T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FOTOVOLTAİK GÜNEŞ GÖZESİ UYGULAMALARI İÇİN $Cd_{1-x}Zn_xS$ İNCE FİLMLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Türker YAPAN

Fizik Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **08/09/2014**

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Vildan BİLGİN

ÇANAKKALE

Türker YAPAN tarafından Doç. Dr. Vildan BİLGİN yönetiminde hazırlanan ve **08/09/2014** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**Fotovoltaik Güneş Gözesi Uygulamaları İçin $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmlerinin Büyütülmesi ve Karakterizasyonu**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr. Vildan BİLGİN
Başkan .....

Yrd. Doç. Dr. Ayşe KÜÇÜKARSLAN
Üye .....

Yrd. Doç. Dr. Kadir ERTÜRK
Üye .....

Sıra No:.....

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Türker YAPAN

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması süresince yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve birikimlerini her zaman paylaşan ve çalışma süresince gösterdiği destek ve ilgiden dolayı saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Vildan BİLGİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma süresince yaşadığım tüm zorluklarda yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve birikimleriyle en zor anlarımda hep yanımda olan Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fizik Bölümü doktora öğrencisi Barbaros Demirselçuk'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Filmlerin kalınlık, AFM, optik ve elektriksel ölçümleri için yardımlarını esirgemeyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyeleri Sayın Doç. Dr. Suat PAT, Prof. Dr. Ferhunde ATAY, Prof Dr. İdris AKYÜZ ve Yrd. Doç Dr. Sema KURTARAN'a, XRD ölçümleri için yardımlarını esirgemeyen Eskişehir Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç Dr. Erhan AYAS'a ve filmlerin bazı ölçümlerinin alınmasında maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen Namık Kemal Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadir ERTÜRK'e ve yüksek lisans öğrencisi Mehmet AYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, hayatım boyunca hep yanımda olan ve her türlü konuda bana destek olan başta çok sevdiğim anneme, abime, teyzeme ve enişteme olmak üzere, sevgili arkadaşlarım Ercan ÖZSOY, Hakan OBALI, Yunus Emre DEMİR, Ömer SERT ve isimlerini yazmakla sığdıramayacağım diğer arkadaşlarıma ve bu noktaya kadar ulaşmama katkıda bulunan Sayın Bilgin DEMİRÖREN önderliğindeki Parsat Piston A.Ş. ailesine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Türker YAPAN

Çanakkale, Eylül 2014

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Soğurma
a	Örgü sabiti
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ASTM	American society for testing materials
B,FWHM	Yarı pik genişliği
b	Örgü sabiti
c	Örgü sabiti
cm	santimetre
d	Kalınlık, Düzlemler arası mesafe
dk	Dakika
eV	Elektron volt
E_a	Akseptör enerji seviyesi
E_d	Donör enerji seviyesi
E_f	Fermi enerjisi seviyesi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_0	Urbach parametresi
E	Enerji-Elektrik alan
fcc	Yüzey merkezli kübik
g	Gram
h	Planck sabiti
I	Geçen ışık şiddeti-Akım
$I_0/I_A/I_T/I_R$	Gelen/Soğurulan/Geçirilen/Yansıyan ışık şiddeti
K	Kelvin
k	Sönüm katsayısı, elektron dalga vektörü
L	Uzunluk
l	Kontak uzunluğu
LED	Işık yayan diyot
M	Molar
meV	Mili elektron volt
ml	Mili litre
n/p	Elektron/Hol yoğunluğu
n	Kompleks kırılma indisi, Tam sayı
n_0	Kırılma indisi

NIR	Yakın kızılötesi
nm	Nanometre
R	Yansıma-Direnç
R_a	Pürüzlülük
rad	Radyan
S	Kesit alanı
q	Taşıyıcı yükü
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
T	Geçirgenlik-Sıcaklık
t	Tane büyüklüğü
TC	Yapılanma katsayısı
UV-VIS	Morötesi (Ultraviyole)-Görünür bölge
V	Gerilim
XRD	x-ışını difraktometresi
(hkl)	Miller indisleri
α	Lineer soğurma katsayısı
λ	Dalgaboyu
θ_B	Bragg açısı
2θ	Kırınım açısı
ν	Frekans
σ	Elektriksel iletkenlik
ρ	Elektriksel özdirenç
δ	Dislokasyon yoğunluğu
Å	Angstrom
°C	Santigrat derece
Ω.cm	Ohm santimetre
μm	Mikrometre

ÖZET

FOTOVOLTAİK GÜNEŞ GÖZESİ UYGULAMALARI İÇİN $Cd_{1-x}Zn_xS$ İNCE FİLMLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Türker YAPAN
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Vildan BİLGİN
08/09/2014, 86

Bu çalışmada $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmleri kimyasal püskürtme tekniği ile 300±5 °C taban sıcaklığında cam yüzeyler üzerine büyütülmüştür. Filmlerin optik özellikleri, UV-VIS ve floresans spektrofotometreleri ile incelenmiş olup, geçirgenlik, yansıma, soğurma, kırılma indisi, sönüm katsayısı, yasak enerji aralığı, Urbach parametresi ve fotolüminesans spektrumu gibi bazı optik parametreleri belirlenmiştir. Filmlerin optik geçirgenliklerinin yaklaşık %30-50, yasak enerji aralıklarının 2.43-3.59 eV ve Urbach parametrelerinin ise 64-242 meV aralıklarında değiştikleri tespit edilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri, dört nokta uç tekniği ile incelenmiş ve elektriksel özdirenç ile elektriksel iletkenlik değerleri belirlenmiştir. Filmlerin yüzeysel özellikleri için, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmış olup, film yüzeylerinin homojen dağılıma sahip olup olmadıkları incelenmiş ve filmlerin hemen hemen homojen yüzeylere sahip oldukları gözlenmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri, x-ışını difraktometresi (XRD) ile incelenmiş ve bütün filmlerin polikristal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Filmlerin XRD desenleri ile, yapılanma katsayıları, ortalama tane büyüklükleri, dislokasyon yoğunlukları, örgü sabitleri ve birim hücre hacmi gibi bazı yapısal parametreleri belirlenmiştir. Yapılan bu incelemeler sonucunda, başlangıç püskürtme çözeltisindeki Zn miktarının artışına bağlı olarak filmlerin bazı fiziksel özelliklerinde önemli değişimler olduğu belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmleri, Kimyasal Püskürtme, Elektrik, Optik, Yüzeysel, Yapısal Özellikler, XRD, SEM, AFM, UV-VIS, Fotolüminesans.

ABSTRACT

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF $Cd_{1-x}Zn_xS$ THIN FILMS FOR PHOTOVOLTAIC SOLAR CELL APPLICATIONS

Türker YAPAN
Çanakkale Onsekiz Mart University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Master of Science Thesis in Physics
Advisor: Assoc. Prof. Dr. Vildan BİLGİN
08/09/2014, 86

In this work, $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) thin films were deposited onto glass substrates at substrate temperature of 300±5 °C by spray pyrolysis technique. Optical properties of the films were examined by using UV-VIS and fluorescence spectrophotometer and some optical parameters such as transmittance, reflectance, absorbance, refractive index, energy band gap, Urbach parameter and photoluminescence of the films were determined. Optical transmittances, band gap energies and Urbach parameters of the thin films were found to be between ~30-50%, 2.43-3.59 eV and 64-242 meV, respectively. Electrical properties of the films were examined by four point probe technique and electrical resistivity and electrical conductivity were determined. The Surface morphologies of the films were analyzed by atomic force microscope (AFM) and scanning electron microscope (SEM) whether the surfaces of the films are homogenous or not were investigated and it was seen that all the films have homogenous Surface distribution. Structural properties of the films examined by x-ray difractometer (XRD) and it was seen that all the films have polycrystalline structure. Some structural parameters such as texture coefficients, the average grain size, dislocation density, lattice constant and unit cell volume of the films were calculated by XRD patterns. As a result of these Physical analyses, the important effect of Zn quantity in starting spray solution on the CdS films were determined.

Keywords: $Cd_{1-x}Zn_xS$ Thin Films, Spray Pyrolysis, Electrical, Optical, Surface, Structural Properties, SEM, AFM, UV-VIS, Photoluminescence.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAV SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vii
ABSTRACT viii
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
BÖLÜM 1 – GİRİŞ 1
1.1. Giriş 1
1.2. Yarıiletken Malzemeler ve İnce Filmler 1
1.3. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmler 6
1.3.1. Giriş 6
1.3.2. Kadmiyum sülfür ince filmleri 8
1.3.3. Çinko sülfür ince filmleri 8
1.3.4. Kadmiyum çinko sülfür ince filmleri 9
1.4. Amaç 9
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 11
2.1. Giriş 11
2.2. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmleri ile İlgili Yapılan Önceki Çalışmalar 11
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM 15
3.1. Giriş 15
3.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği 15
3.2.1. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin kimyasal püskürtme tekniği ile elde edilmesi 20
3.3. Optik Özellikler 23
3.3.1. UV-VIS spektrofotometresi 27
3.3.2. Fotolüminesans spektrofotometresi 28
3.4. Elektriksel Özellikler 30
3.5. Yüzeysel Özellikler 32
3.5.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) 33
3.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 34
3.6. Yapısal Özellikler 35

3.6.1. x-ışınları 35
3.6.2. x-ışını kırınımı yöntemi (XRD) 38
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 42
4.1. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmlerinin UV-VIS Sonuçları 42
4.2. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmlerinin Fotolüminesans Spektrumları 55
4.3. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmlerinin Elektriksel Özellikleri 57
4.4. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmlerinin AFM Görüntüleri 59
4.5. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmlerinin SEM Görüntüleri 63
4.6. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmlerinin Yapısal Özellikleri 67
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER 76
5.1. Tartışma 76
5.2. Sonuç ve Öneriler 77
KAYNAKLAR 79
ÖZGEÇMİŞ I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Katı malzemelerin yasak enerji aralıkları: a) yalıtkan, b) yarıiletken, c) iletken 3

Şekil 1.2. Yarıiletkenlerin saflık durumlarına göre band yapısı; a) has yarıiletken b) n-tipi yarıiletken c) p-tipi yarıiletken..... 4

Şekil 1.3. Enerji momentum uzayında geçişler. a) direkt geçiş, b) indirekt geçiş 5

Şekil 1.4. a) yüzey merkezli kübik (fcc), b) zinc-blend 7

Şekil 1.5. a) hegzagonal, b) wurtzite 7

Şekil 3.1. Kimyasal püskürtme tekniğinin şematik gösterimi..... 17

Şekil 3.2. Kimyasal püskürtme tekniği düzeneğinin bir fotoğrafı. 18

Şekil 3.3. Yarıiletken bir malzeme üzerine dik düşürülen bir ışığın izlediği yollar. 24

Şekil 3.4. Bir spektrofotometre cihazının temel bileşenleri 27

Şekil 3.5. Fotolüminesans ölçüm cihazı algoritması. 29

Şekil 3.6. Dört nokta uç yöntemi. 32

Şekil 3.7. Bir AFM cihazının çalışma düzeneği 33

Şekil 3.8. Bir SEM cihazının çalışma düzeneği 35

Şekil 3.9. x-ışınları kaynağı 36

Şekil 3.10. x-ışınları için enerji seviyelerindeki geçişler 37

Şekil 3.11. Mo ve Cu hedef metallerinde karakteristik x-ışınları şiddeti..... 37

Şekil 3.12. x-ışını kırınım desenlerinin elde edilmesi..... 38

Şekil 3.13. Birbirine paralel iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki faz farkı 39

Şekil 4.1. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları. 44

Şekil 4.2. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin optik yansıma spektrumları. 45

Şekil 4.3. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin soğurma spektrumları..... 46

Şekil 4.4. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin farklı dalgaboyları için kırılma indisleri. 47

Şekil 4.5. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin farklı dalgaboyları için sönüm katsayıları..... 48

Şekil 4.6. CdS ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişim grafiği. 52

Şekil 4.7. $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişim grafiği. 52

Şekil 4.8. $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişim grafiği..... 53

Şekil 4.9. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişim grafiği. 53

Şekil 4.10. ZnS ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişim grafiği. 54

Şekil 4.11. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinde E_g ve E_0 değerlerinin x'e bağlı değişimi. 54

Şekil 4.12. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin fotolüminesans spektrumları (dalgaboyu-şiddet) 56
Şekil 4.13. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin fotolüminesans spektrumları (enerji-şiddet) 56
Şekil 4.14. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin elektriksel özdirençlerinin başlangıç çözeltisindeki Zn miktarına göre değişimi. 58
Şekil 4.15. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin elektriksel iletkenliklerinin başlangıç çözeltisindeki Zn miktarına göre değişimi. 58
Şekil 4.16. CdS ince filmlerinin AFM görüntüleri. 61
Şekil 4.17. $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin AFM görüntüleri. 61
Şekil 4.18. $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin AFM görüntüleri. 62
Şekil 4.19. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin AFM görüntüleri. 62
Şekil 4.20. ZnS ince filmlerinin AFM görüntüleri. 63
Şekil 4.21. CdS ince filmlerinin SEM görüntüleri. a) 500 b) 5000 kez büyütülmüş. 65
Şekil 4.22. $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin SEM görüntüleri. a) 500 b) 5000 kez büyütülmüş. 65
Şekil 4.23. $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin SEM görüntüleri. a) 500 b) 5000 kez büyütülmüş. 66
Şekil 4.24. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin SEM görüntüleri. a) 500 b) 5000 kez büyütülmüş. 66
Şekil 4.25. ZnS ince filmlerinin SEM görüntüleri. a) 500 b) 5000 kez büyütülmüş 67
Şekil 4.26. CdS ince filmlerinin XRD desenleri 69
Şekil 4.27. $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin XRD desenleri 70
Şekil 4.28. $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin XRD desenleri 71
Şekil 4.29. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin XRD desenleri 72
Şekil 4.30. ZnS ince filmlerinin XRD desenleri 73
Şekil 4.31. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin ortalama tane büyüklükleri ve dislokasyon yoğunlukları 74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin elde edilmesinde kullanılan deney şartları..... 22

Çizelge 4.1. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin farklı dalgaboyları için optik geçirgenlikleri (%*T*)..... 45

Çizelge 4.2. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin farklı dalgaboyları için optik yansıma miktarları (%*R*)..... 46

Çizelge 4.3. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin farklı dalgaboyları için optik soğurma miktarları (*A*)..... 47

Çizelge 4.4. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin farklı dalgaboyları için kırılma indisleri (*n*)..... 48

Çizelge 4.5. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin farklı dalgaboyları için sönüm katsayıları (*k*)..... 49

Çizelge 4.6. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmleri için belirlenen E_g ve E_0 değerleri..... 55

Çizelge 4.7. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin elektriksel özdirençleri ve iletkenliklerinin başlangıç çözeltisindeki Zn miktarına göre değişimi..... 59

Çizelge 4.8. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerine ait pürüzlülük değerleri..... 63

Çizelge 4.9. CdS ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler..... 69

Çizelge 4.10. $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler..... 70

Çizelge 4.11. $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler..... 71

Çizelge 4.12. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler..... 72

Çizelge 4.13. ZnS ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler..... 73

Çizelge 4.14. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin örgü sabitleri (a,b,c) ve birim hücre hacimleri (V)..... 75

BÖLÜM 1
GİRİŞ

1.1. Giriş

Yarıiletken teknolojisi ilk defa 18. yüzyılda ortaya çıkmasına rağmen, terim olarak "yarıiletken (semiconductor)" sözcüğü ilk defa 1782 yılında, İtalyan fizikçi Alessandro Volta tarafından kullanılmıştır (Busch, 1989). İlk belgeli gözlem çalışması ise 1833 yılında, İngiliz bilim adamı Michael Faraday'a aittir. Faraday yaptığı çalışmada AgS'ün direncinin sıcaklıkla azaldığını gözlemlemiştir (Laeri, 2003). Fransız fizikçi Edmond Becquerel, 1839 yılında fotovoltaik etki ile gerçekleştirdiği deneyde, aynı elektrolit içerisine batırılmış iki elektrottan biri üzerine ışık düşürüldüğünde, bu iki elektrot arasında bir potansiyel fark oluştuğunu gözlemlemiştir (Oral, 1979). Alman fizikçi Karl Ferdinand Braun, 1874 yılında metal-yarıiletken kontaklar arasındaki elektriksel etkileşimin asimetrik olduğunu keşfetmiş ve bu sayede metal-yarıiletken kontakların kullanımı radyo dedektörlerinde yaygınlaşmaya başlamıştır. 1947 yılında, Bell telefon laboratuarında ilk transistör keşfedilmiş ve yarıiletken teknolojisi ile birçok yenilikler ortaya çıkmıştır. 1958 yılında ise, silisyum kullanılarak ilk düzlemsel transistör elde edilmiştir. Transistör ve entegre devrelerin geliştirilmesiyle iletişim alanında büyük adımlar atılmış, internet ve uydu gibi sistemler sayesinde bilgi en kısa sürede dünyanın her tarafına yayılabilecek konuma gelmiştir (Neamen, 2003).

Bilgi teknolojisinin hızla gelişmesiyle birlikte yarıiletken malzemelerin önemi de gün geçtikçe artmaktadır. Diyot ve transistör gibi optoelektronik devre elemanlarının yapısını yarıiletken malzemeler oluşturmakta olup, fotovoltaik güneş gözeleri, fotodedektörler, uydu alıcıları, LED TV'ler ve akıllı cep telefonları gibi araçların üretiminde de yarıiletken malzemeler kullanılmaktadır.

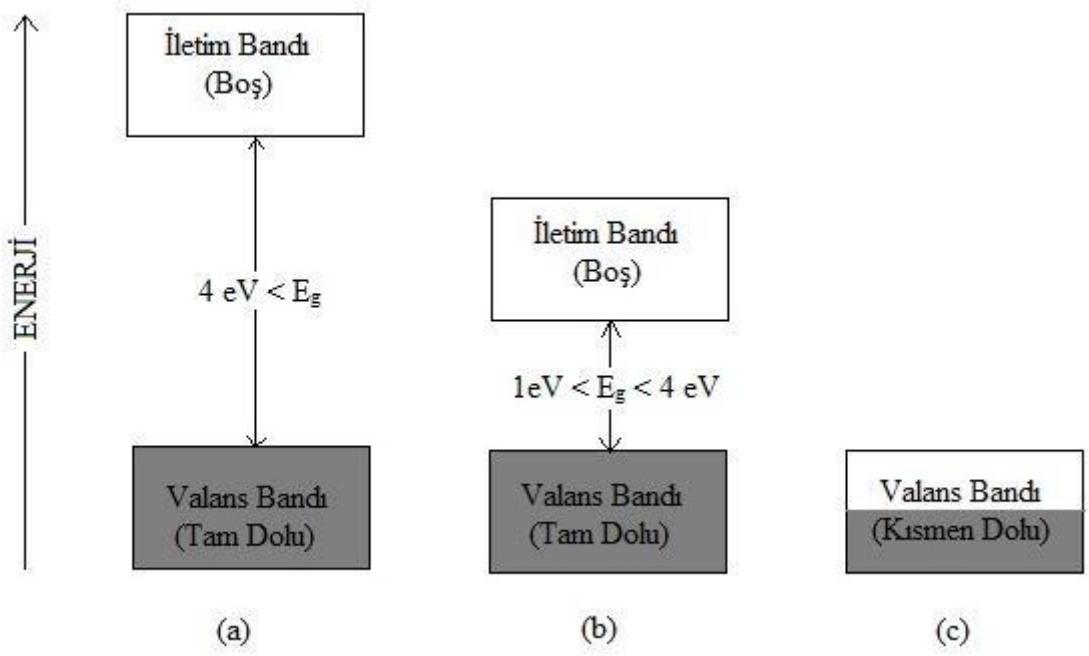
1.2. Yarıiletken Malzemeler ve İnce Filmler

Elektriksel özellikleri bakımından katı cisimler iletken, yalıtkan ve yarıiletken olmak üzere üç gruba ayrılır. İletken malzemeler, 10^{-6}-10^{-4} Ωcm aralığındaki çok düşük özdirenç değerleri sayesinde elektriksel iletkenlikleri yüksek olan malzemelerdir. Yalıtkan malzemeler, 10^{10} Ωcm'den daha büyük özdirenç değerine sahip olmalarından dolayı elektriksel iletkenlikleri çok düşüktür. Yarıiletken malzemeler ise, 10^{-4}-10^{10} Ωcm aralığında bir özdirenç değerine sahiptirler (Caferov, 1998). Ancak, yarıiletkenleri tanımlamada elektriksel özdirenç terimi tamamen yeterli bir ifade değildir. Çünkü

yarıiletken bir malzemenin sıcaklığı mutlak sıfıra düşürüldüğü zaman, bu malzeme yalıtkan özellik gösterir ve aynı zamanda yarıiletkenler saf haldeyken de yalıtkan özelliği gösterirler. Bazı saf olmayan yarıiletkenler ise, bazı metalik özellik gösteren iletkenler kadar iletkenlik gösterebilirler. Yarıiletkenlerin önemli bir özelliği de sıcaklık arttıkça özdirençlerinin azalmasıdır (Oral, 1979).

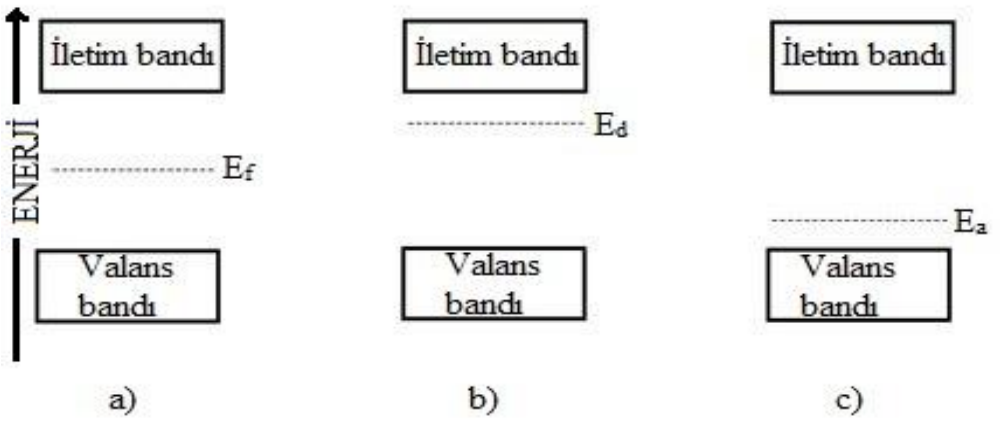
Katı cisimlerin, elektriksel özelliklerinin belirlendiği bir başka parametre ise enerji band yapısıdır. Yarıiletken bir malzemenin içeriğinde bulunan atomlar birbirine çok yakın durmaktadır ve bu sayede elektronlar komşu atomların elektrik alanı etkisiyle valans bandını oluşturmaktadır. Valans bandında bulunan elektronlar dışarıdan uygulanan bir enerji ile uyarıldıklarında daha yüksek seviyeli bir enerji bandına geçerler ve elektronların geçmiş oldukları bu enerji seviyesi ise iletim bandını oluşturmaktadır. İletim bandının en düşük enerji seviyesi ile valans bandının en yüksek enerji seviyesi arasında bulunan enerji aralığı "yasak enerji aralığı" olarak adlandırılır (Caferov, 1998). Valans bandından uyarılarak iletim bandına geçen elektronlar, valans bandında boşluklar bırakmaktadırlar. Oluşan bu boşluklara ise, deşik (hol) adı verilmektedir ve elektriksel iletkenliğe elektronlar ile birlikte katkı sağlamaktadırlar (Kittel, 1996). Yalıtkan malzemelerde yasak enerji aralığı yarıiletkenlere göre çok yüksek olduğundan dolayı elektronlar optik veya ısıl yoldan iletim bandına uyarılamazlar. İletken malzemelerde ise valans bandı kısmen dolu olduğundan dolayı değerlik elektronları serbestçe dolaşabileceğinden bu malzemelerin elektriksel iletkenlikleri yüksektir. Yarıiletken malzemelerde sıcaklık mutlak sıfıra ulaştığı zaman elektronlar en düşük enerji seviyesine dönmek ister ve bu durumda valans bandı tamamen dolu hale gelirken iletim bandı ise tamamen boş hale gelip, yük taşıyıcı olarak kullanılan elektronlar ve deşikler serbest halde olamadıkları için malzeme yalıtkan özellik gösterir (Oral, 1979). Şekil 1.1'de katı cisimlerin yasak enerji aralıkları verilmektedir.

En bilinen yarıiletken malzemeler periyodik tablonun IV. grubunda bulunan Si ve Ge elementel yarıiletkenleridir. Bunun yanı sıra, ikili bileşim adı verilen III-V ve II-VI grubu elementlerinden oluşan yapılar da mevcuttur. Örneğin III. grup elementi olan Ga ile V. grup elementi olan As elementinin oluşturduğu bileşim (GaAs), III-V grubu yarıiletkenleri sınıfına girer. ZnS ve CdS gibi yarıiletken malzemeler de II-VI grubuna girmektedir (Yu ve Cardona, 2005). Aynı zamanda I-III-VI üçlü bileşimleri de gelişen yarıiletken teknolojisinde son yıllarda sıklıkla yer almaktadır.



