol., 37, 950-957.
- Bacaksiz, E., Basol, B.M., Altunbaş, M., Novruzov, V., Yanmaz, E. and Nezir, S., 2007. Effects of Substrate and Post-Deposition Anneal on Properties of Evaporated Cadmium Telluride Films, Thin Solid Films, 515, 3079-3084.
- Basol, B., 1993. Preperation Techniques for Thin Films Solar Cells, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl., 32-3, 35-40.
- Basol, B.M., 1988. Electrodeposited CdTe and HgCdTe Solar Cells, Solar Cells, 23, 69.
- Belyaev, A.P. and Rubets, V.P., 2001. Heteroepitaxy of II-VI Compound Semiconductors on Cooled Substrates, Semiconductors, 35, 279-282.
- Belyaev, A.P., Rubets, V.P., Nuzdhin, M.Y. and Kalinkin, I.P., 2003. Effect of Higly Nonequilibrium Conditions on the Stoichiometry of Cadmium Telluride Layer Obtained by Vapor-Phase Condensation, Semiconductors, 37, 617-619.
- Bosio, A., Romeo, N., Mazzamuto, S. and Canevari, V., 2006. Polycrystalline CdTe Thin Films for Photovoltaic Applications, Progress in Crystal and Characterization of Materials, 52, 247-279.
- Chambers, S.A., 2000. Epitaxial Growth and Properties of Thin Film Oxides, Surface Science Reports, 39, 105-180.
- Chu, T.L., Chu, S.S., Ferekides, C., Wu, C. Q., Britt, J. and Wang, C., 1992. High Efficiency Thin Film CdS/CdTe Heterojunction Solar Cells, Journal of Crystal Growth, 117, 1073.
- Cruz, L.R., Matson, R. and De Avillez, R.R., 2001. Processing of CdTe Thin Films by the Stacked Elemental Layer Method: Compound Formation and Physical Properties, Material Letters, 47, 63-70.
- Cullity, B.D. and Stock, S.R., 2001. Elements of X-Ray Diffraction, Third Edition, Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, New Jersey, USA.
- Duchemin, S., Bougnot, J. and Kaka, M., 1986. Crystallographic and Morphological Characterization of Sprayed CdZnS Thin Films, Thin Solid Films, 136, 289-298.
- Enriquez, J.P. and Mathew, X., 2005. Anneal Induced Recrystallization of CdTe Films Electrodeposited on Stainless Steel Foil: The Effect of CdCl₂, Journal of Material Science:Materials in Electronics, 16, 617-621.

- Feigelson, R.S., N'Diaye, A., Yin, Shaiw-Yih and Bube, R.H., 1977. II-VI Solid Films by Spray Pyrolysis, Journal of Applied Physics, 48, 7.
- Grosvenor, C.R.M., 1989. Microelectronic Materials, Bristol, England
- Khairnar, U.P., Bhavsar, D.S., Vaidya, R.U. and Bhavsar, G.P., 2003. Optical Properties of Thermally Evaporated Cadmium Telluride Thin Films, Materials Chemistry and Physics, 80, 421-427.
- Lalitha, S., Sathyamoorthy, R., Senthilarasu, S. and Subbarayan, A., 2006. Influence of CdCl₂ Treatment on Structural and Optical Properties of Vacuum Evaporated CdTe Thin Films, Solar Energy Mat. & Solar Cells, 90, 694-703.
- Lee, J.H., Lim, D.G. and Yi, J.S., 2003. Electrical and Optical Properties of CdTe Films Prepared by Vacuum Evaporation with Close Spacing between Source and Substrate, Solar Energy Materials & Solar cells, 75, 235-242.
- Liu, G., Schulmeyer, T., Brötz, J., Klein, A. and Jaegermann, W., 2003. Interface Properties and Band Alignment of Cu₂S/CdS Thin Film Solar Cells, Thin Solid Films, 431-432, 477-482.
- Luschitz, J., Lakus-Wollny K., Klein, A. and Jaegerman, W., 2007. Growth Regimes of CdTe Deposited by Close-Spaced Sublimation for Application in Thin Film Solar Cells, Thin Solid Films, in press.