Şekil 1.1. Katı malzemelerin yasak enerji aralıkları: a) yalıtkan, b) yarıiletken, c) iletken

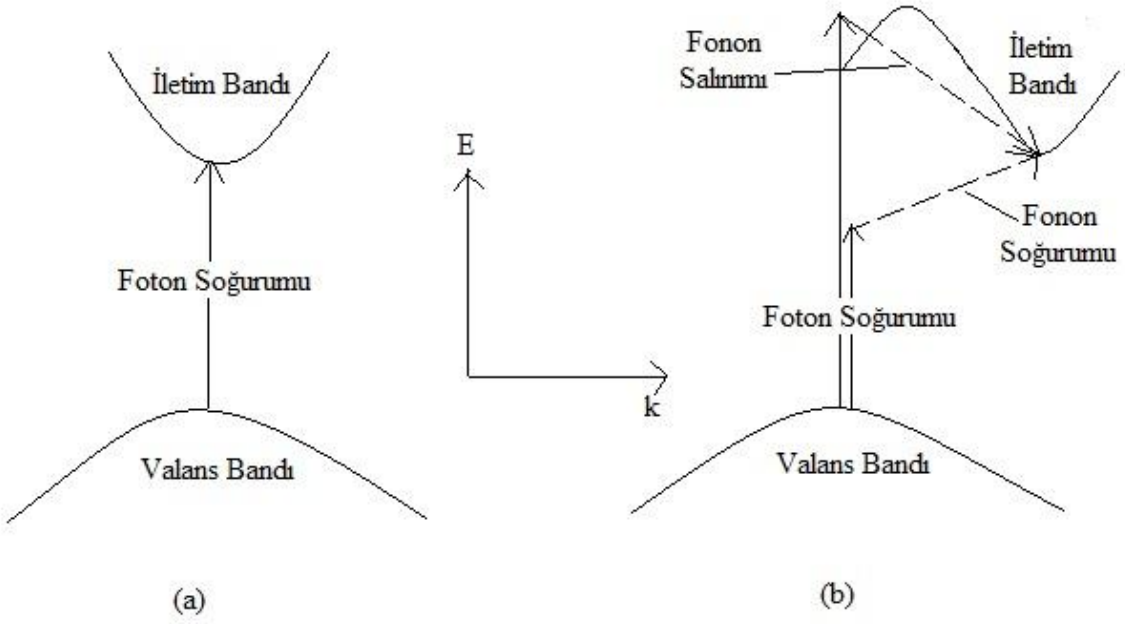
Saflık durumlarına göre yarıiletkenler has ve katkılı olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Silisyum (Si) dört bağ yapan has yarıiletken bir malzeme olup, Si atomları kendi aralarında kovalent bağ yaparlar ve has yarıiletkenlere ait enerji band yapısı Şekil 1.2.a'da gösterilmektedir. Has yarıiletkenlerin en büyük dezavantajı elektronlarının iletim bandına uyarılması için çok yüksek bir ısıl uyarılmaya ihtiyaç duymasıdır. Si atomlarına fosfor (P) gibi periyodik cetvelin V. grubu elementleri katkılandığında, bazı Si bağları arasına P atomları bağlanır ve P atomu beş bağ yaptığı için dört elektronu Si ile bağ yaparken, kalan tek elektron bağ yapamayıp kararsız halde bulunur. Bu katkılama işleminde yasak enerji aralığının iletim bandına yakın bir bölgesinde donör enerji seviyesi oluşur ve katkılayıcı atom ise donör (verici) atomu adını alır. Bu şekilde katkılanan yarıiletkenler ise n-tipi yarıiletkenler adını almaktadır ve n-tipi yarıiletkenler için donör enerji seviyesi Şekil 1.2.b'de gösterilmektedir. Si atomları Bor (B) gibi periyodik cetvelin III. grubu elementleriyle katkılandığında, Si bağları arasına B atomları bağlanır ve B atomu üç bağ yaptığından dolayı eksik olan bir bağı doldurmak için komşu Si bağlarından bir elektron alıp bağını tamamlar. Komşu Si bağlarından ayrılan elektronlar ise ayrıldıkları bağlarda boşluklar bırakırlar ve bu şekilde oluşan katkılama işleminde yasak enerji aralığının valans bandına yakın bir bölgesinde akseptör enerji seviyesi oluşup, katkılayıcı atom ise akseptör (alıcı) atomu adını alır. Bu şekilde katkılanan yarı iletkenler ise p-tipi yarıiletkenler adını almaktadır ve p-tipi yarıiletkenler için akseptör enerji seviyesi Şekil 1.2.c'de gösterilmektedir (Caferov, 1998).



Şekil 1.2. Yarıiletkenlerin saflık durumlarına göre band yapısı; a) has yarıiletken b) n-tipi yarıiletken, c) p-tipi yarıiletken

Mutlak sıfır sıcaklığında, bir malzemenin elektronlarının ulaşabileceği maksimum enerji değeri Fermi enerjisi ve sıcaklığın değişimi ile değişen bu enerji seviyesi ise Fermi enerji seviyesi olarak tanımlanır. Has yarıiletkenlerde, Fermi enerji seviyesi iletim bandı ile valans bandının tam ortasında yer almakta iken katkılı yarıiletkenlerde ise, katkının türüne göre değişmektedir. n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığında, donör enerji seviyesi ile iletim band kenarının ortasında yer almakta ve p-tipi yarıiletkenlerde ise, yasak enerji aralığında akseptör enerji seviyesi ile valans band kenarının ortasında yer almaktadır.

Yarıiletken malzemelerde, elektronlar enerji-momentum uzayına göre valans bandından iletim bandına iki şekilde geçebilmektedir. Bir yarıiletken malzemede, iletim bandının en düşük enerji seviyesi (E_c) ile valans bandının en yüksek enerji seviyesi (E_v) momentum uzayında aynı k değerine sahip ise bu yarıiletken malzeme direkt band geçişlidir ve bu durumda malzeme üzerine düşürülen bir fotonun enerjisi ile valans bandı elektronları iletim bandına geçebilmektedir. Eğer bir yarıiletken malzemede valans bandının en yüksek enerji seviyesi ile iletim bandının en düşük enerji seviyesi aynı k değerine sahip değilse, bu yarıiletken malzeme indirekt band geçişlidir ve bu durumda, valans bandındaki bir elektron iletim bandına geçerken momentumun korunumu için malzemede foton soğurulması dışında, fonon soğurulması ya da salınımı olayı gerçekleşmektedir. Direkt band geçişli malzemeler lazer diyotlar, LED'ler ve fotodedektörler gibi fotonik araçlar için büyük ölçüde tercih edilen malzemelerdir (Sun ve ark., 2010; Li, 2006). Şekil 1.3'de enerji-momentum uzayında direkt ve indirekt band geçişleri gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Enerji momentum uzayında geçişler. a) direkt geçiş, b) indirekt geçiş

Son zamanlarda gelişen teknoloji dünyasında önemli bir yere sahip olan yarıiletken ince filmlerle ilgili çalışmalar 1940'lı yıllardan itibaren günümüze kadar çeşitli yöntemlerle devam etmiştir. Yüzyıllar öncesinde ise metal malzemelerin ince filmleri, cam ve seramik gibi malzemelerin üzerlerine dekorasyon olarak kullanılmıştır (Zor, 1982).

Yarıiletken ince filmler, değişik üretim teknikleri sayesinde kaplanacak olan malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin bir taban üzerine tek tek dizilmesi ile ince bir tabaka şeklinde oluşturulur. Kalınlıkları ise 1μm civarında değişen bu tabakanın büyütüldüğü tabanın temizliği, kimyasal ve fiziksel yapısı tutunma derecesini önemli ölçüde etkilemektedir (Bilgin, 2003).

Yapısal mükemmellik derecelerinin azalmasına bağlı olarak ince filmler üç ana grupta toplanır. Bunlar; aynı materyalin tek kristal tabanı üzerine çöktürülen tek kristal filmler (homoepitaksiyel), farklı materyalin tek kristali üzerine büyütülen tek kristal filmler (heteroepitaksiyel) ve polikristal adı verilen cam ve kuartz gibi amorf tabanların üzerine büyütülen filmlerdir (Koelmans, 1971).

Büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerine büyütebilen polikristal filmler, elektrik ve optik özellikleri sayesinde güneş gözeleri, yarıiletken fotodedektörler gibi birçok uygulama alanında kullanılan ve değişik yöntemler ile elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir (Sze, 1981). İkinci nesil fotovoltaik güneş pili uygulamalarında da kullanılan ince filmler, standart bir boyutu olmaması sayesinde

neredeyse her alana panel olarak kurulması, diğer fotovoltaik uygulamalar yanında ucuz olması, aşırı sıcak ortamlara dayanıklı olması, bulutlu ve kapalı ortamlarda bile enerji üretebilmesi ve elde edilen verimin ~%20 seviyelerine gelmesi ile enerji sektörü için de çok avantajlı bir konumdadır. Yine de laboratuar koşulları dışında, yüksek verim elde edilememesi ve uzun süreli kararsızlığa sahip olması ince film güneş gözelerinin dezavantajları olarak bilinmektedir. Polikristal film fotodedektörleri, elektromanyetik spektrumun geniş bir alanına karşılık gelen optoelektronik sinyalleri soğuran aygıtlar olup bu sinyallerin dalgaboyu ve enerji gibi spektroskopik özelliklerini incelemede kullanılır. Yüksek cevap hızı polikristal film fotodedektörlerin en büyük avantajlarından birisi olsa da, kızılötesi gibi ışınların incelenmesi sırasında ısıl uyarılmadan kaynaklanan gürültüler sonucu ölçülen verilerin sapmaya uğraması bu alandaki dezavantajı olarak görülmektedir (Movla, 2014; Kim ve ark., 2013; Wilson ve Hawkes, 2000).

Yarıiletken ince filmlerin büyütülmesinde değişik metodlar kullanılmaktadır. Kimyasal püskürtme (spray pyrolysis), kimyasal banyo depolama (chemical bath deposition), elektrodepozisyon (electrodeposition), vakumda buharlaştırma (vacuum evaporated) ve kimyasal buhar biriktirme (chemical vapor deposition) yöntemi bu metodlardan bazılarıdır. Bu çalışmada kullanılan kimyasal püskürtme tekniği çoğu üretim metoduna göre daha basit ve ekonomik bir yöntem olduğu için dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır (Lin ve ark., 2014; Gannouni ve ark., 2013; Thahab ve ark., 2014; Warwick ve ark., 2014; Hu ve ark., 2014).

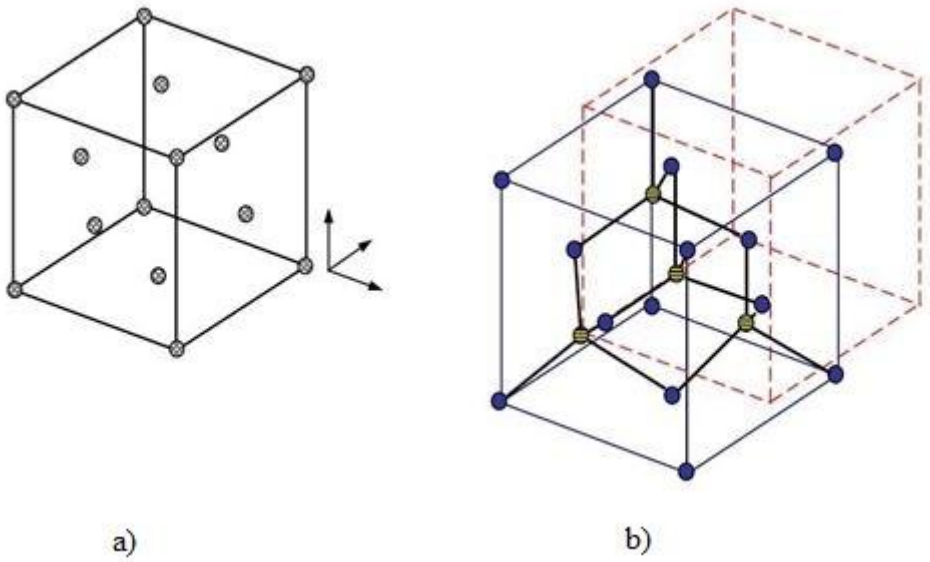
1.3. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmler

1.3.1. Giriş

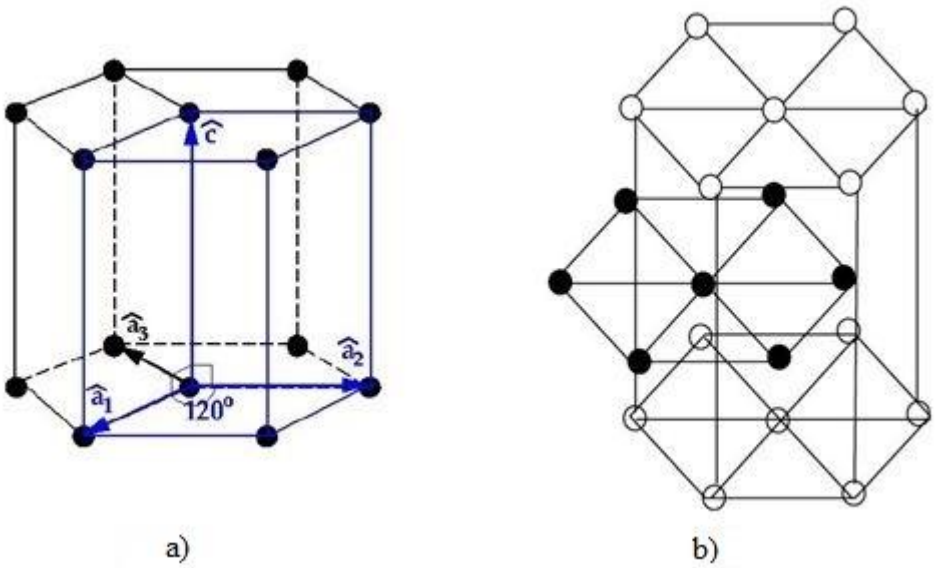
Yarıiletken teknolojisinin hızla gelişmesi ekonomik açıdan da bazı sıkıntıları beraberinde getirmiştir. Bilim adamları, tek kristal yapıların üretiminin zor ve pahalı olmasından dolayı son yıllarda üretimi daha kolay ve ucuz olan polikristal yapılara yönelmiştir (Köse, 1993). II-II-VI yarıiletken bileşikleri, herhangi II-VI bileşiğine başka bir II. grup elementinin katkılanmasıyla veya iki farklı II. grup metalinin birbirlerine yakın oranlarda oluşturduğu alaşımlar ile herhangi bir VI. grup elementinin bileşiminden oluşan genellikle polikristal yapıya sahip bileşiklerdir.

II-VI ve II-II-VI bileşikleri benzer şekilde hem kübik hem de hegzagonal yapıda kristalize olabilmektedir. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) filmleri de bu özelliklere uyan, zinc-blend adı verilen yüzey merkezli kübik (fcc) yapı ve wurtzite adı verilen hegzagonal yapıda kristalize olabilmektedir. Zinc-blend yapısı kübik yapıda, bir atom ile bu atoma eşit

uzaklıkta olacak şekilde dört ikinci tür atomun yerleşmesi ile oluşan bir yapıdır. Bu yapıdaki yarıiletkenlere, bileşik yarıiletkenler adı verilmektedir (Turan, 2007). Wurtzite yapısı ise, bir atomun diğer ikinci tür dört atom tarafından tetrahedral olarak çevrilmesiyle oluşmaktadır. Bu tetrahedral yapılardaki atomlar ise iç içe sıkıca geçmiş hegzagonal örgü yapısındadır (Nag, 1980). Şekil 1.4 ve şekil 1.5'te kübik, zinc-blend, hegzagonal ve wurtzite kristal yapıları gösterilmektedir.



Şekil 1.4. a) yüzey merkezli kübik (fcc), b) zinc-blend (Nag, 1980)



Şekil 1.5. a) hegzagonal, b) wurtzite (Nag, 1980)

1.3.2. Kadmiyum sülfür ince filmleri

CdS ince filmleri, son yıllarda ikinci nesil fotovoltaik güneş gözelerinin pencere materyali görevi gören n-tipi katman bölgesi için oldukça popüler bir malzemedir. Mutlak sıfır sıcaklığında (0 K), 2.58 eV ve oda sıcaklığında (300 K), 2.42 eV gibi yasak enerji aralığı, tavlama işlemi sonrasında özdirenç değerinin 10^4-10^8 Ωcm değerlerinden, 50 Ωcm'lik değerlere kadar düşmesi ve iyi kristalize olmasının yanı sıra ucuz maliyetli bir malzeme olması da bu alanda tercih edilmesinin başlıca sebepleri olarak gösterilmektedir (Akyuz ve ark., 2007; Bilgin ve ark., 2005; Ikhmayies ve ark., 2013; Kittel, 1996). Özellikle p-tipi CdTe ve CuS yarıiletkenleriyle oluşturdukları güneş gözelerinde %14.8 güç verimi elde edilebilmesi dünyadaki birçok sanayi kuruluşu tarafından tercih edilmesine olanak sağlamaktadır. Bunun yanı sıra CdS yarıiletkenleri, optoelektronik devreler, dozimetreler, infrared dedektörleri, fotodedektörler ve lazerlerde de çok fazla kullanılan bir malzemedir (Xia ve ark., 2014; Özkan, 2007).

CdS bileşiğinin molekül ağırlığı 144.48 g/mol olup, kırılma indisi 2.51, erime noktası 980 °C ve kaynama noktası ise 1750 °C'dir (Polat, 2012). Kimyasal püskürtme tekniği ile CdS ince filmleri ilk olarak Chamberlin ve Skarman tarafından elde edilmiştir (Bougnot ve Savelli, 1986). Kimyasal püskürtme tekniği ile taban sıcaklığı, 250–450 °C aralığında büyütülen filmlerin kristal yapıları genel olarak wurtzite yapısında görülmüş olup, rengi ise altın sarısı rengindedir (Rmili ve ark, 2013; Novruzov ve ark., 2013). Wurtzite yapısı için, yoğunluğu 4.82 g/cm^3 ve örgü sabitleri a=b=4.135 Å ve c=6.477 Å'dur. Zinc-blend yapısı için ise, yoğunluğu 4.826 g/cm^3 ve örgü sabiti a=b=c=5.832 Å'dur (Kittel, 1996; Lide, 1998). CdS, Zinc-blend ve wurtzite kristal yapılarının yanı sıra, yüksek basınç altında sodyum klorür (NaCl) yapısında da oluşmaktadır (Polat, 2012).

1.3.3. Çinko sülfür ince filmleri

Toprak alkali sülfürler gibi fosforesans özelliği gösteren çinko sülfür ince filmleri, görünmeyen ışınlarla dahi aynı özelliği göstermelerinden dolayı radyoaktif parçalanma ürünlerini ve x-ışınlarını görünür hale getirebilmektedir (Köse, 1993; Kolar ve ark., 2004). Aynı zamanda fotoiletken yapıları ve lüminesans özellik göstermeleri sebebiyle ince film transistörlerinde, güneş pillerinde ve elektrolüminesans pillerinde de kullanılmaktadır (Arabacı, 2001). Yine bu özelliklerinden dolayı ZnS ince filmleri, son yıllarda gelişen LED (ışık yayan diyot) ekranları yapısında da oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

ZnS yarıiletkenleri, mutlak sıfır sıcaklığında, 3.91 eV ve oda sıcaklığında, 3.6 eV gibi geniş yasak enerji aralığına sahiptir (Kittel,1996). Geniş yasak enerji aralığına sahip yarıiletkenler iyi lüminesans özelliği gösteren malzemeler olarak bilinmektedir (Liu ve ark., 2012).

Wurtzite yapıda kristalize olan ZnS filmlerinin yoğunluğu, 4.09 g/cm^3 olup örgü sabitleri, a=b=3.8140 Å ve c=6.2576 Å'dur. Zinc-blend yapıda kristalize olan ZnS filmlerinin ise yoğunluğu, 4.079 g/cm^3 olup örgü sabiti, a=5.4093 Å'dur. ZnS ince filmlerinin molekül ağırlığı, 97.474 g/mol olup, kırılma indisi 2.3-2.7 aralığında değişmektedir. Erime noktası 1700 °C' dir (Kittel, 1996; Lide, 1998).

1.3.4. Kadmiyum çinko sülfür ince filmleri

II-II-IV bileşiklerinden olan $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin yapısında x'in değeri, başlangıç püskürtme çözeltisindeki Cd ve Zn kaynaklarına ait tuzların hacimsel oranına göre belirlenmektedir.

$Cd_{1-x}Zn_xS$ bileşiğinde x değeri arttıkça yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 2.42 eV değerinden, 3.6 eV değeri arasında düzenli olarak artış göstermektedir. Yapıdaki çinko/kadmiyum oranının artması yasak enerji aralığını da arttırmaktadır ve pratik olarak yasak enerji aralığının artması filmleri daha şeffaf yapmaktadır (Chu ve ark., 1991; Mariappan ve ark., 2011).

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin fiziksel özellikleri ise CdS ve ZnS filmlerinin fiziksel özellikleri arasında değişmektedir (Brain, 1990). Malzemenin Kristal yapısı da aynı zamanda bu iki bileşiğin yapısına benzer yapıdadır (Mariappan ve ark., 2011). Elektriksel özdirenç değeri ise yapıdaki madde miktarının değişimine bağlı değildir (Akyuz ve ark., 2007; Mariappan ve ark., 2011).

1.4. Amaç

Bu çalışmada, kimyasal püskürtme tekniği ile $Cd_{1-x}Zn_xS$ polikristal ince filmleri uygun sıcaklık ve basınç altında bronz bir taban üzerine düzgün bir şekilde dizilen cam yüzeyler üzerine büyütülmüştür. x'in değişimi kullanılan başlangıç püskürtme çözeltilerinin hacimsel oranlarına göre kontrol edilmiştir. Filmlerin, soğurma, geçirgenlik, yansıma, kırılma indisi, sönüm katsayısı ve yasak enerji aralıkları gibi optiksel özelliklerini incelemek için UV-VIS spektrofotometresi ve safsızlık atomlarını incelemek amacıyla fotolüminesans ölçümleri alınmıştır. Elektriksel özellikleri için filmlerin elektriksel özdirenç değerleri ölçülmüştür. Filmlerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla

taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri alınmıştır. Filmlerin kristalleşme düzeylerini belirlemek amacıyla, x-ışını kırınım desenleri (XRD) alınmıştır. Sonuç olarak büyütülen filmlerin incelenen fiziksel özellikleri neticesinde teknolojideki önemi ve ikinci nesil fotovoltaik güneş gözelerinde pencere materyali olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmaktadır.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Bu tez çalışmasında kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmleri büyütülmüş olup, elektriksel, optik, yüzeysel ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma süresince belirlenen sonuçların yorumlanması ve kıyaslanması için literatürde bulunan benzer konulardan faydalanılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmektedir.

2.2. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmleri ile İlgili Yapılan Önceki Çalışmalar

Ikhmayies ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada, CdS/CdTe fotovoltaik güneş pilleri kimyasal püskürtme yöntemi ile cam yüzey üzerine 200 nm'lik kalınlığa sahip SnO_2:F tabaka üzerine 500 nm kalınlıklı CdS:In tabakası ve en üste 1 ve 1.5 μm kalınlığında CdTe tabakası büyütülmüştür. Daha sonra filmler azot ortamında 350 °C sıcaklıkta 30 dk boyunca tavlanmıştır. Fotolüminesans spektral ölçümü CdS/CdTe arayüzeyinde CdTe tabakanın kalınlığı, iki pilin farklı değerleri ile T=60 K sıcaklığında ölçülmüştür. Ters dönüşüm hareketi CdS_xTe_{1-x} katı çözeltisinin karakteristik yapısına ait pik değerinde bulunmuştur. x değeri [S]/([Te]+[S]) molar oranını göstermektedir. Sonuçlara bakıldığında arayüzeyin pürüzlü ve yasak enerji aralığının kademe kademe değiştiği gözlenmiştir. Daha kalın CdTe tabakalı güneş pilinin CdS/CdTe arayüzeyinde daha yüksek difüzyon özelliği ve daha yüksek fotovoltaik karaktere sahip olduğu görülmüştür.

Bacaksız ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada, ZnS ince filmleri kimyasal püskürtme yöntemi ile cam yüzey üzerine büyütülmüştür. ZnS ince filmlerinde Ag difüzyonu 80-400 °C sıcaklık altında azot ortamında uygulanmıştır. Ag difüzyonu XRF ölçümü ile belirlenmiş ve ölçüm konsantrasyon profili difüzyon katsayısı ile uyumlu çıkmıştır. Ag'nin sıcaklığa bağlı difüzyon katsayısı $D=8\times10^{-3}\exp(-0.1eV/kT)$ eşitliği ile hesaplanmıştır. Katkısız olarak büyütülmüş yüksek dirençli n-tipi ZnS ince filmleri üzerine hızlı termal tavlama yöntemi ile 400 °C sıcaklığında azot ortamında direncin hafif artışıyla Ag büyütülmesi sonucu yapı p-tipine dönüşmüştür. Aynı zamanda p-tipi olarak büyütülen filmin yasak enerji aralığı da daha düşük gözlenmiştir.

Ikhmayies ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada, CdS:In ince filmlerinin üretiminin fotolüminesans özelliklerine etkisi incelenmiştir. Kimyasal püskürtme yöntemi

ile 23 K sıcaklığında üretilmiş CdS:In ince filmlerinin tavlama ve HCl-aşındırma etkisi incelenmiştir. Büyütülen filmlerde pikler kırmızı ve sarı band bölgelerinde ölçülmüştür. Bunun yanı sıra daha zayıf yoğunlukta kızılötesi bölgede ölçüm alınmıştır. Tavlama işlemi 400 °C'de ve azot ortamında yapılmıştır. Aşındırma işlemi sonucunda fotolüminesans ölçümlerinde daha zayıf şiddetli pikler ölçülmüştür. Aşındırma ve tavlama işlemleri sonucunda fotolüminesans ölçümlerinde benzer sonuçlar görülmüştür. Bazı tepe noktaları tavlama işlemi sonucu termal gerilmeden dolayı mavi spektral bölgede görülmüştür. Bu değişimler ise XRD ölçümleri sonucunda faz değişimleri (kübik, hegzagonal) ile açıklanmıştır.

Zhu ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada, hassas tip güneş pilleri merkezli ZnO filmi fotoanodda ve CdS kuantum noktalar (QDs), hassaslaştırıcı olarak büyütülmüştür. ZnO filmler ve CdS QDs kimyasal püskürtme yöntemi ile büyütülmüştür. Filmlerin fotovoltaik performansları incelenmiştir. Sonuç olarak, elde edilen pillerde maksimum kısa devre akım yoğunluğu 6.99 $mAcm^{-2}$ ve güç dönüştürme verimliliği %1.54 olarak ölçülmüştür.

Ikhmayies ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada, kimyasal püskürtme yöntemi ile büyütülen CdS:In ince filmlerinin fotolüminesans spektrumu kızılötesi spektral bölgesinde (0.9-1.4 eV), farklı lazer güçlerinde 24-130 K arasında değişen farklı film büyütme sıcaklıklarında kaydedilmiştir. Kızılötesi spektral bölgesinin orta noktasında (1.06 eV) olan bir yapıda pikler asimetrik olarak belirlenmiştir. Ölçülen alanın lineer olmayan kısmıyla ters kıvrılmış Gauss tepe noktalarında görülmüştür. Gauss tepe noktalarıyla, lazer güçleri ve sıcaklıklarında alınan spektrumun uygun sonuç vermesi beklenmektedir. Bu çalışma CdS'ün fotovoltaik heteroeklem yapılar için pencere görevindeki önemini göstermiştir.

Mariappan ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada, kimyasal depolama yöntemi ile $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmleri 80 °C sıcaklıkta büyütülüp 350 °C sıcaklıkta tavlanmıştır. Filmlerin yapısal, morfolojik, optiksel ve bileşimsel özellikleri incelenmiştir. XRD analizleri $x<0.8$ için, malzemenin kristal yapısının hekzagonal olduğunu $x>0.6$ için ise, kübik yapıda olduğunu göstermiştir. Tavlama işlemi ile malzemelerin kristal yapılarının daha düzenli olduğu gözlenmiştir. SEM görüntülerinden $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerinin taneciklerinin yüzeye düzenli olarak dizildikleri belirlenmiştir. Optiksel yöntem ile filmlerin band yapıları incelenmiş ve x değeri arttıkça filmlerin yasak enerji değerleri de artış göstermiştir.

Akyuz ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada, $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmleri fotovoltaik güneş gözeleri uygulamaları için, kimyasal püskürtme tekniği ile 250 °C taban sıcaklığında büyütülmüştür. Filmlerin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel özellikleri ölçülmüştür. Filmlerin akım-voltaj grafikleri yardımıyla elektriksel iletkenlikleri ölçülmüş ve farklı konsantrasyon miktarlarının elektriksel iletkenlik değerine bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Bazı Cd içeren filmlerin yüzeylerinin ZnS filmlerinden daha homojen olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda bazı Cd içeren filmlerin kristal yapılarının da ZnS filmlerine göre daha düzenli olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak optoelektronik ve güneş gözesi uygulamaları için ZnS ince filmlerinin özellikleri, Cd katkısı ile daha iyi seviyeye gelmiştir.

Thahab ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmleri kimyasal püskürtme tekniği ile Si ve cam tabanlar üzerine 400 °C taban sıcaklıklarında büyütülmüştür. Filmlerin XRD desenlerine göre kristal yapıları, Si tabanlar üzerine büyütülen filmlerde cam tabanlara göre daha düzenli olduğu belirlenmiştir. Başlangıç püskürtme çözeltisindeki Zn konsantrasyonunun artışına bağlı olarak filmlerin yasak enerji aralığı da artış göstermiştir. Ni elektrodlar ile filmlerin karanlık ve aydınlık ortamlarda akım-voltaj grafiği alınmış ve bariyer yüksekliği Si ve cam için sırasıyla 0.551 eV ve 0.593 eV olarak ölçülmüştür. Uygulanan öngerilim voltajı ise 3 V'tur.

El-Wahidy ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 0.9$) nanokristal ince filmleri, daldırmalı kaplama tekniği ile cam tabanlar üzerine 200 °C'de büyütülmüştür. Filmlerin fotolüminesans spektrumlarında yaygın, asimetrik pikler ve Zn boşlukları yada yüzey kusurları içeren bir emisyon piki gözlenmiştir. Akım yoğunluğu-voltaj grafiği incelendiğinde filmlerin akım iletiminin düşük gerilimlerde omik olduğu gözlenirken daha yüksek gerilimlerde uzay yükü bölgesi sınır akımında yük değişiminin olağan olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, Cd katkısıyla ZnS ince filmlerinin elektron mobilitesi, iletim band yoğunluğu, Fermi enerjisi, tuzak enerjisi ve tuzak enerji yoğunluklarında değişimler saptanmıştır.

Moncada ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 0.2$) ince filmleri kimyasal depolama tekniği ile cam tabanlar üzerine büyütülmüştür. Filmlerin yapısal özellikleri için XRD ölçümleri alınmış ve farklı Zn konsantrasyonlarında filmler hekzagonal ve wurtzite yapılarında belirlenmiştir. CdS yapısına Zn katkılanmasıyla filmlerin yüzey morfolojilerinde ve kalınlıklarında önemli değişimler gözlenmiştir. $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerinin optiksel özellikleri incelenmiş ve yasak enerji aralıkları Zn katkısıyla 2.48 eV değerinden, 2.65 eV değerine yükselmiştir.

Ziabari ve Ghodsi (2013) tarafından yapılan çalışmada, nanokristal CdZnS filmleri farklı molarite oranlarında sol-gel dip-coating yöntemi ile hava ortamında 250, 350 ve 450 °C sıcaklığında büyütülmüştür. Büyütülen filmlerin yapısal özelliklerini belirlemek için XRD ölçümleri alınmış ve filmlerin polikristal hekzagonal yapıda oldukları belirlenmiştir. Taneciklerin ortalama büyüklükleri ise 12-18 nm olarak ölçülmüştür. Filmlerin yüzey özelliklerini belirlemek için SEM görüntüleri alınmış ve oluşan nanokristal taneciklerin düzenli olarak yüzeye dizildikleri gözlenmiştir. Filmlerin optik geçirgenlikleri ve yasak enerji aralıkları Zn miktarının artmasıyla beraber artış göstermiş ve tavlama sıcaklığının artışıyla da azalış göstermiştir. Fotolüminesans spektrumu incelendiğinde 210 nm dalgaboyunda bir uyarma piki gözlenmiş ve emisyon yoğunluğu filmlerde değişen Zn oranına ve tavlama sıcaklığına göre farklı piklerde gözlenmiştir.

Fenollosa ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada ZnS ince filmleri, farklı büyütme parametrelerinin yapısal ve optiksel özelliklere etkisini incelemek amacıyla kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülmüştür. Başlangıç püskürtme çözeltisinde iki farklı Zn kaynağı (çinko klorür [A] ve çinko asetat [B]) kullanılmış ve Zn:S oranı 1:1 ile 1:6 arasında değiştirilmiştir. Değişen Zn:S oranı ile filmlerin soğurma ve fotolüminesans özellikleri de değişim göstermiştir. Filmlerin tümü yeşil renge denk gelen spektral bölgede fotolüminesans özellik göstermiş ve yasak enerji aralıkları da 3.2 ile 3.5 arasında değişim göstermiştir. A çözeltisi ile 1:3 ve 1:4 oranında büyütülen filmlerin optiksel geçirgenlikleri ve yüzey morfolojilerinin en iyi olduğu belirlenmiştir.

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Giriş

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) yarıiletken ince filmleri kimyasal püskürtme tekniği ile 300±5 °C taban sıcaklığında, içeriğinde Cd, Zn ve S kaynaklarını barındıran tuzların sulu çözeltilerinin belirli oranlarda toplam 150 ml'lik püskürtme çözeltisi olacak şekilde karıştırılması ve cam yüzeyler üzerine 30 dk süresince püskürtülmesi ile büyütülmüştür. Büyütülen filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi için UV-VIS spektrofotometresi ve floresans spektrofotometresi kullanılmış olup, elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde dört nokta uç tekniği uygulanmıştır. Yüzeysel özelliklerini incelemek için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazları ile yüzey görüntüleri alınmış ve yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla x-ışını kırınım cihazı (XRD) kullanılmıştır.

3.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği

Kimyasal püskürtme tekniği, büyütülecek olan ince filmlerin bileşiminde var olacak olan elementleri barındıran tuzların çözeltilerinin değişik oranlarda karıştırılarak, daha önceden ısıtılmış olan bir taban üzerine yerleştirilen cam, seramik, polimer veya metal gibi alttaşlar üzerine belirli bir basınçtaki taşıyıcı gaz (hava, azot v.b.) yardımıyla düzenli bir şekilde püskürtülmesi esasına dayanmaktadır (Gunjal ve ark.. 2014; Kriisa ve ark., 2014; Deshmukh ve ark., 2012)

Kimyasal püskürtme tekniği uzun yıllardır malzeme, kimya ve gıda endüstrilerinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile ince film büyütme çalışmaları 1940'lı yıllara dayanmaktadır. Chamberlin ve Skarman tarafından 1966 yılında bu teknik, CdS başta olmak üzere diğer sülfit ve selenitli inorganik ince filmleri büyütmek için kullanılmıştır. Daha sonraki yıllarda, soy metal, metal oksit, spinel oksit, kalkojenit ve süperiletken ince filmleri de kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak büyütülmüştür (Reuge ve ark., 2008; Zor, 1982; Patil, 1999).

Bir film büyütme tekniğinin tercih edilebilmesinde birçok etken bulunmaktadır. Kimyasal püskürtme tekniğinin kolay ve ucuz maliyetli olması, istenilen malzemenin kısa sürede büyütülmesi, deney düzeneğinin yerel imkanlarla kolayca kurulabilmesi, az enerji tüketimi, farklı atomların basitçe katkılanabilmesi ve vakum gerektirmemesi tercih edilmesinin başlıca nedenleri arasında gösterilmektedir (Gunjal., 2014; Shih ve ark., 2013;

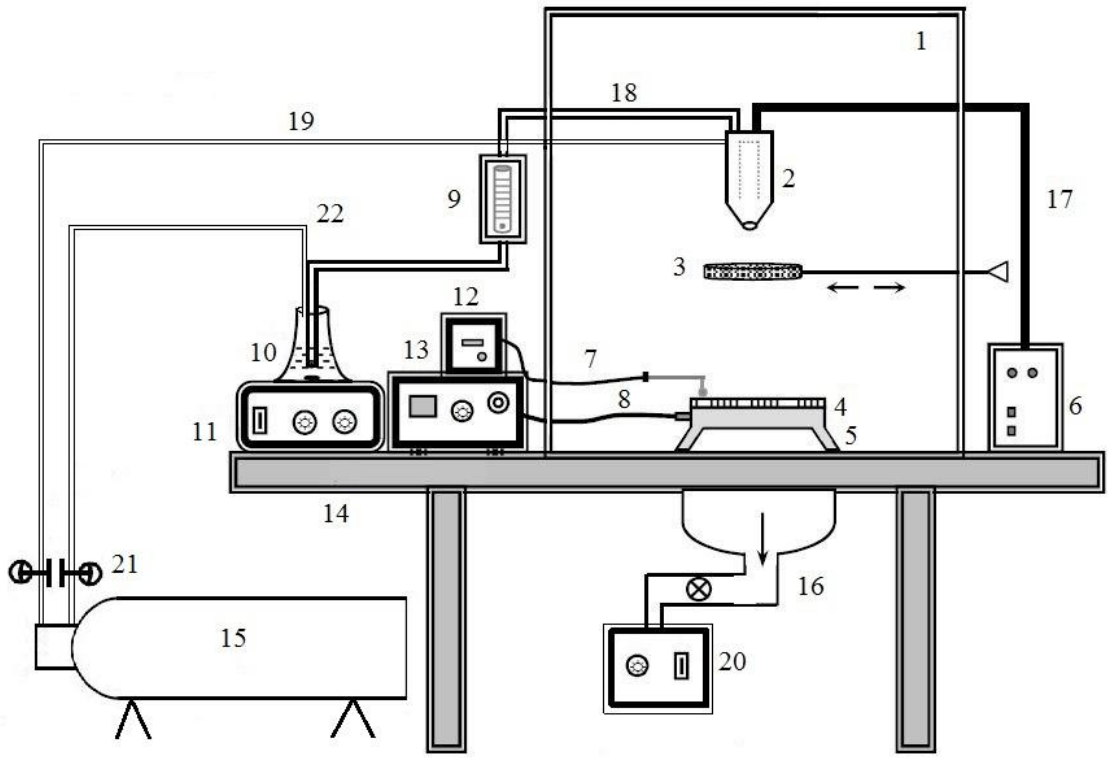
Pandey ve ark., 2012). Ayrıca bu yöntem sanayi kuruluşlarında büyük ölçekli kaplamaların seri üretimi için de uygun bir tekniktir. Ancak üretilen malzemelerin homojen kalınlıklı olmaması, çöktürme işleminin yavaş olması, metal ve tek kristal ince filmlerin elde edilememesi bu yöntemin bazı dezavantajları olarak görülmektedir (Akyüz, 2005; Hamedani, 2008).

Kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülen filmlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen birçok parametre vardır. Başlangıçta hazırlanan püskürtme çözeltilerinin içeriğinde bulunan tuzların cinsi ve karışımdaki oranları, değiştirilebilen taban sıcaklıkları, püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, püskürtme hızı, kullanılan taşıyıcı gazın ve tabanda kullanılacak yüzey malzemelerinin cinsi büyütülen filmlerin kalitesini belirleyen parametreler olup, bu parametrelerin her biri sadece kendi aralarında kıyaslanabilmektedir. Bu parametrelerin değiştirilmesiyle büyütülen filmlerin, elektriksel, optik, yüzeysel ve yapısal özelliklerindeki değişimler incelenebilmektedir (Deshmukh ve ark., 2012; Deokate ve ark., 2010; Khatibani ve ark., 2013).

Kimyasal püskürtme tekniğinde, hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltisi, oluşturulacak olan yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Başlangıçta hazırlanan çözeltinin içeriğindeki tuzların oranları has, katkılı veya alaşım yarıiletken ince filmleri oluşmasını sağlamaktadır. Hatta bu oranlar ve tuzların cinsine göre bir malzemenin türü n-tipi iletkenlikten, p-tipi iletkenlik gösteren yarıiletkenlere de dönüşebilmektedir (Mehdi ve ark., 2010; Deshmukh ve ark., 2012).

Kimyasal püskürtme tekniğinde, püskürtülen çözeltinin atomize edilmesi ultrasonik bir dönüştürücü ile gerçekleşmektedir. Malzemenin yüzey homojenliğini daha iyi bir hale getirebilmek için damlacıkların büyüklüğü önemli bir rol oynamaktadır. Bu konuyla ilgili yapılan bir çalışmada Viverito ve ark. 1975 yılında, çözeltinin buğu halinde dağılmasını sağlayıp, püskürtme başlığına uygun bir filtre eklemiş ve büyük boyuttaki damlacıkların tekrar kullanılabilmesi için geri gönderilmesini sağlamıştır. Daha sonra Blandenet ve ark. 1981 yılında, damlacık boyutunu azaltmak için ultrasonik püskürtme başlığı kullanmaya başlamıştır (Alejandre ve ark., 2012; Paraguay ve ark. 1999; Bilgin, 2003). Kimyasal püskürtme tekniğinde, püskürtme başlığı osilatör adı verilen bir güç vericisine bağlıdır. Osilatör sayesinde belirli bir frekans değerinde gönderilen ultrasonik dalgalar, püskürtülen çözeltiyi daha iyi atomize etmektedir ve daha küçük damlacık boyutu oluşması sayesinde büyütülen filmler de daha homojen olmaktadır (Kose ve ark., 2012; Kahtri ve ark., 2009).

Kimyasal püskürtme tekniğine ait deney düzeneğinin şematik gösterimi ve bu düzeneğe ait bir fotoğraf sırasıyla Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Kimyasal püskürtme tekniğinin şematik gösterimi

Şekil 3.1'de gösterilen şematik diyagramda, (1) püskürtme kabini, (2) püskürtme başlığı, (3) hareketli tava, (4) cam tabanlar, (5) gömme rezistanslı bronz blok, (6) osilatör, (7) 1. termoçift, (8) 2. termoçift, (9) çözelti akış hızı düzenleyici, (10) çözelti kabı, (11) ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, (12) yüzey sıcaklık göstergesi, (13) gömme rezistanslı bronz bloğa ait ısı kontrol edici düzeneği, (14) masa, (15) hava kompresörü, (16) fan, (17) osilatör kablosu, (18) çözelti akış hortumu, (19) püskürtme başlığına giden hava hortumu, (20) fana ait hava akışı düzenleyici, (21) hava kompresörüne ait açma/kapama vanaları, (22) çözelti kabına giden hava hortumunu göstermektedir.



Şekil 3.2. Kimyasal püskürtme tekniği düzeneğinin bir fotoğrafı

Püskürtme başlığı, genellikle paslanmaz çelikten yapılan bir malzemedir ve büyütülen filmlerin fiziksel özellikleri bakımından önemli bir etkiye sahiptir (Bilgin, 2003). Püskürtme işlemi sırasında, püskürtme başlığının çıkış kısmında tortular ve aşınmalar oluşmaktadır. Bu durum ise taban üzerine ulaşan damlacıkların geometrik yapısını bozmaktadır. Aynı zamanda taban sıcaklığındaki ani değişimlerin oluşması ve bu değişimlerden kaynaklanan cam tabanların kırılması olayı istenmeyen durumlar olarak görülmektedir (Akyüz, 2005). Bu yüzden püskürtme başlığı tortu ve aşınmalara karşı periyodik olarak değiştirilmelidir.

Hava kompresöründen düzeneğe iki farklı yol izleyen basınçlı hava gelmektedir. Bunlardan bir tanesi püskürtülecek olan çözelti kabına ulaşıp, kabın içerisinde yaptığı basınç sayesinde çözeltinin püskürtme başlığına kadar iletilmesini sağlamaktadır. Diğer bir yoldan püskürtme başlığına basıncı kontrollü bir şekilde gelen hava ise, atomize edilmiş damlacıkların belirli bir süratle tabana ulaşmasına yardımcı olmaktadır. Püskürtme başlığına gelen havanın basıncı son derece önemlidir. Yüksek basınçla gelen havanın, taban sıcaklığının kontrolünü olumsuz bir şekilde etkilemesinin yanı sıra püskürtülen çözeltinin, yüzeyin tamamına çöktürülememesi nedeniyle büyütülen filmlerin homojenliğini de olumsuz etkileyip daha pürüzlü yüzeyler oluşmasına neden olmaktadır.

Düşük basınçla gelen hava ile püskürtülen çözelti ise, sıcak olan taban yüzeyinde buharlaşan hava ve çözelti molekülleri ile çarpışıp tabana ulaşmakta zorluk çekmektedir. Hava kompresöründen püskürtme başlığına gönderilen havanın basıncı, püskürtme işlemi boyunca sabit olmalıdır. Hava basıncının ani olarak değişmesi cam yüzeyler üzerinde oluşan filmlerin homojenliğini bozduğu gibi, cam yüzeyler üzerinde tortular da oluşturabilmektedir. Bu yüzden kompresörden püskürtme başlığına gönderilen havanın basıncı, püskürtme boyunca değiştirilmemeli ve hava kompresörünün bakımları periyodik olarak yapılmalıdır (Filipovic ve ark., 2014; Bertus ve ark, 2012).

Püskürtme hızı filmlerin özelliklerini önemli ölçüde etkileyen bir parametredir. Bu çalışmada püskürtme hızı 1-20 ml/dk'lık ölçüm aralığı olan bir akış hızı ölçer (flowmeter) yardımıyla ölçülmüştür. Yüksek püskürtme hızlarında film yüzeylerinde tortu oluşması, yabancı atom kusurlarının fazla olması gibi dezavantajların yanı sıra, taban sıcaklığının kontrolü de zorlaşmaktadır. Düşük püskürtme hızlarında ise, osilatör tarafından atomize edilmiş damlacıklar tabana ulaşmakta güçlük çekerler veya tabana hiç ulaşamadan buharlaşırlar. Püskürtme hızı, belirli sürede püskürtülen çözeltinin miktarını belirlemede yardımcı olmaktadır. Püskürtülecek olan çözeltinin miktarı sabit olması durumunda, yüksek püskürtme hızı püskürtme süresini kısaltırken, düşük püskürtme hızı ise arttırmaktadır ve yüksek püskürtme hızı daha kalın filmlerin oluşmasını sağlarken, düşük püskürtme hızı ise daha ince filmlerin oluşmasını sağlamaktadır. Yapılan deneyler sonucunda çözelti akış borusunda tortular oluşmakta ve akış hızı ölçerin içerisinde yer alan gösterge bilyası püskürtme hızını hatalı gösterebilmektedir. Bu yüzden yapılan deneylerden sonra çözelti akış borusu ve hortumlar deiyonize su veya damıtık su ile temizlenmeli ve çözeltinin geçtiği hortumlar belirli periyotlarda değiştirilmelidir (Filipovic ve ark., 2014; Bilgin, 2003).

Taban sıcaklıklarındaki farklılık, büyütülen filmlerin fiziksel özelliklerini, yüzey morfolojisini, kristal yapısını ve faz değişimlerini etkilemektedir. Kimyasal püskürtme yöntemiyle büyütülen $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerinde oluşan hekzagonal ve kübik yapıları taban sıcaklığına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Taban sıcaklığı otomatik sıcaklık kontrollü gömme rezistanslı bronz bloklu bir elektrik ısıtıcısı ile sağlanmıştır. Sıcaklık ölçümü taban yüzey kısmı ve alt kısmı için ayrı ayrı birer demir-konstantan termoçift kullanılmıştır. Kimyasal püskürtme tekniğinde taban sıcaklığını sabit bir değerde tutmak çok zor olduğu için, belirlenen taban sıcaklığında ±5 °C'lik bir sapma oluşabilmektedir. Taban sıcaklığının büyüklüğü büyütülen filmlerin kalınlığını, filmlerin cam yüzeylere tutunmasını ve fiziksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Genellikle taban sıcaklığının büyük olması daha

ince filmlerin oluşmasına neden olmaktadır. Cam yüzeyler üzerinden sıcaklık kontrolünün daha iyi sağlanabilmesi için termoçift ve cam yüzeyler arasına az miktarda ısıl iletkenliği yüksek indiyum konulmuştur (Khatibani ve ark., 2013; Bilgin, 2003).

Püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklık kimyasal püskürtme tekniğinde önemli bir parametredir. Bu mesafe azaldıkça filmler daha kalın oluşmakta ve cam yüzeylerin belirli kısımlarında tortular oluşmaktadır. Mesafenin artması ise yüzeye daha az atomize edilmiş damlacık düşmesi anlamına gelmektedir. Bu durumda filmler istenilenden daha ince oluşmakta ve fiziksel ölçümlerin yapılması zorlaşmaktadır. Yapılan çalışmalarda 30-40 cm aralığındaki uzaklıkların ideal mesafeler olduğu belirlenmiştir (Deshmukh ve ark., 2012; Deokate ve ark., 2010; Khatibani ve ark., 2013).

Taban olarak kullanılan gömme rezistanslı bronz blok üzerine dizilen cam alttaşların ve kabin içerisinin hijyenik olması son derece önemlidir. Temiz olmayan camlar üzerine büyütülen filmlerin homojenliği bozulmakla beraber, yabancı atom kusurları da çok miktarda ortaya çıkmaktadır. Aynı şekilde yapılan deneyler neticesinde bronz blok üzerinde oksit tabakaların oluşması da sıcaklık kontrolünü olumsuz olarak etkileyebilmektedir. Bu yüzden üretimden önce mutlaka bloğun üzeri sert bir fırça veya çok ince bir zımpara ile temizlenmelidir (Hamedani, 2008).

3.2.1. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin kimyasal püskürtme tekniği ile elde edilmesi

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmleri kimyasal püskürtme tekniği ile 300±5 °C taban sıcaklığında ~5 ml/dk püskürtme hızında 30 dk'lık süreyle cam tabanlar üzerine püskürtülerek elde edilmiştir. Burada x, 0, 0.25, 0.50, 0.75 ve 1 değerlerini alarak başlangıç püskürtme çözeltisindeki Zn kaynağı olarak kullanılan tuzun oranını göstermektedir ve bu şekilde toplam 5 çeşit ince film büyütülmüştür. Büyütülen bu filmlerin, elektriksel, optiksel, yüzeysel ve yapısal özellikleri incelenmiştir.