- Melendez-Lira, M., Jimenez-Sandova, S. and Hernandez-Calderon, I., 1989. Band Gap and Optical Constants of Microcrystalline CdTe Thin Films, Journal of Vac. Sci. & Technol. A Vac. Surf. Films, 7, 1428.
- Moutinho, H.R., Al-Jassim, M.M., Levi, D.H., Dippo, P.C. and Kazmerski, L.L., 1998. Effect of CdCl₂ Treatment on the Recrystallization and Electro-Optical Properties of CdTe Thin Films, J. Vac. Sci. A, 16, 1251.
- Moutinho, H.R., Hasoon, F.S., Abulfotuh, F. and Kazmerski, L.L., 1995. Investigation of Polycrystalline CdTe Thin Films Deposited by Physical Vapor Deposition, Closed Space Sublimation, and Sputtering, J. Vac. Sci. Techn. A, 13, 2877.
- Oral, Muzaffer., 1979. Güneş Pilleri, E.Ü. Yayınları.
- Pankove, J.J., 1975. Optical Processes in Semiconductors, Dover, New York.
- Patil, P.S., 1999. Versatility of Chemical Spray Pyrolysis Technique, Mater. Chem. Physc., 59, 185-198.
- Purica, M., Budianu, E., Rusu, E. and Arabadji, P., 2006. Electrical Properties of the CdS/InP Heterostructures for Photovoltaic Applications, Thin Solid Films, 511-512, 468-472.
- Ramadan, A.A., Abd-El Mongy, A., Ahmed Farag, I.S., El-Shabiny, A.M., Radwan, F.A., Ismail, H.I. and Hashem, H.M., 2003. Thickness-Dependence of Stoichiometry and Microstructure Characteristics in Correlation with Conductivity Type of CdTe Films, Thin Solid Films, 423, 146-452.
- Rami, M., Benamar, E., Fahoume, M., Chraibi, F. and Ennaoui, A., 2000. Effect of Heat Treatment with CdCl₂ on the Electrodeposited CdTe/CdS Heterojunction, M. J. Condensed Matter, 3, 66.

- Romeo, A., Batzner, D.L., Zogg, H. and Tiwari, A.N., 2000. Recrystallization in CdTe/CdS, Thin Solid Films, 361-362, 420-425.
- Romeo, A., Terheggen, M., Abou-Ras, D., Batzner, D.L., Haug, F.-J., Kalin, M., Rudmann, D. and Tiwari, A.N., 2004, Development of Thin-film Cu(In,Ga)Se₂ and CdTe Solar Cells, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 12, 93-111.
- Sudharsanan, R. and Rohatgi, A., 1991. Investigation of Metalorganic Chemical Vapor Deposition Grown CdTe/CdS Solar Cells, Solar Cells, 31, 143-150.
- Vamsi Krishna, K., Dutta, V. and Paulson, P.D., 2003. Effect of Electric Field on Spray Deposited CdTe Thin Films, Thin Solid Films, 444, 17-22.
- Ward, J.S., Ramanathan, K., Hasoon, F.S., Coutts, T.J., Keane, J., Contreras, M.A., Moriarty, T. and Noufi, R., 2002. A 21,5 % Efficient Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Concentrator Solar Cell, Prog. Photovolt: Res. Appl., 10, 41-46.
- Wu, X., Keane, J.C., Dhere, R.G., Dehart, C., Ablin, D.S., Duda, A., Gessert, T.A., Asher, S., Levi, D.H. and Sheldon, P., 2002. 16,5 % Efficiency CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, Germany, 995-1000.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Rize ilinin İkizdere ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğreniminin bir kısmına Erzurum'da devam ettikten sonra geri kalanını Trabzon'da tamamladı. 2000 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2004 yılında lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2005 yılında Fen Bilimleri Enstitüsünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başlayan ve halen K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde görevini sürdüren Salih YILMAZ, İngilizce bilmektedir.