Başlangıç püskürtme çözeltisinin hazırlanmasında, Cd, Zn ve S kaynağı olarak sırasıyla, kadmiyum asetat {$[Cd(CH_3CO_2)_2.2H_2O]$, Merck}, çinko asetat {$[Zn(CH_3CO_2)_2.2H_2O]$, Merck} ve tiyoüre {$[SC(NH_2)_2]$, Sigma Aldrich} tuzları kullanılmıştır. Bütün çözeltiler 0.05 M konsantrasyonunda hazırlanmış ve çözücü olarak da damıtılmış su kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler püskürtme amacıyla farklı oranlarda tekrar birleştirilerek, toplam 150 ml'lik hacim değerinde başlangıç püskürtme çözeltisi oluşturulmuştur. Karıştırılan çözeltilerin tamamında tiyoüre çözeltisi sabit tutulup 75 ml olarak alınmış, geri kalan 75 ml'lik kısımda ise kadmiyum asetat ve çinko asetat çözeltileri x değerine bağlı olarak belirlenmiştir. Hazırlanan çözeltilerin homojenliğini koruması son

derece önemli olduğundan dolayı, püskürtme işlemi başlamadan önce çözeltiler önce erlenmayer içerisinde bir süre bekletilmiş ve çözeltilerin çökmediği görülmüştür. Daha sonra çözeltiler bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edilmiş ve bu işlem püskürtme işlemi boyunca da devam etmiştir. Kadmiyum asetat, çinko asetat ve tiyoüre tuzlarının suda çözünmesi ile değişen kimyasal yapılar ve $Cd_{1-x}Zn_xS$ yapısını oluşturan reaksiyonlar ise sırası ile,

$$Cd(CH_3COO)_2 \rightarrow Cd^{+2} + CH_3COO^- \quad \textbf{(3.1)}$$

$$Zn(CH_3COO)_2 \rightarrow Zn^{+2} + CH_3COO^- \quad \textbf{(3.2)}$$

$$SC(NH_2)_2 + 3OH^- \rightarrow 2NH_3 + CO_3^{-2} + HS^- \quad \textbf{(3.3.a)}$$

$$HS^- + OH^- \rightarrow S_2^- + H_2O \quad \textbf{(3.3.b)}$$

$$(1-x)Cd^{+2} + xZn^{+2} + S^{-2} \rightarrow Cd_{1-x}Zn_xS + \text{yan ürün} \quad \textbf{(3.4)}$$

şeklindedir (Mariappan ve ark., 2011).

Filmlerin büyütüleceği taban için kullanılan mikroskop camları, öncelikle farklı boyutlarda kesilmiş ve daha sonra 60 °C'de, 15 dk boyunca ultrasonik temizleyici ile saf su içerisinde yıkanmıştır. Yıkanan camlar kurutulduktan sonra el değmeden bir pens ile taban üzerine düzenli olarak dizilmiştir.

Püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe ~35 cm olarak ayarlanmıştır. Püskürtme işlemi süresince taşıyıcı gaz olarak ise hava kullanılmıştır ve 100 lt'lik hacime sahip bir kompresör tarafından sağlanan basınçlı hava, 1.5 bar değerinde sabit tutulmuştur. Bir akış hızı ölçer ile püskürtme akış hızı 5 ml/dk'da sabit tutulmuş ve bu işlem 30 dk süresince devam etmiştir.

Bir elektrik ısıtıcısıyla sağlanan taban sıcaklığı, başlangıç püskürtme çözeltisinin etkisiyle ani düşmeler yaşanacağından dolayı ilk olarak 350 °C'ye kadar çıkarılmış ve püskürtme işlemi başlangıcında 300 °C'de sabitlenmeye çalışılmıştır. Ancak kimyasal püskürtme işleminde taban sıcaklığını sabitlemek zor olduğundan dolayı, yaklaşık olarak ±5 °C'lik sapmalar oluşmuştur.

Püskürtme işlemi tamamlandıktan sonra püskürtme kabini, filmler soğuyuncaya kadar büyütülen filmlerin ısı farkından dolayı zarar görmemesi için kapalı tutulmuştur. Soğutma işlemi kabin içerisine bağlı olan bir fan tarafından çok düşük bir basınçta hava gönderilmesiyle sağlanmıştır. Yaklaşık bir saat süren soğutma işleminden sonra camlar

toplanmış ve numune saklama kaplarında ölçümler için muhafaza edilmiştir. Ölçüm ve analizler için filmler genellikle püskürtme konisinin hizasına gelen merkez noktanın yaklaşık olarak 8-10 cm yarıçaplı alan içerisinden seçilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar süresince filmlerin fiziksel özelliklerini etkileyen en önemli parametreler olan, toplam çözelti miktarı, taban sıcaklığı, püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, püskürtme hızı, taşıyıcı gaz basıncı ve püskürtme süresi sabit tutulmaya çalışılmış ve hazırlanan püskürtme çözeltisinde sadece Cd ve Zn oranları değiştirilmiştir. Büyütülen filmlerin yüzey dağılımları homojen olmadığı için film üzerindeki ~10 farklı noktadan kalınlık ölçümleri alınmış ve alınan ortalama değerleri kaydedilmiştir. Filmlerin büyütülmesinde kullanılan çözeltilerin miktarları ve büyütülen filmlerin kalınlıkları Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin elde edilmesinde kullanılan deney şartları

Malzeme	**Çözelti miktarı (ml)**				**Kalınlık (nm)**	**Büyüme hızı (nm/dk)**
	Kadmiyum asetat	**Çinko asetat**	**Tiyoüre**	**Toplam**		
CdS	75	0	75	150	491.6	16.4
$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$	56.25	18.75			488.2	16.3
$Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$	37.5	37.5			338.8	11.3
$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$	18.75	56.25			334.6	11.2
ZnS	0	75			514.6	17.2

Çizelge 3.1'de de görüldüğü gibi $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin kalınlık değerleri 334.6-514.6 nm arasında değişim göstermiştir. Başlangıç püskürtme çözeltisindeki Zn miktarının artışına bağlı olarak filmlerin kalınlıklarının genel olarak azaldığı belirlenmiştir. Bu durumun, Zn elementinin Cd elementine göre daha küçük tanecikli bir yapıya sahip olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Ancak ZnS ince filmlerinin kalınlığının da diğer filmlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir ve bu durumun da, ZnS ince filmlerinin yapısına giren Cd elementinin, filmlerin cam yüzeylere tutunmasını azalttığını düşünmekteyiz. Vakum gerektiren yöntemler ile büyütülen filmler için, Zn konsantrasyonunun artışıyla film kalınlıklarının azaldığı, kimyasal püskürtme yöntemi ile büyütülen filmler için belirli bir değişim olmadığı literatürdeki bazı çalışmalarda yer almaktadır (Mahdi ve ark., 2012; Akyuz ve ark., 2007; Carreón-Moncada ve ark., 2013).

3.3. Optik Özellikler

Optik özellikler, bir malzemenin maruz kaldığı elektromanyetik radyasyona, özellikle görünür ışığa karşı gösterdiği davranışı belirtir. Yarıiletken malzemeler sahip oldukları optik özellikleri ile, lazerler, ışık yayan diyotlar (LED), fotodedektörler ve ince film güneş gözeleri gibi birçok önemli uygulama alanının temelini oluşturmaktadır. Yarıiletken bir malzeme üzerine düşürülen fotonlar ile malzeme yapısındaki atomlar arasındaki etkileşim sonucunda, geçirgenlik, yansıma, soğurma ve kırılma olayları gibi birçok optik olay meydana gelmektedir (Yu ve Cardona, 2010; Callister ve Rethwisch, 2013).

Yarıiletken bir malzemenin üzerine düşürülen bir fotonun enerjisi, bir elektronu üst enerji seviyelerine uyarmak için yeterli olmadığı durumlarda, foton malzeme içerisinden fiziksel bir etkileşim olmadan geçebilmektedir. Malzeme içerisinden geçen ışık şiddetinin, gelen ışık şiddetine oranı geçirgenlik olarak tanımlanır ve *T* ile gösterilir. Yarıiletken bir malzemenin üzerine düşürülen fotonun enerjisinin, malzemedeki elektron enerjisinden küçük olması durumunda, fotonun malzeme içerisinden geçmesi dışında bir kısmı da malzeme yüzeyinden geri yansımaktadır. Malzemeden geri yansıyan fotonun ışık şiddetinin, malzeme üzerine düşürülen fotonun ışık şiddetine oranı yansıma olayı olarak tanımlanmaktadır ve *R* ile gösterilmektedir. Yarıiletken bir malzeme üzerine düşürülen bir fotonun enerjisi, malzemenin yasak enerji aralığına eşit veya bu aralıktan daha büyük bir enerji değerine sahipse, valans bandında bulunan bir elektron uyarılarak iletim bandına geçer. Bu olay ise yarıiletken bir malzemede soğurma olayı olarak tanımlanır ve *A* ile gösterilir. Katkılı yarıiletken malzemeler üzerine düşürülen fotonların enerjileri, akseptör veya donör enerji seviyelerine eşit veya daha yüksek olduğu durumlarda da soğurma olayı gerçekleşmektedir. Bu sebeple, yarıiletken malzemeler üzerine düşürülen fotonların dalgaboylarının büyüklüğü, geçirgenliği belirleyen önemli bir parametredir. Yarıiletken bir malzemenin soğurma spektrumu, o malzemenin band yapısını incelemede kullanılan en önemli parametrelerin başında yer almaktadır. (Yu ve Cardona, 2010; Duart ve ark., 2006; Li, 2006; Callister ve Rethwisch, 2013).

Saydam malzemeler ışığı nispeten az soğurarak geçirir ve yansıtırken, opak malzemeler görünür ışığı geçirmemektedir. Yarısaydam malzemeler ise, ışığın içinden saçılarak geçtiği malzemelerdir. Şiddeti I_0 olan bir ışının, bir malzeme üzerine düşürülmesi durumunda gerçekleşen, soğurma (I_A), geçirgenlik (I_T) ve yansıma (I_R) şiddetleri toplamı,

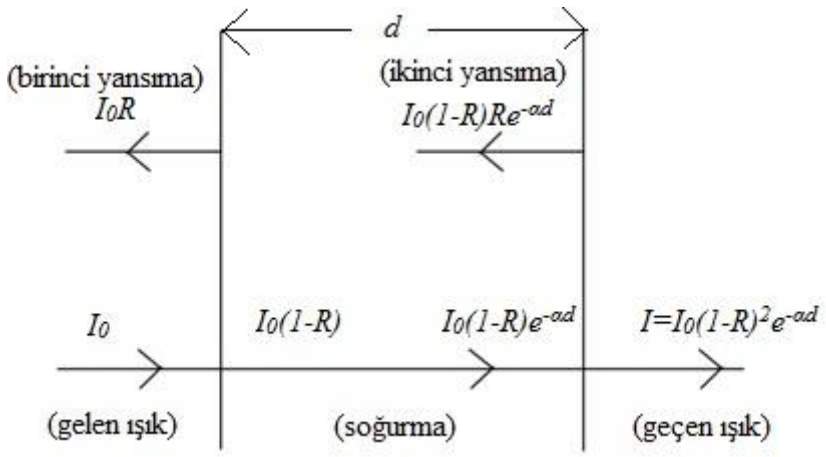
$$I_0 = I_A + I_T + I_R \tag{3.5}$$

şeklinde verilir ve Denklem 3.5'de eşitliğin her iki tarafını da I_0'a böldüğümüzde, geçirgenlik (I_T/I_0), yansıma (I_R/I_0) ve soğurma (I_A/I_0) değerleri arasındaki bağıntı,

$$A + T + R = 1 \tag{3.6}$$

şeklinde olur (Callister ve Rethwisch, 2013; Smith, 2009).

Yarıiletken bir malzeme üzerine düşürülen bir ışığın izlediği yollar Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Yarıiletken bir malzeme üzerine dik düşürülen bir ışığın izlediği yollar (Smith, 2009)

Malzeme üzerinden geçen bir ışının şiddeti Şekil 3.3'te görüldüğü gibi, gelen ve malzeme içerisinde iletilen ışığın şiddetine, hem iç hem de dış yüzeylerden yansıyan ışığın şiddetine ve malzemenin soğurma katsayısına bağlı olup, lineer soğurma katsayısı,

$$\alpha = 2.303\frac{\log(I_0/I)}{d} \tag{3.7}$$

ile ifade edilmektedir. Burada d malzemenin kalınlığıdır. I_0 şiddetiyle malzeme üzerine düşürülen ışının bir kısmı I_0R şiddetiyle geri yansırken, bir kısmı aradaki fark kadar malzemeye geçer. Malzemeye geçen ışının bir kısmı, malzeme içerisinde aldığı yol boyunca soğurulup, bir kısmı ise malzeme içerisinde herhangi bir etkileşime girmeden geçer. İkinci yansıma sırasında da ışığın bir kısmı malzemeden yansımadan geçeceğinden dolayı, malzeme içinden geçen ışığın şiddeti,

$$I = I_0(1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad \textbf{(3.8)}$$

olur (Callister ve Rethwisch, 2013; Smith, 2009).

Yarıiletken malzemeler band yapılarından dolayı, görünür ışığa karşı saydam davranış gösterebilmektedir ve bu nedenle de yansıma, soğurma ve geçirgenlik özelliklerinin yanı sıra kırılma olayı da dikkate alınmalıdır. Malzeme içerisinden geçen bir ışık sahip olduğu enerjisinin bir kısmını kaybetmektedir ve kaybedilen bu enerjiden dolayı ışığın hızı azalacağından dolayı, ışık demetinin doğrultusu değişir ve kırılmaya uğrar. Işığın belirli bir ortamdan geçtiği hızı belirlemek için kırılma indisi adı verilen bir ortam sabiti tanımlanmaktadır ve ışığın bu ortamlardaki hızı,

$$v = \frac{c}{n} \quad \textbf{(3.9)}$$

şeklinde ifade edilir. Burada c ışığın boşluktaki hızını, n ise malzemenin kırılma indisini belirtmektedir. Kırılma indisinin değeri ortamdan geçen ışığın hızı ile ters orantılıdır ve Yarıiletken bir malzemede kompleks kırılma indisi,

$$n = n_0 - ik \quad \textbf{(3.10)}$$

ile ifade edilir. Burada n_0 ışığın malzemede kırılma indisini göstermektedir ve değeri,

$$n_0 = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad \textbf{(3.11)}$$

ile ifade edilir. Denklem (3.10)'un sanal kısmı ise,

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad \textbf{(3.12)}$$

ile ifade edilir. Burada k, sönüm katsayısı ve λ, gelen ışığın dalga boyudur. Denklem (3.10)'da, kompleks kırılma indisinin gerçek kısmı ışığın malzeme içerisinde kırılmasını, sanal kısmı ise malzemedeki soğurma miktarını göstermektedir (Mariappan ve ark., 2011; Callister ve Rethwisch, 2013; Li, 2006; Kittel, 1996; Smith, 2009).

Yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde optik ölçümler kullanılmaktadır. Temel soğurma spektrumunun ölçümü yasak enerji aralığının belirlenmesinde en basit yöntemlerin başında gelmektedir. Yarıiletken bir malzeme üzerine

düşürülen ve enerjisi bilinen bir foton tarafından elektronun uyarılması durumunda, soğurmanın keskin bir artış gösterdiği bölge temel soğurma bölgesidir. Temel soğurma bölgesinde iki tür geçiş meydana gelmektedir. Bunlar, direkt ve indirekt band geçişleridir (Mariappan ve ark., 2011; Xie ve ark., 2014). Direkt band geçişlerinde,

$$n_0 \alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \qquad \textbf{(3.12)}$$

ilişkisi vardır. Burada, h Planck sabiti, ν malzeme üzerine düşürülen fotonun frekansı ve n izinli direkt geçişler için 1/2 değerini alıyorken, izinsiz direkt geçişler için 3/2 değerini alan bir sabittir (Mariappan ve ark., 2011; Xie ve ark., 2014; Thahab ve ark., 2014).

Yarıiletken bir malzemenin yasak enerji aralığı, temel soğurma spektrumu kullanımı ile çizilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği ile belirlenmektedir. Bu değişime ait lineer kısmın doğrultusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ noktasında kestiği enerji değeri, malzemenin yasak enerji aralığını göstermektedir (Ikhmayies ve ark., 2010; Mariappan ve ark., 2011; Thahab ve ark., 2014).

Yarıiletken malzemelerde, valans bandı ile iletim bandı arasındaki geçişler soğurma kenarına yol açmaktadır. Bu durumda ise, direkt geçişlerde yasak enerji aralığının altında soğurma olayı gerçekleşmesi beklenmez. Ancak, pratik olarak gözlendiğinde genel olarak eksponansiyel olarak artan bir soğurma kenarı görülmektedir. Doğrusal soğurma katsayısı α'nın fotonun enerjisine bağımlılığı,

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{h\nu / E_0} \qquad \textbf{(3.13)}$$

denklemi ile ifade edilir. Bu denklem aynı zamanda Urbach kuralı olarak bilinir. Burada E_0,

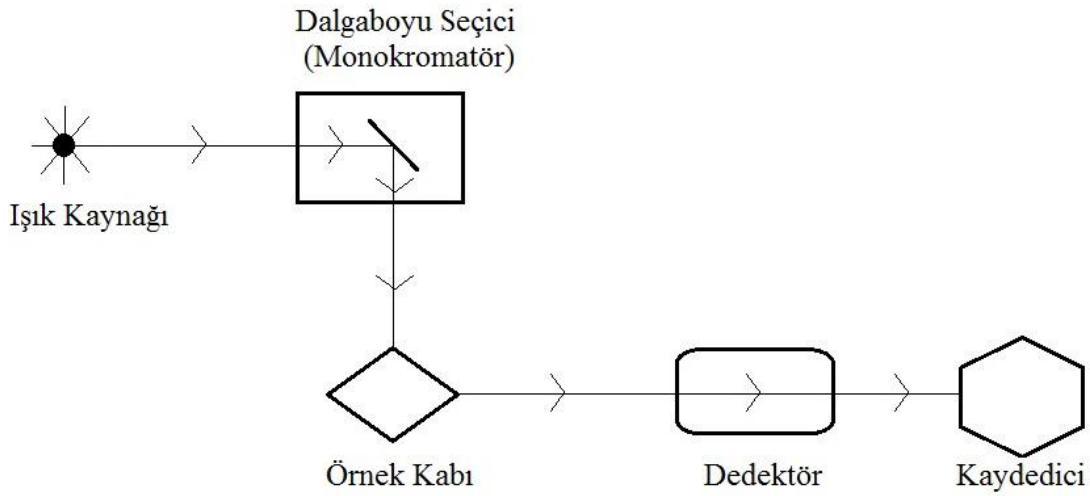
$$E_0 = \left[\frac{d(\ln \alpha)}{d(h\nu)} \right]^{-1} \qquad \textbf{(3.14)}$$

denklemi ile ifade edilir ve Urbach parametresi (enerjisi) olarak tanımlanır. E_0'ın değeri, $\ln \alpha$'nın $h\nu$'ye göre değişimini gösteren grafiğe ait doğrusal kısmın eğiminden hesaplanmaktadır. Birimi enerji birimindedir ve yasak enerji aralığındaki yerleşik enerji düzeyleri uzantısının genişliği olarak tanımlanmaktadır (Ikhmayies ve ark., 2013; Shin ve ark., 2013; Choudhury ve ark., 2014).

3.3.1. UV-VIS spektrofotometresi

UV-VIS spektrofotometreleri tipik olarak, 200-900 nm (vakum tertibatlı cihazlarda 110 nm'de de çalışılabilir) dalgaboyları arasındaki ışığın, saydam bir malzeme içerisinden geçerken, malzemenin geçirgenliğini ve/veya soğurmasını ölçmektedir. Ölçülen bu parametreler yardımı ile malzemelerin diğer optik özellikleri olan, yansıma, kırılma indisi, sönüm katsayısı, yasak enerji aralığı ve Urbach parametresi gibi değerler hesaplanabilmektedir (Yenil ve Ay, 2011; Gündüz, 2012; Yıldız ve Genç, 1993).

UV-VIS spektrofotometreleri başlıca, ışık kaynağı, dalgaboyu seçici (monokromatör) ve dedektörden oluşmaktadır. Işık kaynağı, ölçümü alınacak malzemeye göre belirlenir ve genel olarak D_2 (180-380 nm), W (320-3000 nm), H_2 (180-380 nm) veya Xe (150-700 nm) gibi ışık kaynakları kullanılır. Monokromatörler ise, polikromatik ışığı monokromatik ışığa dönüştürmek için kullanılır ve malzeme üzerine kontrollü bir şekilde değişik dalgaboylarında monokromatik ışık düşürülmesi sağlanır. Dedektörler, malzemenin ışığı soğurup soğurmadığını veya ne kadarını soğurduğunu belirlemek için, ışık şiddetini ölçmekte kullanılan bileşendir. Dedektörlerde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyaller bir kaydedici veya galvanometre yardımı ile ölçülmektedir (Gündüz, 2012; Yenil ve Ay, 2011; Yıldız ve Genç, 1993). Şekil 3.4'te bir spektrofotometre cihazının temel bileşenleri gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Bir spektrofotometre cihazının temel bileşenleri (Yıldız ve Genç, 1993)

Bir spektrofotometrede çeşitli nedenlerden dolayı hatalı sonuçlar alınabilir. Bunların başlıcaları; cihaza giren gerilimin düzgün olmaması, ışın kaynağının hatalı olması, dedektör sisteminde bir arıza olması, cihazın içinde kaçak ışınların olması ve monokromatörün hatalı olması gibi nedenlerdir. Cihazın hatalı sonuçlar verip vermediğini

anlamak için ise, soğurma katsayısı ve bu katsayının elde edildiği dalgaboyu bilinen saf bir madde ile seyreltik çözelti hazırlanıp, bu çözeltinin ışın yolu birbirinden farklı olan kaplarda soğurması ölçülür. Bulunan soğurma değerleri ile çözeltinin ışın yollarına ait çizilen grafikte bir doğru elde edilmesi durumda cihazın hatalı olmadığı belirlenir (Gündüz, 2012).

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerine ait geçirgenlik ve soğurma spektrumları, Shimadzu SolidSpec–2500 UV-VIS-NIR Spectrophotometer cihazı kullanılarak 300-900 nm aralığında ölçülmüştür. Alınan bu spektrumlar ile $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin yansıma katsayıları, soğurma katsayıları, sönüm katsayıları ve kırılma indisleri hesaplanmış olup, bu parametrelerin dalgaboyuna bağlı olarak değişimleri incelenmiştir.

3.3.2. Fotolüminesans spektrofotometresi

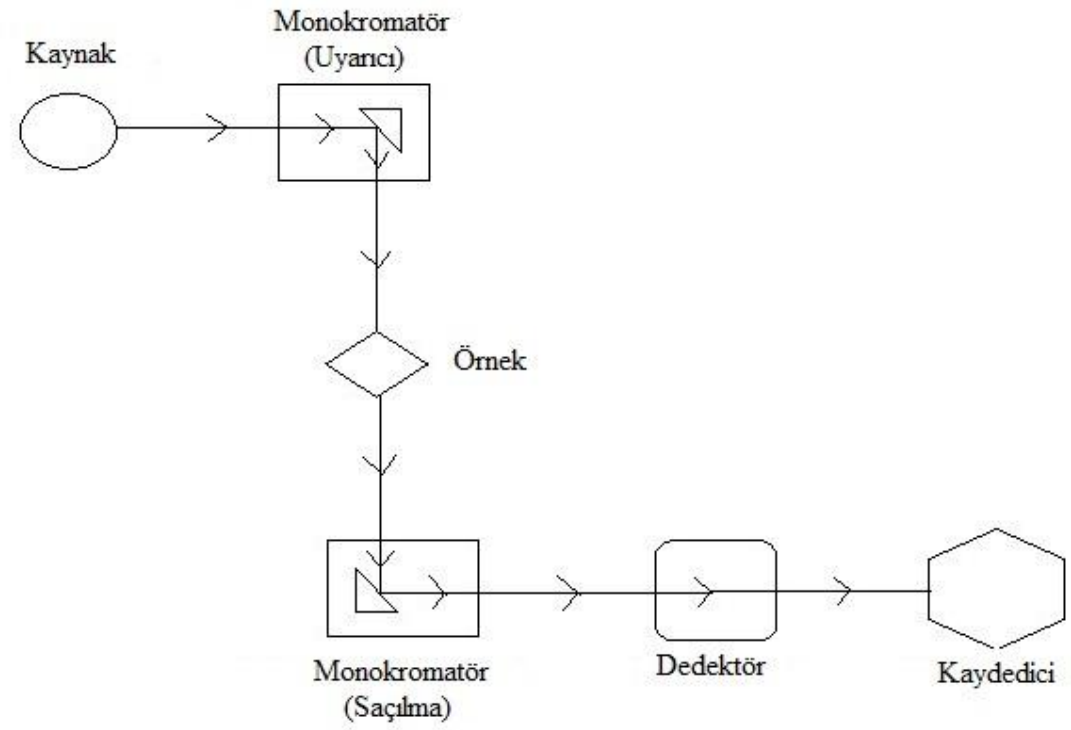
Atomlar veya moleküller, en kararlı elektron konfigürasyonunda bulunmak için Hund kuralına göre en düşük enerji seviyelerinde yer almaktadırlar. Bu durumda bulunan atom veya moleküllerin yerleştikleri enerji düzeyi, valans bandı veya temel enerji düzeyi olarak adlandırılır. Bu atom veya moleküller, dışarıdan gelen bir enerji ile etkileşime girerek üst enerji seviyelerine geçebilmektedir. Bir atom veya molekülde, elektronların üst enerji seviyelerinde bulunmaları uyarılmış enerji düzeyleri olarak tanımlanmaktadır (Yıldız ve Genç, 1993).

Uyarılmış durumda bulunan elektronlar kararsız davranırlar ve tekrardan temel enerji durumlarına dönmek isterler. Bu geri dönüşüm sırasında elektronlar üzerlerinde bulunan fazlalık enerjiyi dışarıya ısı ve ışık saçarak vermektedirler. Bu durumda bulunan elektronların dışarıya ışık saçması durumu genel olarak lüminesans olayı şeklinde ifade edilir. Lüminesans olayı elektronun uyarılma nedenine bağlı olarak farklı gruplara ayrılmaktadır. Bir lüminesans olayında uyarılma işlemi kimyasal bir reaksiyon ile oluşuyorsa kemilüminesans, elektrot tepkimesi ile oluşuyorsa elektrolüminesans, biyolojik yöntemlerle oluşuyorsa biyolüminesans, yüksek enerjili elektronlarla oluşuyorsa katotlüminesans, radyoaktif etkişimler altında gerçekleşiyorsa radyolüminesans ve bir fotonun enerjisiyle oluşuyorsa fotolüminesans olayı ile tanımlanmaktadır (Yıldız ve Genç, 1993; Gündüz, 2012; Wilson ve Hawkes, 2000).

Fotolüminesans olayının gerçekleşebilmesi için önce yarıiletken bir malzeme üzerine, malzemede bulunan elektronların enerjisine eşit veya daha büyük enerjili fotonlar düşürülmelidir. Eğer malzeme üzerine düşürülen fotonların enerjisi uyarılacak olan elektronun enerjisinden daha büyükse, iletim bandına geçen elektronlar önce fazlalık

enerjilerini atmak için band içerisinde fonon salınımı gerçekleştirirler. İletim bandında bulunan elektronlar, valans bandına geri dönmek isterken yasak enerji aralığının içerisinde bulunan tuzaklara da yakalanabilirler. Aynı zamanda elektronlar hem uyarılma hem de temel enerji seviyesine dönüşü sırasında katkılı malzemeler için donör veya akseptör enerji seviyelerinde de bulunabilirler (Wilson ve Hawkes, 2000).

Fotolüminesans yöntemi ile yarıiletken malzemelerin yapısındaki katkı ve kusur atomları hakkında incelemeler yapılabilmektedir. Özellikle ince film yapılarındaki kusurları belirlemek için fotolüminesans yöntemi çok etkili bir yöntemdir. Fotolüminesans ölçümleri çok hassas olduğundan dolayı ölçüm yapılacak aletin özenle seçilmesi gerekmektedir. Özellikle ölçümü yapılacak olan malzemenin fotolüminesans özelliklerine göre fotoçoğaltıcıların kullanılması, sağlıklı bir ölçüm için son derece önemlidir (Wilson ve Hawkes, 2000). Şekil 3.4'te fotolüminesans ölçüm cihazlarının genel olarak çalışma prensibi gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Fotolüminesans ölçüm cihazı algoritması

Şekil 3.5'te görüldüğü gibi elektromanyetik spektrumun UV ve görünür bölgesinde ışık yayan bir kaynaktan gelen ışın önce bir monokromatörden geçer ve örnek üzerine düşürülür. Daha sonra örnek üzerine düşürülen ışınlar uyardıkları elektronlar ile

fotolüminesans olayını gerçekleştirir. Fotolüminesans olayı ile örnekten saçılan ışınlar ikinci bir monokromatörden geçirilerek dedektöre ulaşır. Sistemde ikinci bir monokromatör kullanılması sayesinde kaynaktan çıkan ışığın dedektöre ulaşması engellenmektedir. Bazı aygıtlarda monokromatör yerine özel filtreler de kullanılabilmektedir (Yıldız ve Genç, 1993).

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerine ait fotolüminesans spektrumları, Perkin Elmer LS 55 Fluorescence Spectrometer cihazı ile ölçülmüş olup, malzemeyi optik olarak uyarmak için ışık kaynağı olarak ksenon lamba kullanılmış ve uyarma dalgaboyu 375 nm olarak seçilmiştir.

3.4. Elektriksel Özellikler

Özellikle son yıllarda gelişen bilgi teknolojisi başta olmak üzere, yarıiletken malzemeler elektriksel özelliklerinden dolayı çok önemli bir yere sahiptir. Fotovoltaik güneş pilleri, diyotlar, transistörler, lazerler ve fotodedektörler gibi birçok uygulama alanlarının yapısında p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler kontak halinde bulunmaktadır (Brennan, 2005).

İletken bir katı malzeme için, Ohm kanununa göre akım ve gerilim arasındaki ilişki,

$$V = IR \tag{3.15}$$

şeklindedir. Burada R akımın geçtiği malzemenin direncidir. R'nin değeri malzemenin cinsine ve geometrisine bağımlı olup, akımdan bağımsızdır. Direnç değeri, elektriksel özdirenç (ρ) adı verilen bir malzeme sabitesi ile ilişkilidir ve bu iki değer arasındaki ilişki,

$$R = \frac{\rho L}{S} \tag{3.16}$$

veya,

$$\rho = \frac{RS}{L} \tag{3.17}$$

ile gösterilir. Burada L malzemenin uzunluğu, S ise kesit alanıdır. Aynı zamanda elektriksel özdirenç değeri, akım ve gerilim cinsinden ifade edilirse,

$$\rho = \frac{V}{I}\frac{S}{L} \tag{3.18}$$

değeri ortaya çıkmaktadır. Elektriksel özdirenç elektronlar ve deşikler için taşıyıcı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Elektriksel özdirencin tersi, elektriksel iletkenlik olarak tanımlanır ve aralarındaki bağıntı,

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{3.19}$$

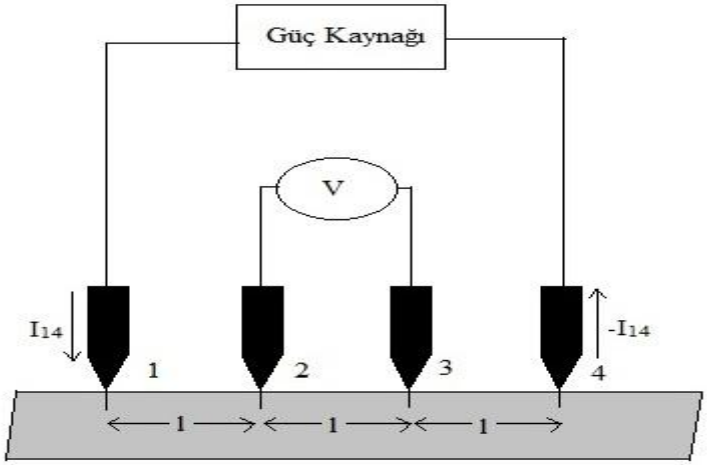
ile ifade edilir. Elektriksel özdirenç ve elektriksel iletkenlik değerleri katı malzemelerin elektriksel özelliklerine göre sınıflandırılmasında (iletken, yalıtkan, yarıiletken) önemli rol oynamaktadır. Yarıiletken malzemelerin elektriksel özdirenç değerlerini belirlemek için farklı gerilim miktarlarına bağlı olarak değişen akım değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Yani elektriksel özdirenç değeri değişen akım ve gerilim cinsinden,

$$\rho = \frac{\Delta V}{\Delta I}\frac{ld}{L} \tag{3.20}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada l kontağın uzunluğunu ve d malzemenin kalınlığını ifade etmektedir (Brennan, 2005; Gündüz, 2012; Smith, 2009; Challister ve Rethwisch; 2013)

Yarıiletken malzemelerin elektriksel özdirencinin ölçülmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında iki uç, dört nokta uç ve Van der Pauw yöntemleri bulunmaktadır. İki uç yöntemi, yüksek özdirence sahip malzemeler için daha uygun bir yöntem iken, dört nokta uç yöntemi, daha çok düşük özdirençli malzemelerde kullanılan bir yöntemdir. Van der Pauw yöntemi ise, malzemelerin özdirençlerinin yanı sıra taşıyıcı yoğunlukları ve mobilitelerinin belirlemesinde kullanılan bir yöntemdir (Gençyılmaz, 2013).

Dört nokta uç yöntemi, yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümlerinde en sık kullanılan yöntemdir. Malzeme yüzeyinin düzgünlüğüne ve kontakların tam omik olmasına bu yöntemde gerek bulunmamaktadır. Dört nokta uç yöntemini kullanmak için, malzemenin en az bir yüzeyinin düzlemsel olması gerekmekte ve geometrik boyutları da, kontaklar sisteminin boyutlarından daha büyük olmak zorundadır. Dört nokta uç yöntemine ait düzenek Şekil 3.6'da gösterilmiştir (Caferov, 1998).



Şekil 3.6. Dört nokta uç yöntemi

Dört nokta uç yönteminde, iki dış (1 ve 4) kontaktan I_{14} akımı geçirilir ve iki iç kontak arasında gerilim ölçülür. Kontaklar arası mesafeler ise birbirlerine eşit ve l kadardır.

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin elektriksel özdirençleri "Keitley 2601 A System Sourcemeter" cihazı yardımıyla, dört nokta uç yöntemi kullanılarak ölçülmüştür ve elde edilen veriler yardımıyla filmlerin elektriksel iletkenlikleri hesaplanmış ve incelenmiştir.

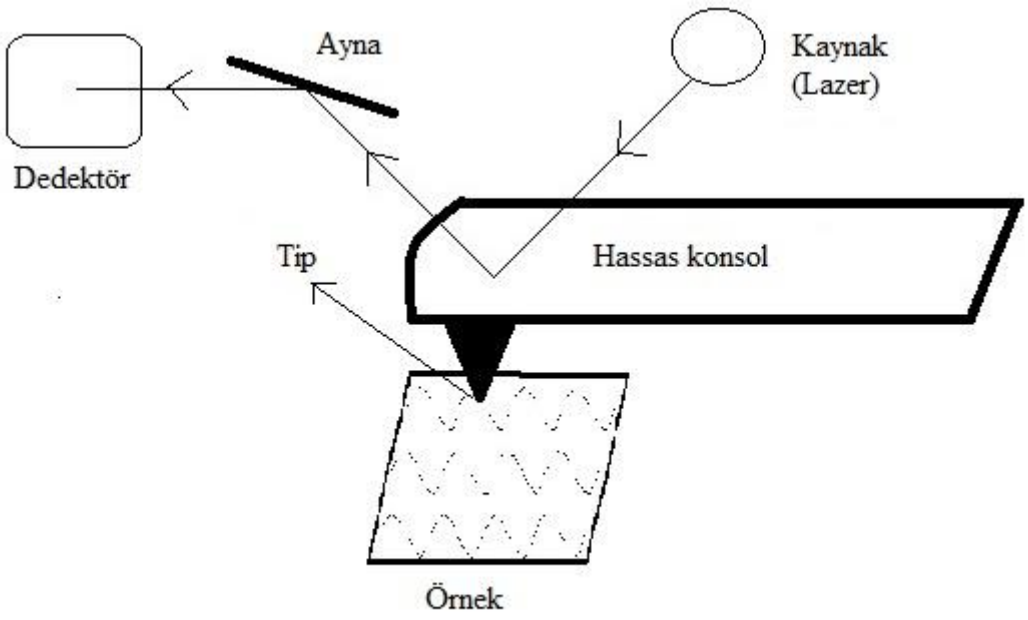
3.5. Yüzeysel Özellikler

Katı bir maddenin yüzey bileşimi, genellikle iç kısımlarının bileşiminden önemli derecede farklı olabilmektedir. Spektroskopik yüzey ölçüm yöntemleri, bir katının birkaç Angstrom ile birkaç nanometre kalınlığındaki yüzey tabakası hakkında nitel ve nicel bilgi verebilmektedir (Skoog ve ark., 1998).

Yarıiletken ince filmlerin yüzey özellikleri ise oldukça önemli bir parametredir. Malzemelerin yüzeylerinde görülen kusurlar veya pürüzlülükler, o malzemelerin optik ve elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Malzemelerin yüzey özelliklerinin incelenmesinde birçok yöntem kullanılmaktadır ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) en çok kullanılan yöntemlerin başında yer almaktadır (Mariappan ve ark., 2011; Thahab ve ark., 2014). Bu çalışmada $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin yüzey özelliklerini incelemek için de AFM ve SEM görüntüleri alınmıştır.

3.5.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Yüzeysel inceleme yöntemleri arasında en gelişmiş yöntemlerden biri olan atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yöntemi ile malzemelerin nanometre boyutundaki görüntülerini üç boyutlu incelemede ve atom veya moleküllerin boyutları ile bu taneciklerin arasındaki mesafeler hakkında bilgi edinmemizi sağlamaktadır. AFM yöntemi ile aynı zamanda malzemelerin yüzey pürüzlülükleri hakkında da bilgi edinilebilmektedir. AFM yönteminde, hassas bir yayın ucunda bulunan ince uçlu bir tarayıcı (tip) ile malzemelerin yüzeyleri taranmaktadır. Tipin piezoelektrik özelliği sayesinde malzeme yüzeyinde hareket ederken malzeme içerisindeki moleküller ile etkileşiminden kaynaklanan kuvvetler (elektrostatik, Wan der Walls, manyetik ve sürtünme) oluşmaktadır. Bu etkileşimler bilgisayar yardımıyla kaydedilir ve gerekli yazılımlar yardımıyla malzeme yüzeyinin üç boyutlu görüntü çıktısı alınır (El Wahidy ve ark., 2014; McCarty ve ark., 2014; Doğan, 2004; Gençyılmaz, 2013). AFM yöntemi ile görüntü alma işlemini gösteren düzenek Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Bir AFM cihazının çalışma düzeneği

AFM yönteminde analizin temeli etkileşim kuvvetlerine bağlı olarak belirlenmesinden dolayı seramikler, kompozitler, camlar, ince veya kalın kaplamalar, polimerler, metaller ve yarıiletken gibi birçok malzemenin yüzey analizi ayrıntılı olarak incelenebilmektedir. Analizi yapılacak numunenin iletken olma gibi bir koşulunun

olmaması ve analizin sıvı, hava ve vakum gibi ortamlarda yapılabilmesi AFM yönteminin en büyük özellikleri arasında yer almaktadır (Eghiaian ve ark., 2014; Méndez-Méndez ve ark, 2014; Gençyılmaz, 2013; Demirselçuk, 2010).

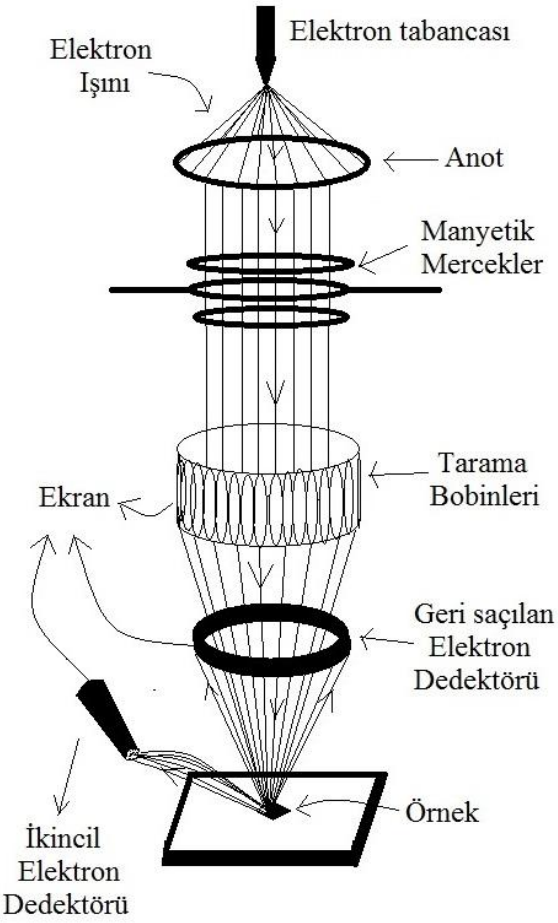
Bir AFM aygıtında yayın ve tipin fiziksel özellikleri yapılan ölçümlerin hassaslığı için çok önemlidir. AFM cihazının yayları ~10-20 μm uzunluğunda, en çok 10 μm genişlikte ve ~1 μm kalınlığındadır. Tipler genel olarak silisyum, silisyum oksit veya silisyum nitrür malzemelerinden yapılır ve çoğunlukla silisyum oksit bir malzeme ile yapılmış olan, belirli bir kuvvet sabitine sahip hassas bir yayın ucuna bağlanır. Ölçüm sırasında yay yüzeyin pürüzlülüğüne göre belirtilen kuvvetlerin etkisiyle çok küçük oynamalar yapmakta ve bu oynamalar sayesinde malzemenin yüzey özellikleri optik araçlar yardımıyla ölçülmektedir (Gençyılmaz, 2013).

Bu çalışmada $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin AFM görüntüleri "Park System XE 70 model" atomik kuvvet mikroskobu cihazı ile alınmış ve malzemelerin yüzey analizleri 10×10 μm^2'lik alanlarda incelenmiştir. Ayrıca ortalama pürüzlülük değerleri de (R_a) "XEI version 1.7.1" yazılımı kullanılarak belirlenmiştir.

3.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Yüzeysel inceleme alanında en sık kullanılan yöntemlerden birisi olan taramalı elektron mikroskobu (SEM), katı malzemelerin yüzeylerinin çok ince bir tabakasının incelenmesi için geliştirilmiş olup, incelemeler sonucu malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi veren bir cihazdır (Gündüz, 2012).

Taramalı elektron mikroskobunda, katı malzemelerin yüzeyleri, çok iyi odaklanmış bir elektron demetiyle ince tabakalar halinde taranmaktadır. Bir malzemenin yüzeyi, yüksek enerjili elektron demetiyle tarandığında, yüzeyden gelen elektronlardan bazı sinyaller elde edilmektedir. Bu sinyallerin içinde, geri saçılma elektronlarından ileri gelen sinyaller, ikincil elektronlardan ileri gelen sinyaller, Auger elektronlarından gelen sinyaller ve x-ışınları floresansından ileri gelen sinyaller elde edilmektedir (Gündüz, 2012). Şekil 3.8'de SEM yöntemi ile görüntü alma işlemini gösteren bir düzenek verilmiştir.



Şekil 3.8. Bir SEM cihazının çalışma düzeneği

Bu çalışmada $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmlerinin SEM görüntüleri "FEI Quanta 400 FEG" taramalı elektron mikroskobu cihazı ile alınmış ve malzemelerin yüzey analizleri mikro boyutlarda incelenmiştir.

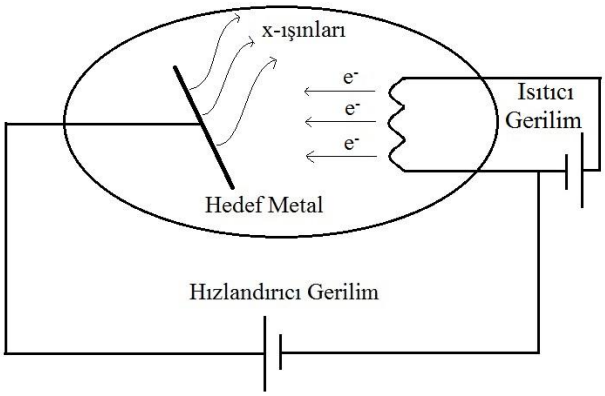
3.6. Yapısal Özellikler

3.6.1. x-ışınları

Atomların kristal yapılarını geleneksel mikroskoplarla deneysel olarak tayin etmek mümkün değildir. Bunun nedeni ise, gözlenecek olan atomun boyutunun görünür ışığın dalgaboyundan çok daha küçük olmasıdır. Bir kristal yapıdaki iki atom arasındaki mesafe ~0.2 nm civarındayken, görünür ışığın en kısa dalgaboyu ise ~380 nm'dir ve bu yüzden, en iyi optik mikroskopla bile herhangi bir atomu incelemek imkansızdır. Bir kristalin atomik yapısını inceleyebilmek için, atomlar arası mesafeyle kıyaslanabilecek dalgaboyunda bir ışın kullanmak gerekmektedir. Bu yüzden malzemelerin kristal yapılarını incelemek için x-ışınları kullanılmaktadır (Turton, 2005).

x-ışınları ilk olarak 1895 yılında Alman fizikçi Wilhem Röntgen tarafından keşfedilmiş olup aynı zamanda kendi adını taşıyan Röntgen ışınları adını da almaktadır. x-ışınlarının dalgaboyları 0.1 Å<λ<100 Å aralığındadır ve elektromanyetik spektrumun γ-ışınları ile morötesi bölge arasında kalmaktadır. x-ışınları, az girici (büyük dalgaboylu) ve çok girici (küçük dalgaboylu) olmak üzere ikiye ayrılır ve klasik x-ışınları spektroskopisinde x-ışınlarının dalgaboyu 0.5 Å ve 2.5 Å arasındadır (Kabak, 2004; Dikici, 2012; Smith, 2009).

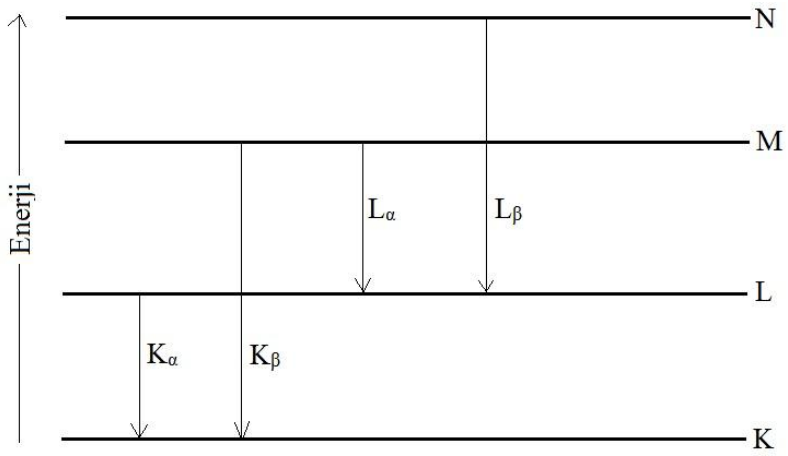
x-ışınları, sağlık, güvenlik, hasarsız muayene ve kristal yapı belirlenmesi gibi birçok teknolojik alanda kullanılmaktadır. x-ışınlarını elde etmek için, x-ışını tüpleri kullanılmaktadır ve x-ışını tüpleri, içinde bir tungsten tel katot ve kalın bir anodun bulunduğu havası boşaltılmış bir tüptür. Anot, genel olarak ağır bir bakır blok yüzeyine hedef metalin yerleştirilmesi veya kaplanması ile oluşturulur. Kullanım amacına bağlı olarak hedef metal, tungsten, krom, bakır, molibden, skandiyum, gümüş, radyum, demir veya kobalt gibi malzemelerden oluşur. Katot olarak kullanılan teli ısıtmak ve ısınan telden elektronları hızlandırmak için ayrı elektronik devreler kullanılır. Işınların dalgaboylarını belirlemek için hızlandırıcı gerilim uygulanırken, şiddetini kontrol etmek için ısıtıcı devre kullanılır (Kabak, 2004; Dikici, 2012). Şekil 3.9'da bir x-ışını kaynağı düzeneği gösterilmektedir.



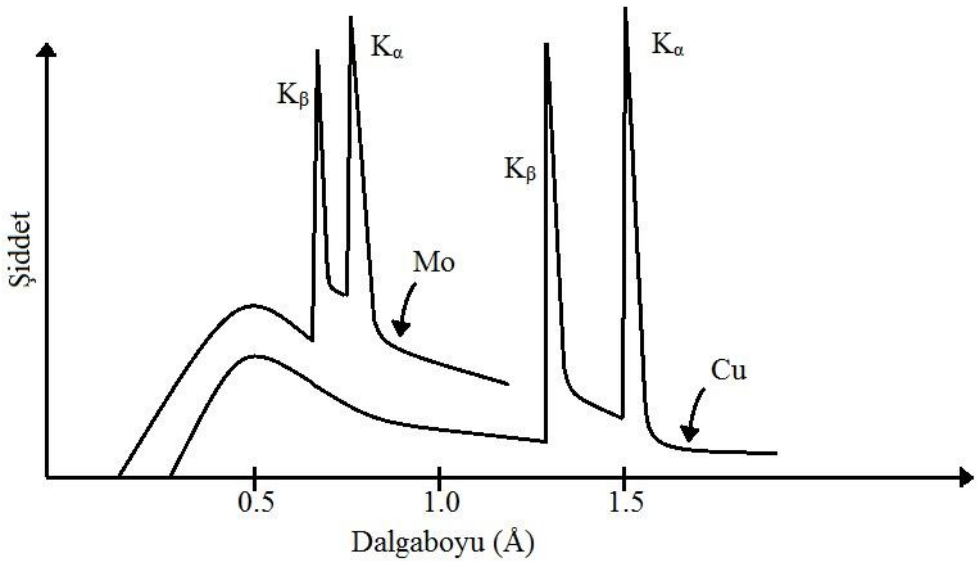
Şekil 3.9. x-ışınları kaynağı

x-ışınları tüpünün çalışma gerilimi yeteri kadar yüksek olduğunda, elektronlar yüksek hızlara sahip olurlar ve hedef metaldeki atomların iç yörünge elektronlarını da uyarırlar. Uyarılan bu elektronlar temel enerji seviyelerine dönerken, sürekli spektrumla beraber karakteristik x-ışınları da salınır. x-ışınlarının oluşturduğu bu karakteristik çizgiler K, L, M, N v.s. serileri olarak tanımlanır ve bu çizgi spektrumları, hedef metal atomlarının

cinsine bağlıdır. Kristal analizi yapılan x-ışını kırınım deneylerinde çoğunlukla şiddetli K serisi çizgileri kullanılır. K_α ve K_β x-ışınları, sırasıyla atomların uyarılmış oldukları L düzeyinden K düzeyine ve M düzeyinden K düzeyine geçişlerinde ortaya çıkar (Kabak 2004; Dikici, 2012). K, L, M, ve N enerji düzeylerinde x-ışınlarına ait geçişler ve molibden ile bakır hedef metallerinde karakteristik x-ışınları sırasıyla Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de verilmiştir.



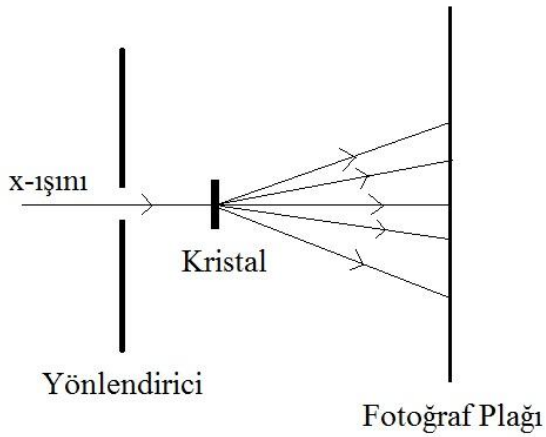
Şekil 3.10. x-ışınları için enerji seviyelerindeki geçişler



Şekil 3.11. Mo ve Cu hedef metallerinde karakteristik x-ışınları şiddeti

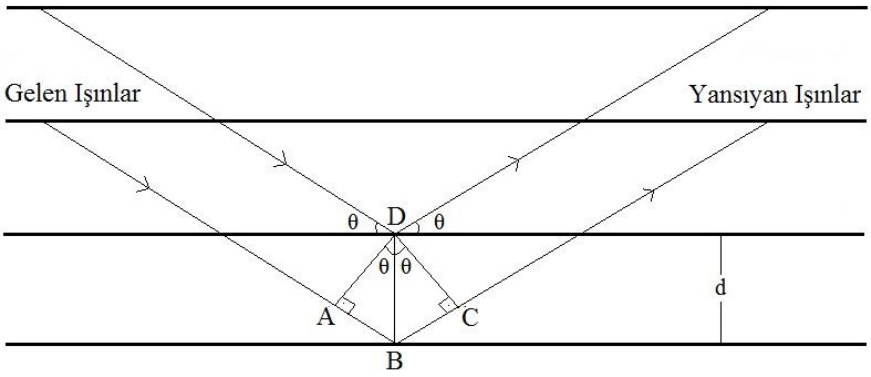
3.6.2. x-ışını kırınımı yöntemi (XRD)

Kristal bir malzeme içerisindeki atomik yapıyı incelemek için x-ışınlarının kullanımı ilk olarak 1912 yılında Alman fizikçi Max von Laue tarafından önerilmiştir. Laule yaptığı çalışmada, x-ışınlarının kristal üzerine düşürüldüğünde, kristal içerisinde kırınıma uğradığını ve fotoğraf plağı üzerinde Şekil 3.12'de görüldüğü gibi kırınım desenleri oluştuğunu belirlemiştir (Turton, 2005; Dikici, 2012).



Şekil 3.12. x-ışını kırınım desenlerinin elde edilmesi

Laue'nin bu önerisinden sonraki yılda Avusturalyalı fizikçi William Lawrence Bragg tarafından x-ışınlarının örgü düzlemlerinden zayıf olarak yansıtıldığı ve fotoğraf plağı üzerindeki desenin, paralel örgü düzlemlerinden yansıyan ışığın bir kombinasyonu olduğu ileri sürülmüştür. Bragg'ın kendi adını alan yasasına göre, x-ışınları veya uygun hızdaki bir parçacık demeti kristal bir malzeme üzerine düşürüldüğünde atomlar tarafından saçılmaya uğratılır. Saçılan ışınların dalgaboyu değişmemiş olanları, kırınım yoluyla girişim olayını oluştururlar. Ancak optik yansıma kanunlarına uygun doğrultularda girişim desenleri olabilir ve ard arda iki tabakadan gelen saçılmış ışınların maksimum genlikli bir girişim meydana getirebilmesi için bunların yol farkının demetin dalgaboyunun tam katına eşit olması gerekir. Birbirine paralel iki kristal düzlem üzerine düşürülen ışınların yansımaları Şekil 3.13'te gösterilmiştir (Turton, 2005; Kabak, 2004; Dikici, 2012).



Şekil 3.13. Birbirine paralel iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki faz farkı

Şekil 3.13'te görüldüğü gibi birbirine paralel olan iki kristal düzleme aynı açıyla ve aynı elektromanyetik fazda gönderilen ışınlar, AB ve BC arasındaki mesafelerin toplamının tam katları kadar faz farkı oluşturarak yansırlar. Yani burada trigonometrik işlemler de yapıldığında oluşan faz farkı ile,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad \textbf{(3.21)}$$

ifadesi ortaya çıkar. Burada, λ dalgaboyu, d kristal düzlemler arasındaki mesafe, θ Bragg açısı ve n tamsayıdır (Dikici, 2012; Turton, 2005; Khezri ve ark., 2014).

Genel olarak x-ışını kırınımı yöntemi verilerini toplamak ve değerlendirmek için üç yöntem tanımlanmaktadır:

- Laue yöntemi, tek kristalin simetrisini ve yönelimini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Laue yönteminde kullanılan x-ışınları kaynağı 0.2-2 Å arasındaki bütün dalgaboylarını içinde bulunduran sürekli bir spektrum verir. Bu dalgaboyları ile kristalin incelenebilmesi için, kristal boyutu 1 mm'den daha küçük olmalıdır.
- Döner kristal yöntemi, tek kristallerin yapılarını incelemek için kullanılır. Bir kristalin değişik düzlem takımlarına ait yansımalarını birbirinden ayırabilmesi bu yöntemi üstün kılan bir özelliktir.
- Toz kristal yöntemi, döner kristal yönteminden farklı olarak, numune dönme ekseni üzerine tek kristal yerine ince toz haline getirilmiş ve silindir şeklindeki cam bir tüpün içine yerleştirilir. Özel olarak, kristal yapı türü önceden bilinirse, bu yöntem ile kristal örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla tayin edilebilir (Dikici, 2012; Kabak 2004).

Toz kırınım desenlerinin kaydedilmesinde en yaygın olarak kullanılan cihaz Debye-

Scherrer toz kamerasıdır. x-ışınlarının toz kırınım desenlerinden yararlanılarak toz taneciklerinin büyüklükleri hesaplanabilir. Toz tanecikleri ne kadar küçük olursa, yansıma sonucunda film üzerinde elde edilen çizgilerin genişlikleri de o kadar dar olur. Tanecik büyüklüğünün hesaplanmasında,

$$t = \frac{0.94\lambda}{B(radyan)\cos(\theta_B)} \qquad \textbf{(3.22)}$$

bağıntısı ile verilen Scherrer formülü kullanılmaktadır. Burada, λ toz kırınımında kullanılan x-ışınının dalgaboyu, t toz taneciğinin çapı, B dikkate alınan yarı pik genişliği (FWHM), θ_B ise dikkate alınan pikin Bragg yansıma açısıdır (Kabak, 2004; Mahalingam ve ark., 2006).

Toz kırınım yönteminde, taneciklerin her biri aynı büyüme yönelimine sahip değillerdir ve tanecikler farklı yönelimlere sahip olsa da bir yönde baskın bir şekilde büyürler. Taneciklerin hangi yönde büyüme yönelimine sahip olduğunu anlamak için x-ışını kırınım desenlerinden faydalanılır. Bunun için de her bir yönelim için yapılanma katsayısı (TC) hesaplanır ve yapılanma katsayısı büyük olan değer tercihli yönelim değerini ifade eder. Yapılanma katsayısı ise,

$$TC = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{N^{-1}\left[\sum_N I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}\right]} \qquad \textbf{(3.23)}$$

ile ifade edilir. Burada, I kırınıma uğramış x-ışını şiddeti, I_0 gelen x-ışını şiddeti ve N ise malzemedeki taneciklerin yönelim sayısıdır (Rashidi ve ark., 2011; Fanni ve ark., 2014; Connoly, 2003; Mariappan ve ark., 2011).

Kristal yapılarda dislokasyon adı verilen çizgisel kusurlar oluşur ve dislokasyon uzunluğunun, birim hacime düşen miktarı olarak tanımlanan dislokasyon yoğunluğu (δ),

$$\delta = \frac{n}{t^2} \qquad \textbf{(3.24)}$$

şeklinde ifade edilir. Burada, t tane büyüklüğü ve n tamsayıdır. n=1 değerinde minimum dislokasyon yoğunluğu elde edilir ve δ değerinin küçük olması kristalleşme seviyesinin iyi olduğu anlamına gelir (Williamson ve Smallman, 1956; Mariappan ve ark., 2011; Mahalingam ve ark., 2006).

Malzemelerin kristal yapılarına bağlı olarak, miller indisleri, örgü parametreleri ve düzlemler arası mesafeler arasında geometrik bağıntılar vardır. Hekzagonal kristal yapısı için a=b≠c olmak üzere, bilinmeyen iki farklı örgü sabiti değeri vardır. Bu örgü sabitleri (a ve c) ve birim hücre hacmi (V) bağıntıları sırasıyla,

$$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right)+\frac{l^2}{c^2} \qquad \text{ve} \qquad V=\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c \tag{3.25}$$

şeklinde ifade edilir. Burada d düzlemler arası mesafeyi, h, k ve l değerleri miller indislerini, a ve c ise örgü sabitleridir.

Bu çalışmada $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0\leq x\leq 1$) ince filmlerinin yapısal özelliklerinin incelenmesi için, Rigaku Rint 2200 x-ışını kırınım cihazı kullanılmış ve filmlerin XRD desenleri toz kırınım metodu ile, 1.5405 Å dalgaboyunda CuK_α ışın kaynağı kullanılarak $20°\leq 2\theta\leq 80°$ sınır değerleri arasında alınmıştır. XRD desenlerinde, ASTM kartları kullanılarak oluşan piklerin miller indisleri ve ait oldukları kristal sistemleri belirlenmiştir. Filmlerin tercihli yönelimlerini belirlemek için Denklem (3.23) ile gösterilen yapılanma katsayısı değerleri hesaplanmış olup, ortalama tane büyüklükleri, Denklem (3.22) ile gösterilen Scherrer formülü ile hesaplanmış ve dislokasyon yoğunlukları Denklem (3.24) kullanılarak hesaplanmıştır. Belirlenen miller indisleri ve düzlemler arası mesafeler yardımıyla, örgü sabitleri ve birim hücre hacimleri Denklem (3.25) ile hesaplanmıştır.

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmlerinin UV-VIS Spektrumları

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerine ait geçirgenliklerin (%*T*) dalgaboyuna göre değişimini gösteren grafikler ve veriler sırasıyla, Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1 incelendiğinde, CdS ince filmlerinin görünür bölgede geçirgenliklerinin yaklaşık olarak %33 civarında olduğu belirlenmiştir. Filmlerin yapısındaki Zn miktarının artışıyla beraber geçirgenliğin de önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Ancak, ZnS ince filmlerinin geçirgenliklerinin, yaklaşık olarak %53 civarında geçirgenliklere sahip olan $Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$ ve $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ filmlerinden %2 civarında daha düşük olduğu gözlenmiştir. Yapıdaki Zn miktarının artması ile geçirgenliğin de artış göstermesi beklenen bir durum olmasına karşın, ZnS'de geçirgenliğin tekrar düşmesinin nedeninin, Denklem (3.7)'den de görüldüğü gibi diğer filmlerden daha kalın olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Literatürde $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerinin geçirgenliklerinin (ZnS filmlerinin CdS filmlerinden daha yüksek geçirgenliğe sahip olması şartıyla), %70-%80 civarında değiştiği bilinmektedir. Filmlerin geçirgenliklerinin genel olarak düşük olmalarının nedeni ise, malzemelerin kalınlıklarının genel olarak yüksek olmasından ve incelenen x-ışını kırınım desenlerine göre iyi kristalize olamamalarından kaynaklandığını düşünmekteyiz. $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerin optik geçirgenliklerindeki keskin azalma ise, x=0'da 550 nm civarındayken, x=1 değerinde 500 nm civarında görülmektedir. Keskin azalmanın x'in değerine bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Büyütülen bütün filmlerin 300 nm civarında dalgaboyuna sahip ışınları geçirmedikleri gözlenmiştir (Daranfed ve ark., 2009).

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin, yansıma miktarlarının (%*R*) dalgaboyuna göre değişimini gösteren grafikler ve veriler sırasıyla, Şekil 4.2 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2 ve Çizelge 4.2 incelendiğinde; ZnS, $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ve $Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$ ince filmlerinin görünür bölgede yansımalarının, ortalama %16-20 arasında değiştiği gözlenmiştir. CdS ince filmleri için görünür bölgede ~%30 civarında yansıma miktarı gözlenmiş ve en yüksek yansıma değerleri bu filmler üzerinde hesaplanmıştır. Genel olarak atom numarası daha yüksek olan yapıların yansıtıcılığının, elektron sayılarının daha fazla olmasından dolayı yüksek olması beklenmektedir. Ancak, ZnS ince filmlerinin yansıtıcılığının $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ve $Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$ filmlerine göre biraz daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, Denklem (4.2)'den de anlaşılacağı üzere, bir malzemenin kalınlığının artmasıyla yansıtıcılığını da arttırması ile açıklanabilmektedir. Filmlerin tümünde gelen ışığın dalgaboyu azaldıkça yansıma miktarı artmıştır. Yani, gelen ışığın dalgaboyu azaldıkça

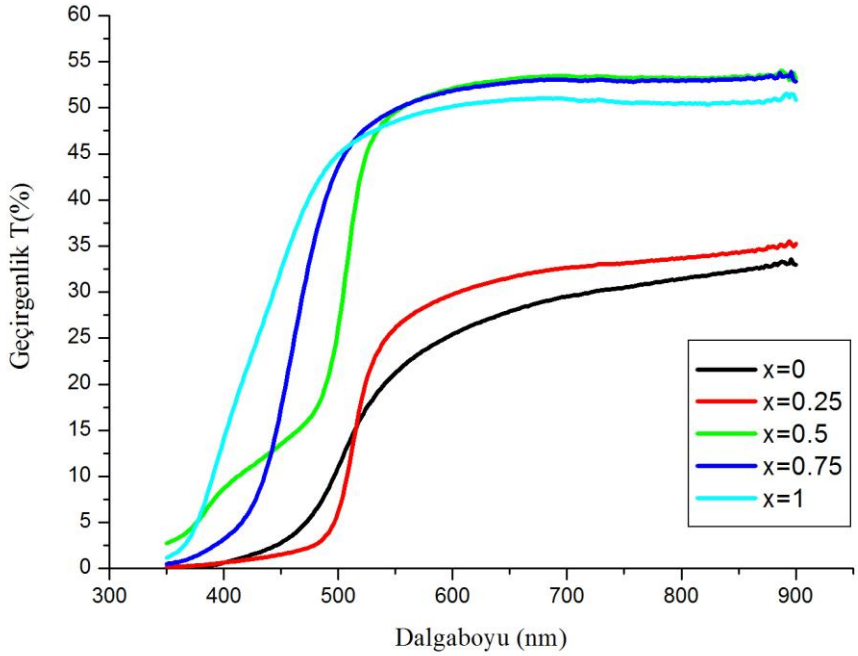
enerjisi artacağından dolayı, gelen ışın malzemedeki elektronlarla daha çok etkileşime uğrayacak ve daha çok kırılmaya uğrayacaktır. Bir malzeme yüksek kırıcılık özelliğine sahipse, aynı zamanda yüksek yansıtma özelliğine de sahiptir (Bilgin, 2003).

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin, soğurma değerlerinin (*A*) dalgaboyuna göre değişimini gösteren grafikler ve veriler sırasıyla, Şekil 4.3 ve Çizelge 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.3 ve Çizelge 4.3 incelendiğinde, $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin görünür bölgede düşük soğurmaya sahip oldukları görülmektedir. Aynı zamanda soğurma değerlerindeki keskin artış ZnS ve $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinde 450 nm, diğer ince filmlerde ise 500 nm'den daha kısa dalgaboylarında gerçekleşmektedir. 500-900 nm dalgaboyu aralığında ZnS, $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ve $Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$ filmleri için soğurma miktarlarının hemen hemen aynı değerlerde olduğu gözlenirken, CdS ve $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ filmleri için biraz arttığı gözlenmiştir. 300-500 nm dalgaboyu aralığında soğurma kenarları CdS için 320 nm civarında gözlenirken, diğer filmlerde Zn miktarının artışına ve film kalınlığının azalmasına bağlı olarak daha kısa dalgaboylarına doğru kaydığı görülmektedir.

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin, kırılma indislerinin dalgaboyuna göre değişimini gösteren grafikler ve veriler sırasıyla, Şekil 4.4 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.4 ve Çizelge 4.4 incelendiğinde, CdS ince filmlerinin kırılma indisi değerlerinin görünür bölgede ortalama 3.3 civarında olduğu belirlenmiştir. Yapıdaki Zn miktarının artması ve film kalınlığının azalmasına bağlı olarak kırılma indisi değerinin de azaldığı görülmektedir. Kırılma indisi değerinin malzemedeki Cd miktarının artmasına bağlı olarak artış göstermesinin atom numarasının Zn elementinden daha yüksek olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Yine kırılma indisinin film kalınlığının artmasına bağlı olarak artış göstermesini, Denklem (4.4) ve Denklem (4.5)'ten açıklayabilmekteyiz. Daha kalın filmlerde, ince film üzerine düşürülen bir ışın daha çok elektronla etkileşime gireceğinden dolayı daha çok kırılmaya uğrayacaktır. $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerinde kırılma indisi değerleri daha kısa dalgaboylarına gidildikçe artış göstermektedir. Malzeme üzerine gönderilen ışınlarda daha kısa dalgaboylarına gidildikçe daha yüksek kırılma indisi değeri görülmesi beklenmektedir. Filmlerin kırılma indisleri literatüre göre daha yüksek bulunmuştur. Bu durumun, filmlerin yüksek kalınlık değerlerine sahip olmasından ve XRD desenlerine göre daha az kristalleşmeden kaynaklandığını söyleyebiliriz.

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin, sönüm katsayılarının dalgaboyuna göre değişimini gösteren grafikler ve veriler sırasıyla, Şekil 4.5 ve Çizelge 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5 ve Çizelge 4.5 incelendiğinde, CdS ince filmlerinin sönüm katsayılarının yaklaşık olarak 6×10^{-2} değerinde olduğu ve yapıdaki Zn miktarının artışına bağlı olarak 3×10^{-2} değerine

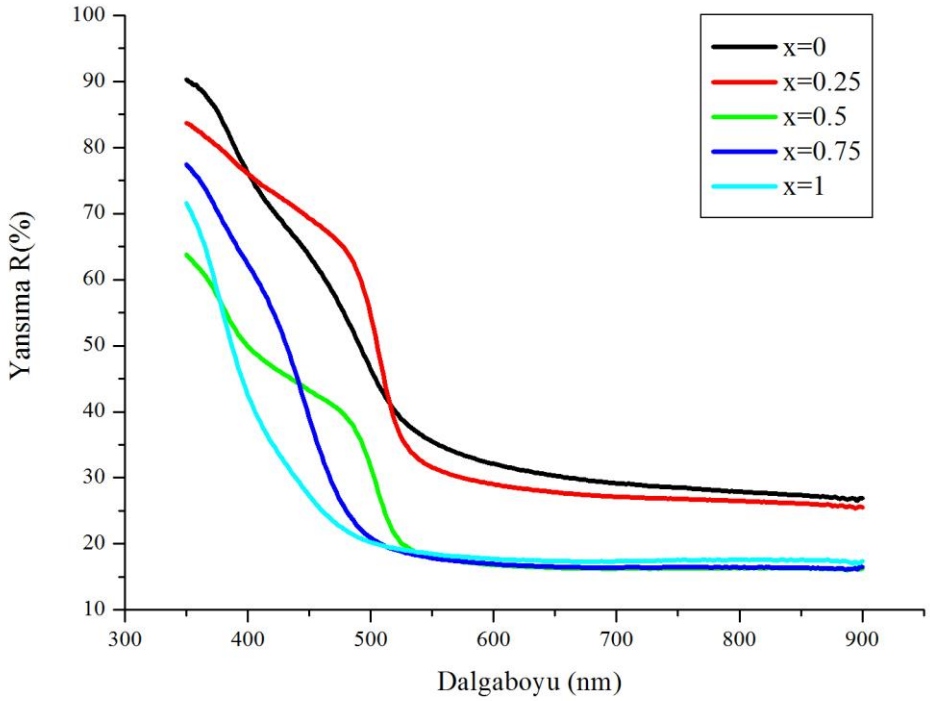
kadar azaldığı belirlenmiştir. Filmlerin sönüm katsayılarındaki azalmanın, geçirgenliklerindeki artıştan kaynaklandığını söyleyebilmekteyiz. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ve $Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$ filmlerinin sönüm katsayıları hemen hemen aynı değerde iken, diğer filmlerin birbirlerinden farklı sönüm katsayıları değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Filmlerin 500 nm'den daha yüksek dalgaboylarında sönüm katsayılarının pek değişmediği gözlenirken, 500 nm'den daha kısa dalgaboylarına gidildikçe artış gösterdiği gözlenmiştir. Kısa dalgaboylarına doğru gidildikçe sönüm katsayısının artış göstermesi geçirgenliğin azalması ve buna bağlı olarak soğurmanın artmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.1. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları

Çizelge 4.1. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin farklı dalgaboyları için optik geçirgenlikleri (%*T*)

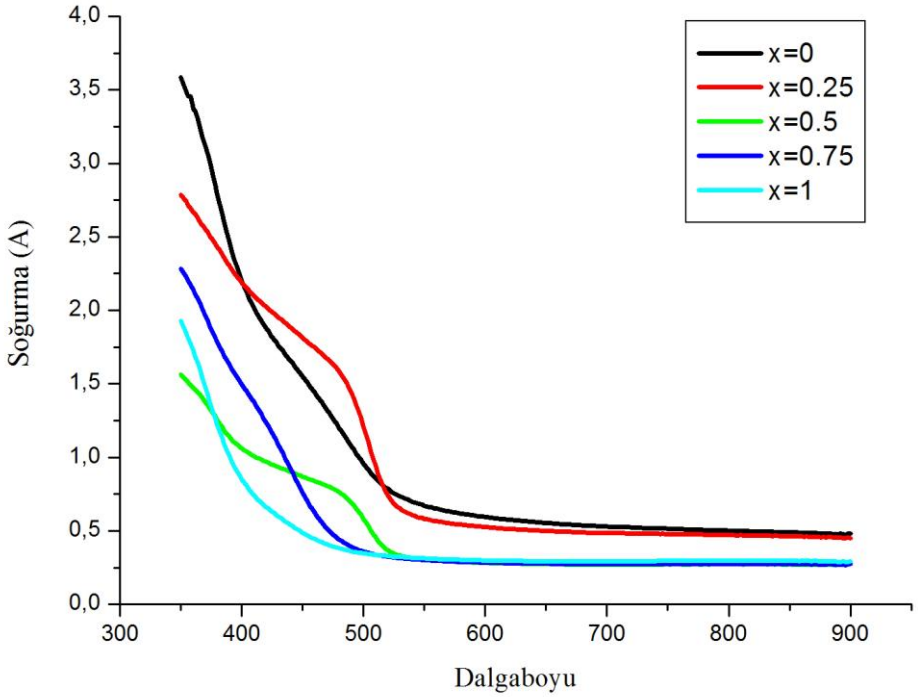
	Malzeme				
λ (nm)	CdS	$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$	$Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$	$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$	ZnS
350	0.026	0.163	2.737	0.52	1.176
400	0.629	0.644	8.688	3.189	14.105
450	2.815	1.538	13.504	17.407	32.434
500	10.992	6.14	26.097	43.62	44.936
550	21.227	26.112	49.548	49.831	48.538
600	25.403	29.745	52.103	51.842	50.157
650	27.895	31.587	53.104	52.734	50.871
700	29.518	32.639	53.438	53.05	50.992
750	30.475	33.101	53.265	52.879	50.54
800	31.447	33.705	53.207	52.983	50.487
850	32.278	34.221	53.262	53.102	50.528
900	32.941	35.251	53.206	52.821	50.803



Şekil 4.2. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin optik yansıma spektrumları

Çizelge 4.2. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin farklı dalgaboyları için optik yansıma miktarları (%*R*)

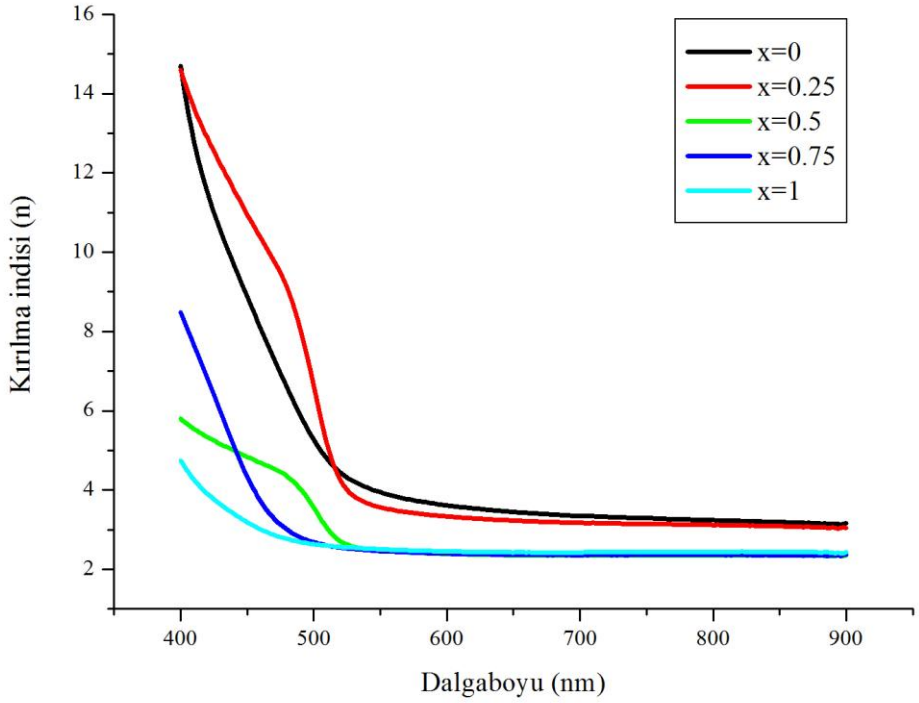
	Malzeme				
λ (nm)	CdS	$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$	$Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$	$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$	ZnS
350	90.31	83.73	63.86	77.41	71.55
400	76.15	76.00	49.90	62.27	42.53
450	63.58	69.30	43.23	39.02	27.27
500	46.45	54.58	31.63	20.93	20.27
550	35.50	31.61	18.01	17.86	18.49
600	32.14	29.02	16.85	16.97	17.72
650	30.33	27.83	16.39	16.55	17.38
700	29.18	27.15	16.25	16.43	17.37
750	28.55	26.86	16.30	16.48	17.57
800	27.92	26.49	16.35	16.44	17.57
850	27.38	26.15	16.30	16.39	17.58
900	26.96	25.53	16.35	16.53	17.44



Şekil 4.3. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin optik soğurma spektrumları

Çizelge 4.3. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin farklı dalgaboyları için optik soğurma miktarları (*A*)

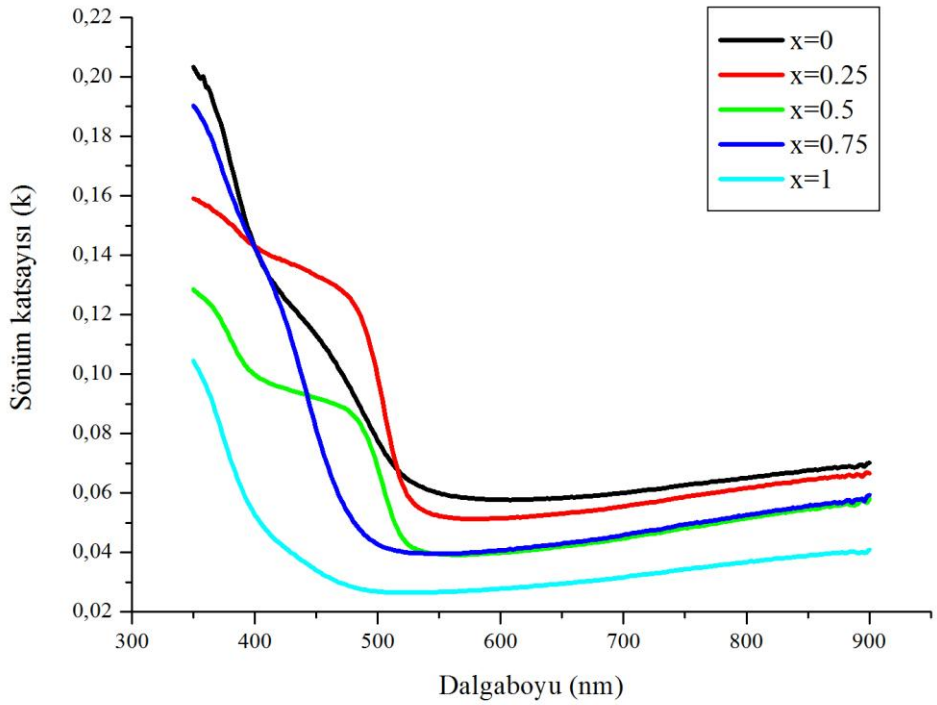
	Malzeme				
λ (nm)	CdS	$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$	$Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$	$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$	ZnS
350	3.586	2.787	1.563	2.284	1.929
400	2.202	2.191	1.061	1.496	0.851
450	1.55	1.813	0.87	0.759	0.489
500	0.959	1.212	0.583	0.36	0.347
550	0.673	0.583	0.305	0.303	0.314
600	0.595	0.527	0.283	0.285	0.3
650	0.554	0.5	0.275	0.278	0.294
700	0.53	0.486	0.272	0.275	0.292
750	0.516	0.48	0.274	0.277	0.296
800	0.502	0.472	0.274	0.276	0.297
850	0.491	0.466	0.274	0.275	0.296
900	0.482	0.453	0.274	0.277	0.294



Şekil 4.4. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin farklı dalgaboyları için kırılma indisleri

Çizelge 4.4. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin farklı dalgaboyları için kırılma indisleri (*n*)

	Malzeme				
λ (nm)	CdS	$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$	$Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$	$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$	ZnS
350	39.27	22.55	8.95	15.64	11.98
400	14.70	14.60	5.81	8.48	4.75
450	8.87	10.94	4.84	4.33	3.19
500	5.28	6.65	3.57	2.69	2.64
550	3.95	3.57	2.47	2.46	2.51
600	3.62	3.33	2.39	2.40	2.45
650	3.45	3.23	2.36	2.37	2.43
700	3.35	3.18	2.35	2.36	2.43
750	3.29	3.15	2.35	2.37	2.44
800	3.24	3.12	2.36	2.36	2.44
850	3.19	3.09	2.35	2.36	2.44
900	3.16	3.04	2.36	2.37	2.43



Şekil 4.5 $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin farklı dalgaboyları için sönüm katsayıları

Çizelge 4.5. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin farklı dalgaboyları için sönüm katsayıları (*k*)

	Malzeme				
λ (nm)	CdS	$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$	$Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$	$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$	ZnS
350	0.203	0.159	0.129	0.190	0.104
400	0.143	0.143	0.100	0.142	0.053
450	0.113	0.133	0.092	0.081	0.034
500	0.078	0.099	0.069	0.043	0.027
550	0.060	0.052	0.039	0.040	0.027
600	0.058	0.052	0.040	0.041	0.028
650	0.058	0.053	0.042	0.043	0.030
700	0.060	0.055	0.045	0.046	0.032
750	0.063	0.059	0.048	0.049	0.034
800	0.065	0.062	0.052	0.053	0.037
850	0.068	0.065	0.055	0.056	0.039
900	0.070	0.066	0.058	0.059	0.041

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin yasak enerji aralıklarını belirlemek için optik yöntem kullanılmıştır. Burada, Şekil 4.1 ve Şekil 4.3'te verilen geçirgenlik ve soğurma spektrumlarından yararlanılarak ve $n = 1/2$ için Denklem (3.12)'den faydalanılarak, bütün filmler için ayrı ayrı $(\alpha h\nu)^2$'nin $h\nu$'ye göre değişimini veren grafikler çizilmiştir. Çizilen bu grafiklerdeki lineer kısımların doğrultusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$'da kestiği noktanın enerji değeri, elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları olarak belirlenmiştir (Mariappan ve ark., 2014; Chavhan ve Sharma, 2005; Ikhmayies ve Bitar, 2010).

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin band yapılarının direkt veya indirekt olduklarını anlayabilmek için, bütün filmlerin hem $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ hem de $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ grafikleri ayrı ayrı çizilmiştir. Elde edilen grafiklerde, bütün filmler için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiklerinde eğimin, $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ grafiklerine göre daha doğrusal olduğu gözlenmiştir ve bu durumda $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin direkt band geçişli malzemeler oldukları belirlenmiştir (Mariappan ve ark., 2011; Chavhan ve Sharma, 2005; Akyüz ve ark., 2007). Aynı zamanda $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerine ait $\ln(\alpha) - h\nu$ grafikleri de çizilmiş ve bu grafiklerin eğimlerinden yararlanılarak bütün filmler için Denklem (3.14)'de gösterilen Urbach parametreleri (E_0) hesaplanmıştır.

CdS ince filmleri için çizilen $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.6 incelendiğinde, CdS filmleri için, lineer soğurma katsayısındaki artış yaklaşık

2.36 eV enerji değerine kadar yavaşken, 2.36 eV değerinden itibaren keskinleşmektedir. CdS ince filmlerinin yasak enerji aralığı Şekil 4.6'da siyah bir doğru ile belirtilerek, 2.43 eV ve Urbach parametresi ise 242 meV olarak belirlenmiştir.

$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmleri için çizilen $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.7 incelendiğinde, $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ filmleri için, lineer soğurma katsayısındaki artış yaklaşık 2.43 eV enerji değerine kadar yavaşken, 2.43 eV değerinden itibaren önce kısa bir keskin artış göstermiş, daha sonra 2.58 eV değerinden itibaren başka bir keskin artış izlemiştir. Son olarak 3.01 eV enerji değerinde bir keskin artış daha izlenmiştir. İzlenen bu doğrusal artışlardan, $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin yasak enerji aralığı Şekil 4.7'de siyah bir doğru ile belirtilerek, 2.72 eV ve Urbach parametresi 196 meV olarak belirlenmiştir. Şekil 4.7'de gözlenen diğer doğrusal olan artışlar ise, kırmızı ve mavi renkli doğrular ile belirtilmiştir. Kırmızı doğrunun yatay ekseni $(\alpha h\nu)^2 = 0$ noktasında kestiği enerji değeri 2.25 eV olarak belirlenirken, mavi doğrunun kestiği enerji değeri 2.36 eV olarak belirlenmiştir. Literatürde bu durumun band sarkmalarından veya faz farklılıklarından kaynaklandığı belirtilmektedir (Chavhan ve Sharma, 2005; Ikhmayies ve Bitar, 2010). $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin, CdS ince filmlerine göre yasak enerji aralığı ~0.29 eV'luk bir artış gösterdiği belirlenirken, Urbach parametresinde ~48 meV'luk bir azalma gösterdiği belirlenmiştir.

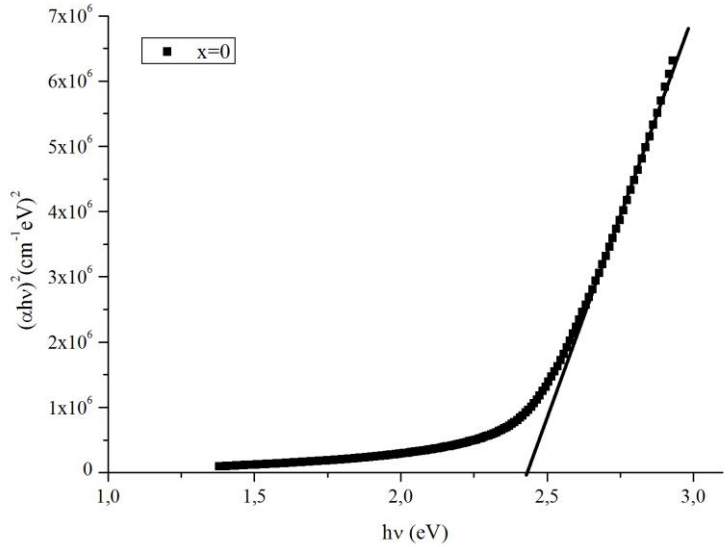
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmleri için çizilen $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.8 incelendiğinde, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ filmleri için, lineer soğurma katsayısındaki artış yaklaşık olarak 2.44 eV enerji değerine kadar yavaşken, 2.44 eV değerinden itibaren önce kısa bir keskin artış göstermiş, daha sonra 2.58 eV değerinden itibaren keskin bir artış daha izlenmiştir. Son olarak 3.10 eV enerji değerinde başka bir keskin artış daha izlenmiştir. $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin yasak enerji aralığı Şekil 4.8'de siyah bir doğru ile belirtilerek, 2.91 eV ve Urbach parametresi ise 129 meV olarak belirlenmiştir. Şekil 4.8'de gözlenen diğer keskin olan artışlar ise kırmızı ve mavi renkli doğrular ile belirtilmiştir. Kırmızı doğrunun yatay ekseni $(\alpha h\nu)^2 = 0$ noktasında kestiği enerji değeri 2.28 eV olarak belirlenirken, mavi doğrunun kestiği enerji değeri 2.38 eV olarak belirlenmiştir. $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin CdS ince filmlerine göre yasak enerji aralığı ~0.48 eV, $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerine göre ise ~0.19 eV artış gösterdiği belirlenirken, Urbach parametresinde CdS filmlerine göre ~113 meV ve $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ filmlerine göre ~67 meV azalma gösterdiği belirlenmiştir.

$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmleri için çizilen $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9 incelendiğinde, $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ filmleri için, lineer soğurma katsayısındaki artış önce yaklaşık olarak 2.57 eV enerji değerine kadar yavaşken, 2.57 eV değerinden itibaren keskinleşmeye başlamış, daha sonra 3.19 eV enerji değerinden itibaren ise bir başka keskin artış daha gözlenmiştir. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin yasak enerji aralığı Şekil 4.9'da siyah bir doğru ile belirtilerek, 3.00 eV ve Urbach parametresi 113 meV olarak belirlenmiştir. Şekil 4.9'da gözlenen diğer keskin artış ise kırmızı bir doğru ile belirtilmiş olup, bu doğrunun yatay ekseni $(\alpha h\nu)^2 = 0$ noktasında kestiği değer 2.71 eV olarak belirlenmiştir. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin CdS ince filmlerine göre yasak enerji aralığı ~0.56 eV artarken, hesaplanan diğer filmlerle beraber incelendiğinde düzenli olarak yasak enerji aralığının artış gösterdiği belirlenmiştir. Urbach parametresi ise, diğer filmlerden düşük çıkmıştır.

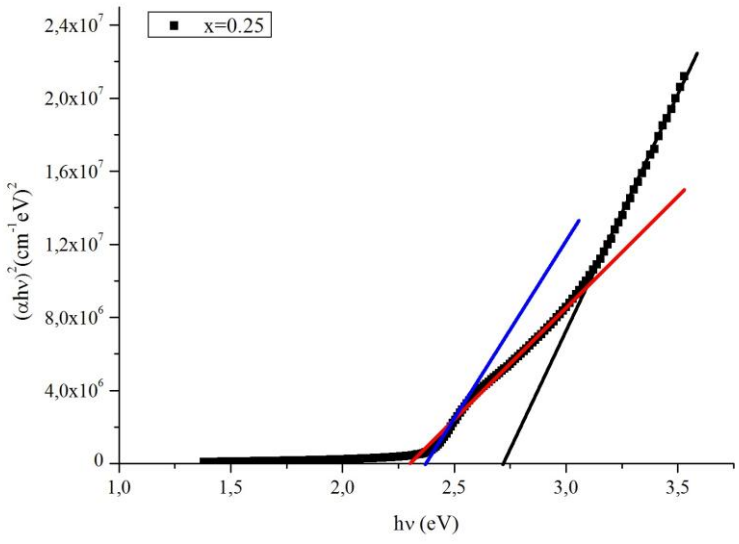
ZnS ince filmleri için çizilen $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.10 incelendiğinde, ZnS filmleri için, lineer soğurma katsayısındaki artış yaklaşık olarak 3.20 eV enerji değerine kadar yavaşken, önce 3.20 eV değerinden itibaren keskin bir artış izlenmiştir. Daha sonra 3.66 eV enerji değerinden itibaren başka doğrultuda keskin bir artış izlenmiştir. ZnS ince filmlerinin yasak enerji aralığı Şekil 4.10'da siyah bir doğru ile belirtilerek 3.59 eV ve Urbach parametresi ise 64 meV olarak belirlenmiştir. Şekil 4.10'da gözlenen diğer keskin artış ise kırmızı bir doğru ile belirtilmiştir. Kırmızı doğrunun yatay ekseni $(\alpha h\nu)^2 = 0$ noktasında kestiği enerji değeri 3.12 eV olarak belirlenmiştir. Bu durumun faz farklılığından veya kusur atomlarından kaynaklandığını düşünmekteyiz. ZnS ince filmlerinin CdS ince filmlerine göre yasak enerji aralığı ~1.15 eV artarken, malzeme içerisindeki Zn miktarının artışına bağlı olarak tüm filmlerde düzenli olarak artış göstermiştir. Urbach parametresi tüm filmler içerisinde en düşük değerde ölçülmüştür.

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin yasak enerji aralıkları ve Urbach parametrelerinin x değerine bağlı olarak değişim grafiği Şekil 4.11'de ve bu grafiğe ait veriler Çizelge 4.6'da gösterilmektedir. Şekil 4.11 ve Çizelge 4.6 incelendiğinde, başlangıç püskürtme çözeltisindeki Zn miktarının artışına bağlı olarak yasak enerji aralığının arttığı ve Urbach parametresinin azaldığı görülmektedir. Literatürde ZnS'ün yasak enerji aralığının CdS'e göre daha yüksek olmasından dolayı, CdS fazından ZnS fazına doğru geçerken filmlerin yasak enerji aralıklarının artması beklenen bir sonuçtur. Urbach parametresinin yapıdaki Zn miktarının artışına bağlı olarak azalmasının, yapıdaki Zn, Cd ve S gibi atomların

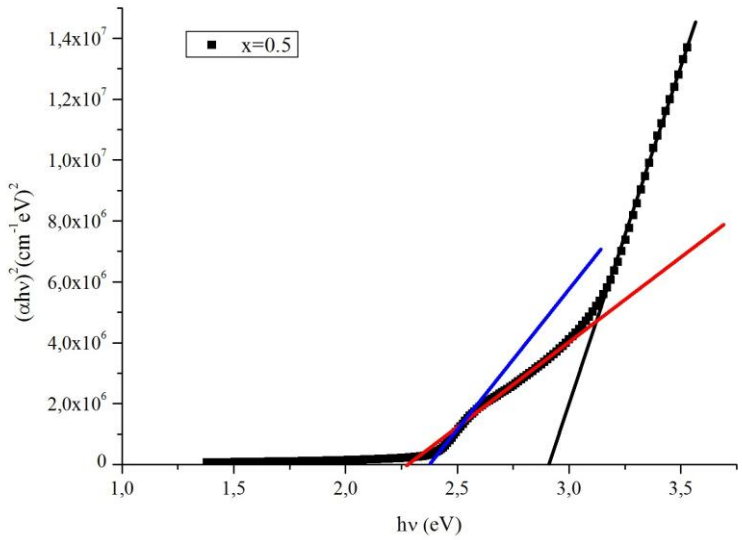
boşluklarının sayısına bağlı olarak tuzak yoğunluğunun azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Natsume ve Sakata, 2000; Akyuz ve ark., 2007; Mariappan ve ark., 2011).



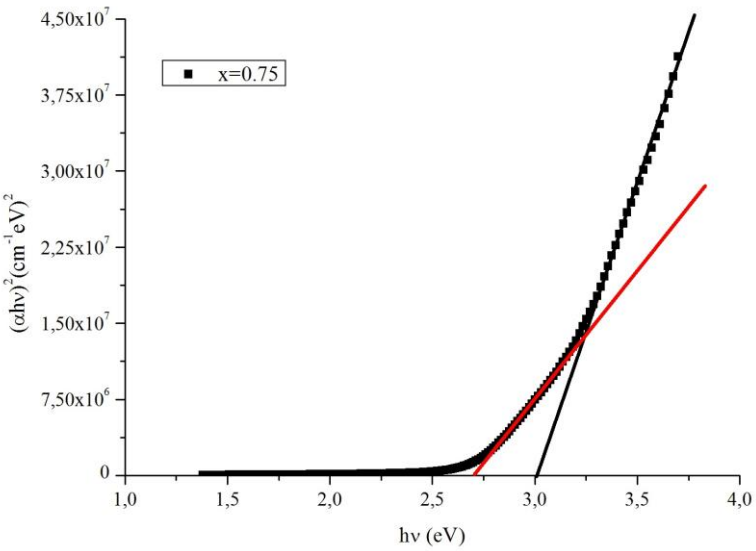
Şekil 4.6. CdS ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişim grafiği



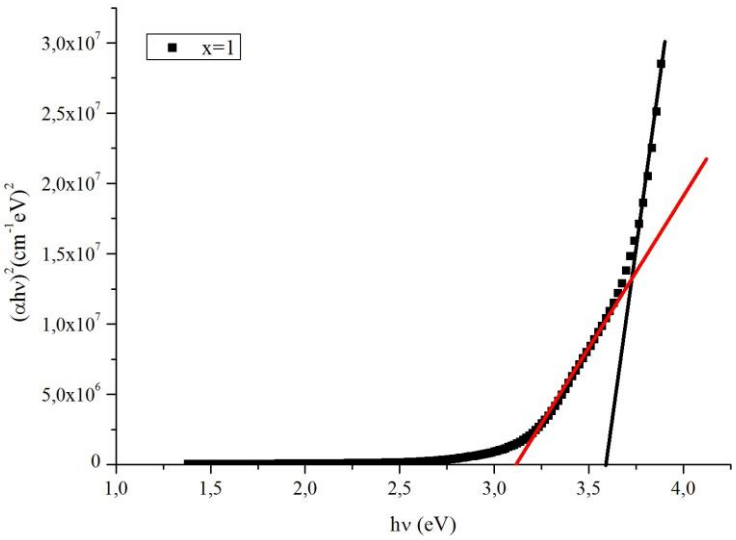
Şekil 4.7. $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişim grafiği



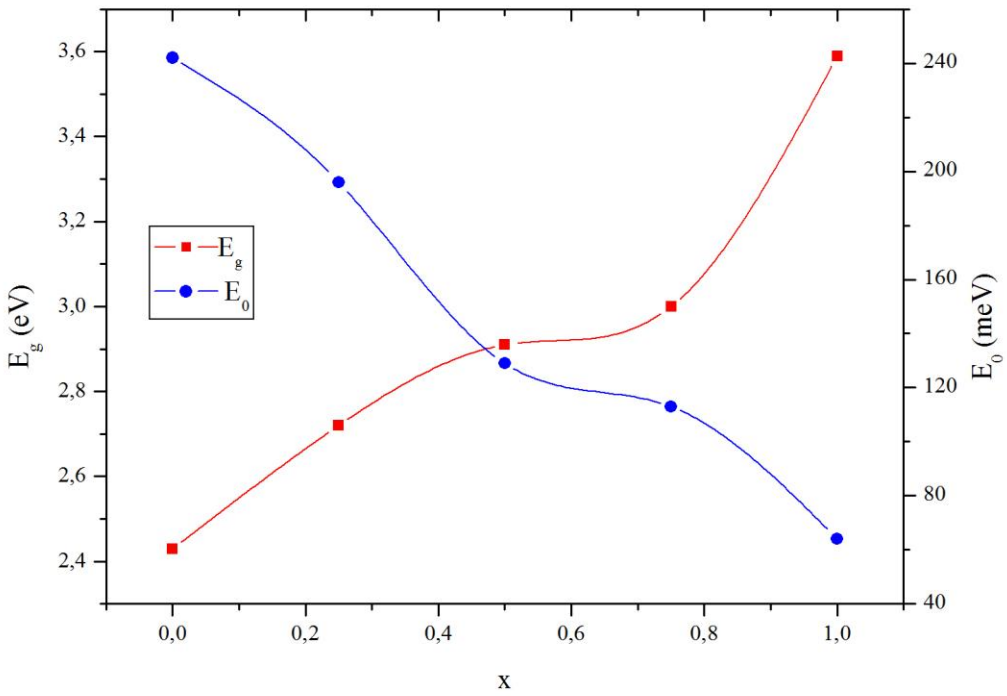
Şekil 4.8. $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişim grafiği



Şekil 4.9. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişim grafiği



Şekil 4.10. ZnS ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişim grafiği



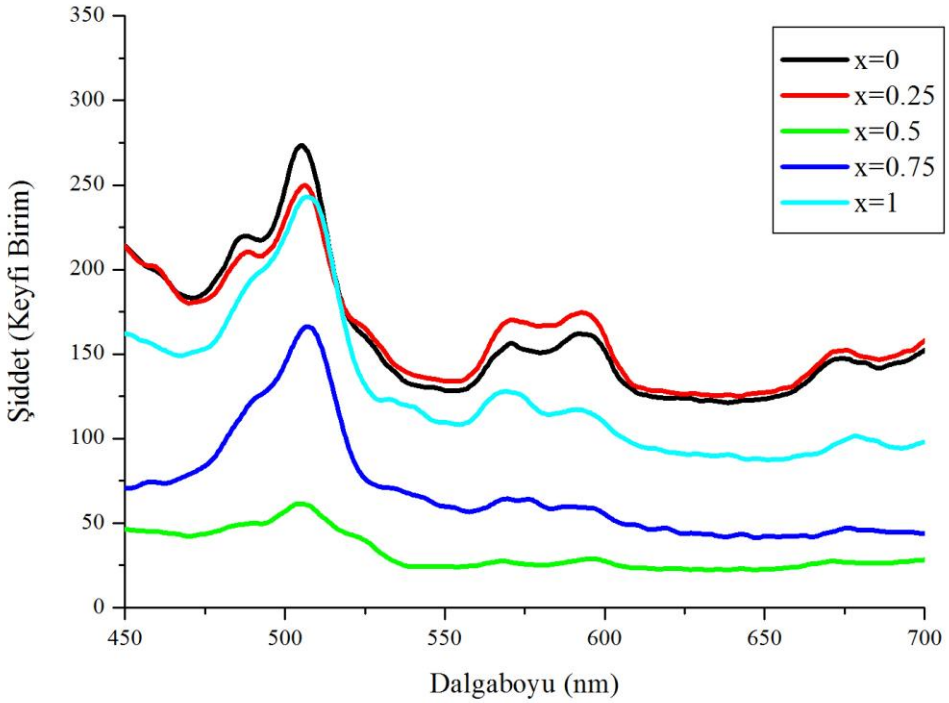
Şekil 4.11. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinde E_g ve E_0 değerlerinin x'e bağlı değişimi

Çizelge 4.6. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmleri için belirlenen E_g ve E_0 değerleri

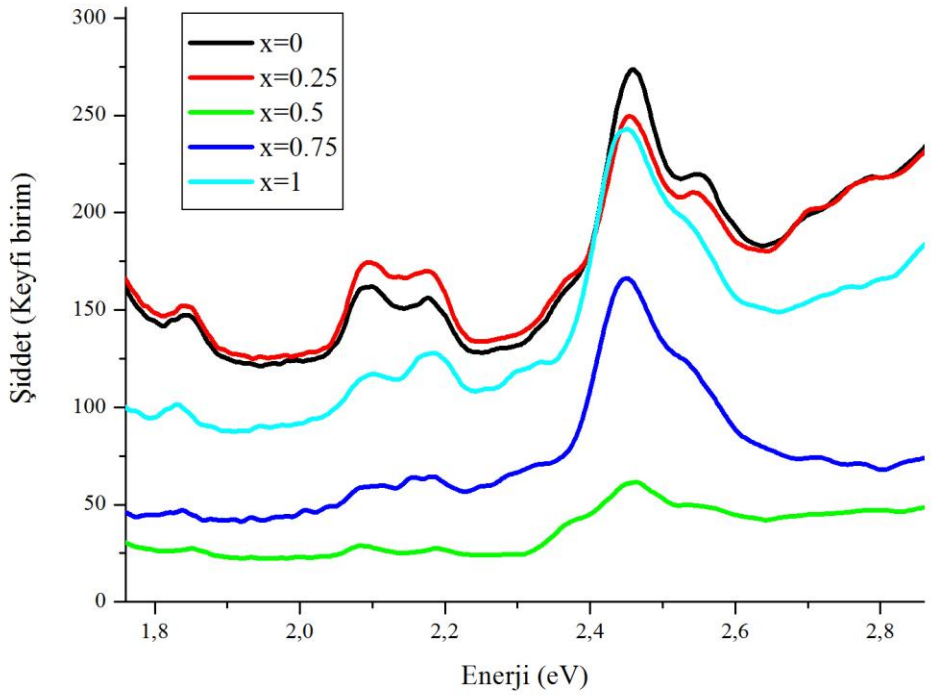
Malzeme	E_g (eV)	E_0 (meV)
CdS	2.43	242
$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$	2.72	196
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$	2.91	129
$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$	3.00	113
ZnS	3.59	64

4.2. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmlerinin Fotolüminesans Spektrumları

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin fotolüminesans spektrumları Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te verilmiştir. Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 incelendiğinde, CdS filmlerinde, 487 nm (2.55 eV) dalgaboyunda düşük şiddetli yeşilimsi mavi emisyon, 505 nm (2.46 eV) dalgaboyunda oldukça yüksek şiddetli yeşil emisyon, 570 nm (2.18 eV) dalgaboyunda düşük şiddetli sarı-yeşil emisyon, 592 nm (2.1 eV) dalgaboyunda orta şiddetli turuncu emisyon ve 674 nm (1.84 eV) dalgaboyunda geniş ve düşük şiddetli kırmızı emisyon olduğu belirlenmiştir. Bu emisyonlar, CdS filmlerinde derin tuzak seviyelerinin bulunması, malzemenin katkılı yapısından kaynaklanan donör veya akseptör enerji seviyesini oluşturan atomlar ve kusur atomlarının oluşturduğu boşluklar nedeni ile oluştuğunu düşünmekteyiz. Malzeme yapısındaki Zn miktarının artışıyla birlikte piklerin şiddetlerinde değişmeler gözlenirken, gözlendikleri dalgaboylarında ise çok küçük değişimler belirlenmiştir. CdS, $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ve ZnS ince filmlerinde gözlenen pikler belirgin durumdayken, $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ve $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ filmlerinde piklerin şiddetlerinde belirgin bir azalma görülmektedir. Bu durum yapıdaki tuzak seviyelerinin derinliği veya filmlerin yüzey düzensizliğinden kaynaklandığını düşünmekteyiz (Mariappan ve ark., 2011; Kumar ve ark., 2014; Fenollosa ve ark., 2008). Filmlerin yüzey özellikleri ile ilgili incelemeler ise, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri yardımıyla yapılmış olup, bu özellikler ayrı başlıklar altında incelenmiştir.



Şekil 4.12. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin fotolüminesans spektrumları (Dalgaboyu-Şiddet)

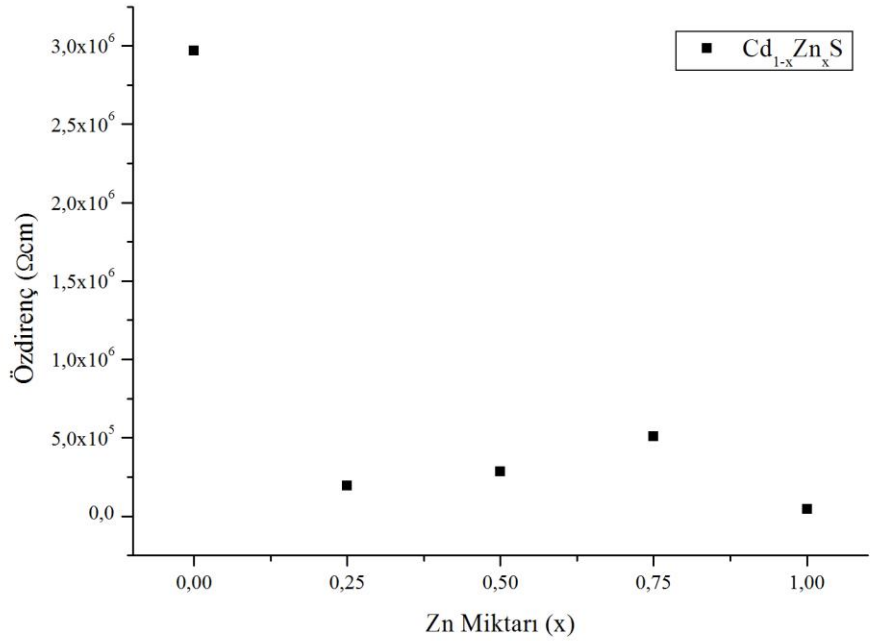


Şekil 4.13. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin fotolüminesans spektrumları (enerji-şiddet)

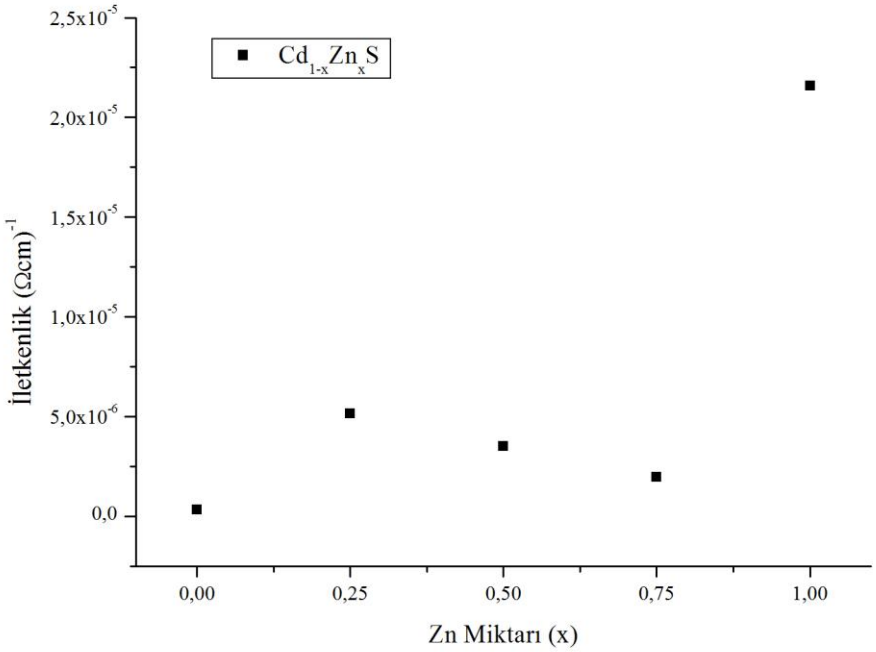
4.3. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmlerinin Elektriksel Özellikleri

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinde, başlangıç püskürtme çözeltisi içerisindeki Zn miktarının artışına bağlı olarak değişen elektriksel özdirenç değerlerini gösteren grafik Şekil 4.14'te ve bu grafiğe ait veriler Çizelge 4.7'de gösterilmiştir. Şekil 4.14 ve Çizelge 4.7 incelendiğinde, ZnS ince filmlerinin diğer filmlere göre daha düşük bir özdirenç değerine sahip oldukları görülmektedir. Aynı zamanda CdS ince filmlerinin özdirenç değeri de diğer filmlere göre daha yüksek bir değerde ölçülmüştür. Yapısında Zn ve Cd atomlarının bir arada bulunduğu ince filmlerde ise özdirenç değerlerinin başlangıç püskürtme çözeltisindeki Zn miktarının artışıyla birlikte artış gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, elektriksel özdirenç değerinin başlangıç püskürtme çözeltisindeki Zn ve Cd konsantrasyonlarına bağlı olarak değişmediğini göstermektedir.

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinde, başlangıç püskürtme çözeltisi içerisindeki Zn miktarının artışına bağlı olarak değişen elektriksel iletkenlik değerlerini gösteren grafik Şekil 4.15'te ve bu grafiğe ait veriler Çizelge 4.7'de gösterilmiştir. Şekil 4.15 ve Çizelge 4.7 incelendiğinde, ZnS ince filmlerinin en yüksek elektriksel iletkenlik değerine sahip olduğu belirlenirken, CdS ince filmlerinin en düşük elektriksel iletkenlik değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Yapısında Zn ve Cd atomlarının bir arada bulunduğu ince filmlerde ise elektriksel iletkenlik değerlerinin başlangıç püskürtme çözeltisindeki Zn miktarının artışıyla birlikte azaldığı belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, elektriksel iletkenlik değerinin başlangıç püskürtme çözeltisindeki Zn ve Cd konsantrasyonlarına bağlı olarak değişmediğini göstermektedir. Elde edilen bütün filmlerin yüksek özdirenç ve düşük iletkenliğe sahip oldukları belirlenmiştir (Akyuz ve ark., 2007; El Wahidy ve ark., 2014).



Şekil 4.14. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin elektriksel özdirençlerinin başlangıç çözeltisindeki Zn miktarına göre değişimi



Şekil 4.15. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin elektriksel iletkenliklerin başlangıç çözeltisindeki Zn miktarına göre değişimi

Çizelge 4.7. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin elektriksel özdirençleri ve iletkenliklerin başlangıç çözeltisindeki Zn miktarına göre değişimi

Malzeme	Özdirenç (Ωcm)	İletkenlik $(\Omega cm)^{-1}$
CdS	$2,97\times10^{6}$	$3,37\times10^{-7}$
$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$	$1,94\times10^{5}$	$5,15\times10^{-6}$
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$	$2,84\times10^{5}$	$3,52\times10^{-6}$
$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$	$5,09\times10^{5}$	$1,97\times10^{-6}$
ZnS	$4,64\times10^{4}$	$2,16\times10^{-5}$

4.4. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmlerinin AFM Görüntüleri

CdS ince filmleri için alınan üç boyutlu AFM görüntüleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.16 incelendiğinde, CdS ince filmlerinin yüzeylerinin kısmen homojen olduğu gözlenmiştir. Filmlerin yüzeylerinde az da olsa farklı büyüklük değerlerinde beyaz tepeler gözlenmiştir. Bu beyaz tepelerin, püskürtme sırasında bazı atomize olmamış taneciklerden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Bazı taneciklerin atomize olmaması kimyasal püskürtme tekniğinin dezavantajlarından biri olarak görülmektedir. Aynı zamanda yüzeyde bazı tanecik boşlukları (siyah bölgeler) da gözlenmiştir. Bu durum yüzeyin biraz pürüzlü olduğunu göstermektedir.

$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmleri için alınan üç boyutlu AFM görüntüleri Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.17 incelendiğinde, $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin yüzeylerinin CdS filmlerine göre daha az homojen olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda filmlerdeki beyaz tepelerin miktarında da artış gözlenmiştir ve bu beyaz tepelerin CdS filmlerine göre biraz daha yüksek noktalarda olduğu gözlenmiştir. Yüzeyde gözlemlenen tanecik boşlukları da CdS filmlerine göre biraz artış göstermiştir.

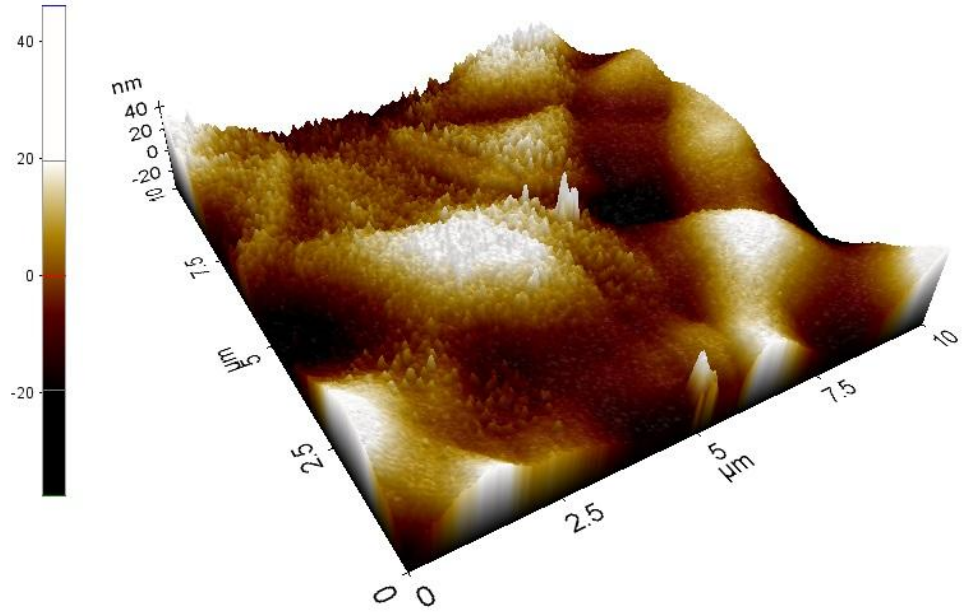
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmleri için alınan üç boyutlu AFM görüntüleri Şekil 4.18'da verilmiştir. Şekil 4.18 incelendiğinde, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin yüzeylerinin diğer filmlere göre homojenliğinin en az olduğu gözlenmiştir. Beyaz tepelerin ise CdS ve $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerine göre daha fazla olduğu ve daha yüksek noktalarda yer aldığı gözlenmiştir. Aynı zamanda yapıdaki taneciklerin de farklı boyutlarda olduğu ve yüzeye rastgele dizildikleri gözlenmiştir. Tanecik boşluklarının da diğer filmlere göre çok daha belirgin olduğu gözlenmiştir.

$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmleri için alınan üç boyutlu AFM görüntüleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Şekil 4.19 incelendiğinde, $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin yüzeylerinin CdS ince filmlerine göre homojenliğinin daha az olduğu gözlenirken, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ve $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerine göre daha homojen bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Beyaz tepelerin ise $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ve $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ filmlerine göre daha az olduğu gözlenirken, CdS filmlerine göre daha fazla gözlenmiştir. Diğer filmlerde olduğu gibi $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ filmlerinin de yapısında bazı tanecik boşlukları gözlenmiştir.

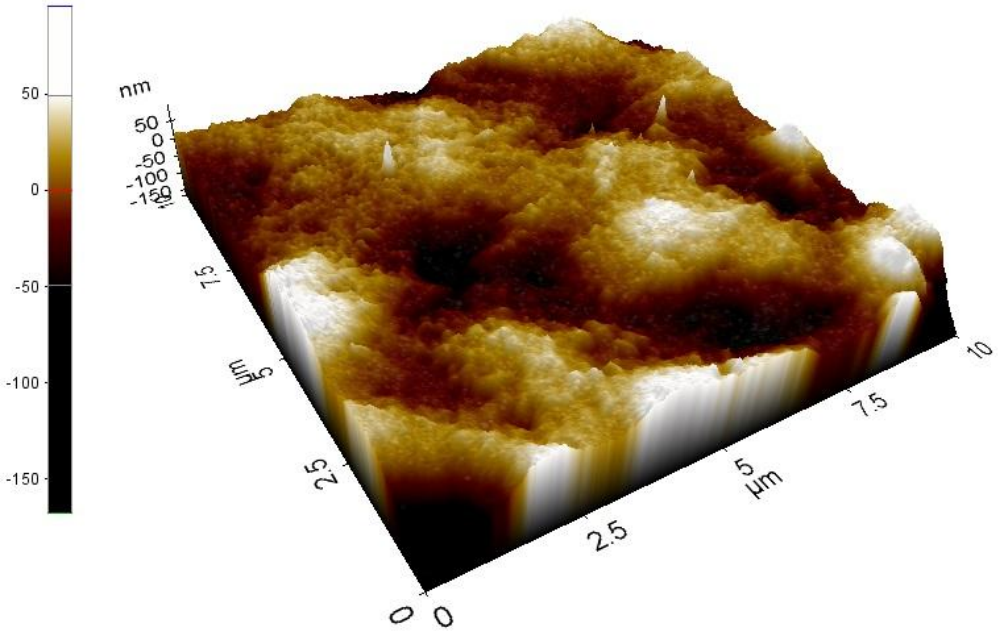
ZnS ince filmleri için alınan üç boyutlu AFM görüntüleri Şekil 4.20'de verilmiştir. Şekil 4.20 incelendiğinde, ZnS ince filmlerinin yüzeylerinin CdS ve $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ filmlerine göre daha az homojen olduğu gözlenirken, diğer filmlerden daha homojen bir yüzeye sahip olduğu gözlenmiştir. Bazı noktalarda gözlenen beyaz tepelerin bir kısmı düşük yükseklikte belirlenmiş olsa da filmlerin bazı bölgelerinde yüksek beyaz noktalar gözlenmiştir. Tanecik boyutları genel olarak birbirlerine yakınken, bazı noktalarda atomize olmamış daha iri tanecikler gözlenmiştir. Diğer filmlerde olduğu gibi ZnS ince filmlerinde de tanecik boşlukları gözlenmiştir.

Genel olarak bakıldığında $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerinin yüzeylerinin kısmen homojen olduğu ve filmler içerisinde bazı atomize olmayan tanecikler olduğu gözlenmiştir. Tanecikler genel olarak toplu halde beyaz tepeler veya boşluklar oluşturmuştur. Bunun nedeni olarak yapıya çok fazla miktarda atomize olmamış taneciklerin girdiğini veya taneciklerin belirli bir noktada toplandığını söyleyebiliriz.

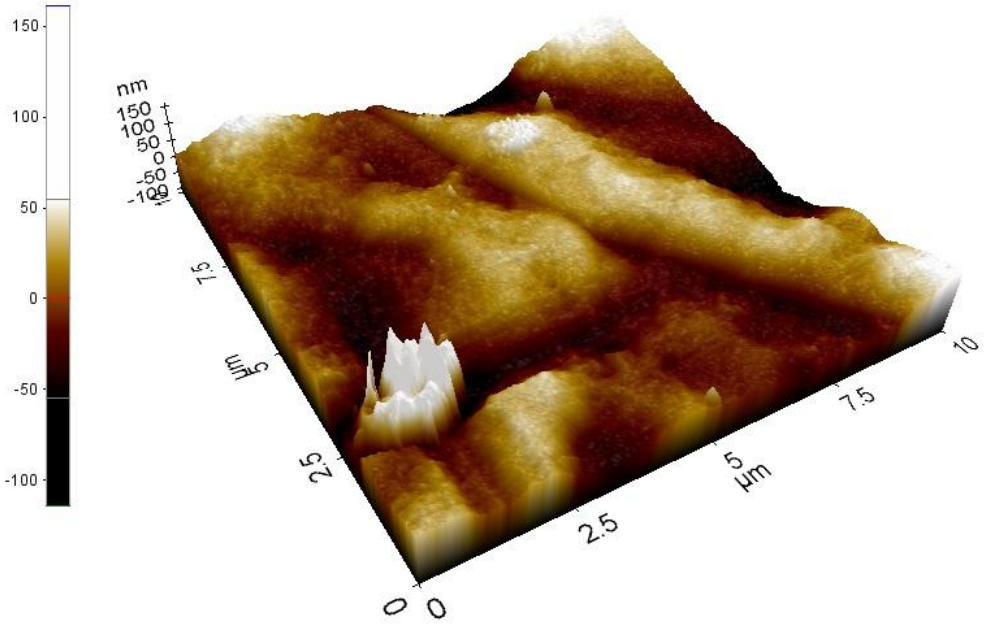
$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin AFM yöntemi ile ölçülen ortalama pürüzlülük değerleri (R_a) Çizelge 4.8'de verilmektedir. Çizelge 4.8 incelendiğinde CdS filmlerinde oldukça düşük pürüzlülük görünürken, başlangıç püskürtme çözeltisinde Zn miktarının girmesiyle birlikte malzeme içerisinde Cd-Zn miktarları dengeleninceye kadar pürüzlülüğün arttığı gözlenmiştir. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filminde pürüzlülük değeri CdS ince filmlerinden sonra en düşük seviyede ölçülmüş olup, ZnS ince filmlerinde ise biraz daha artış göstermiştir. Literatürde, filmlerin yüzeylerinde görülen tane boşlukları ve yükseltilerinin az olması ile pürüzlülük miktarlarının da azaldığı ve sıkı bir şekilde moleküler bağ yapan taneciklerin de pürüzlülük oranını önemli ölçüde azalttığı belirtilmektedir (El Wahidy ve ark., 2014).



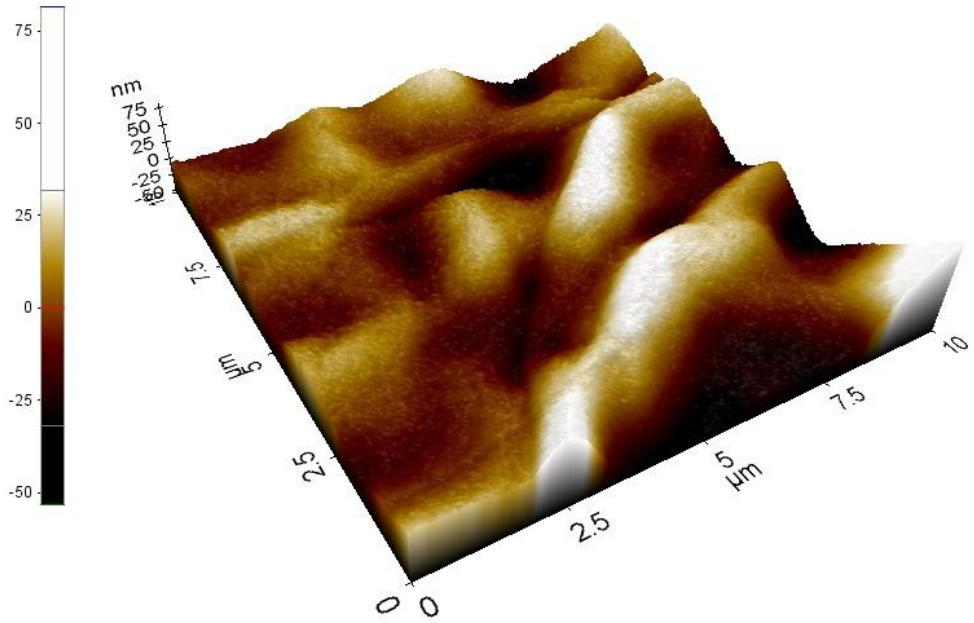
Şekil 4.16. CdS ince filmlerinin AFM görüntüleri



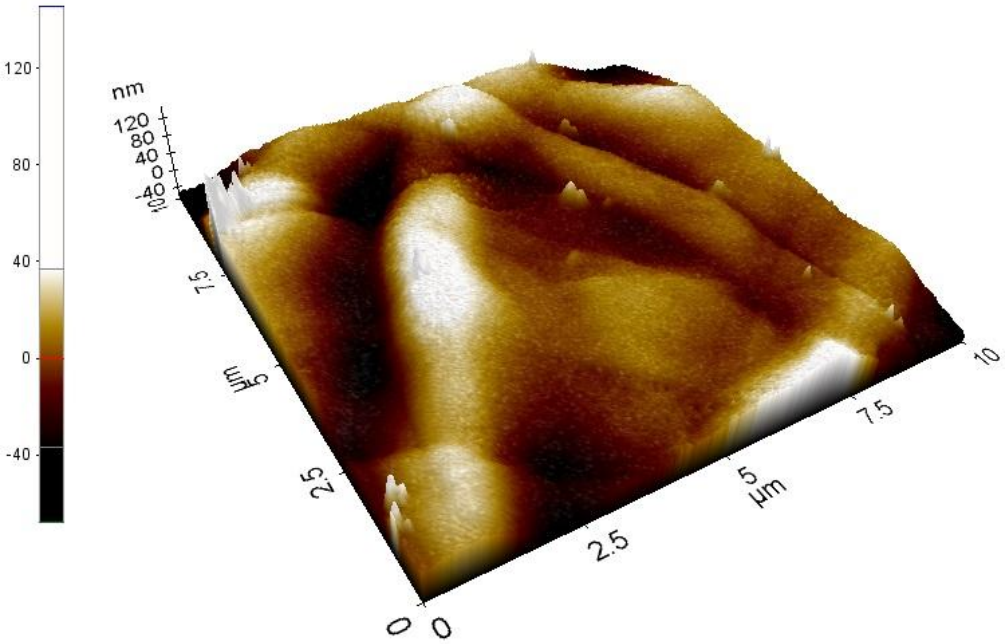
Şekil 4.17. $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin AFM görüntüleri



Şekil 4.18. $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin AFM görüntüleri



Şekil 4.19. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin AFM görüntüleri



Şekil 4.20. ZnS ince filmlerinin AFM görüntüleri

Çizelge 4.8. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerine ait pürüzlülük değerleri

Malzeme	**Pürüzlülük (Ra) (nm)**
CdS	7.8
$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$	19.8
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$	22.4
$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$	12.8
ZnS	14.6

4.5. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmlerinin SEM Görüntüleri

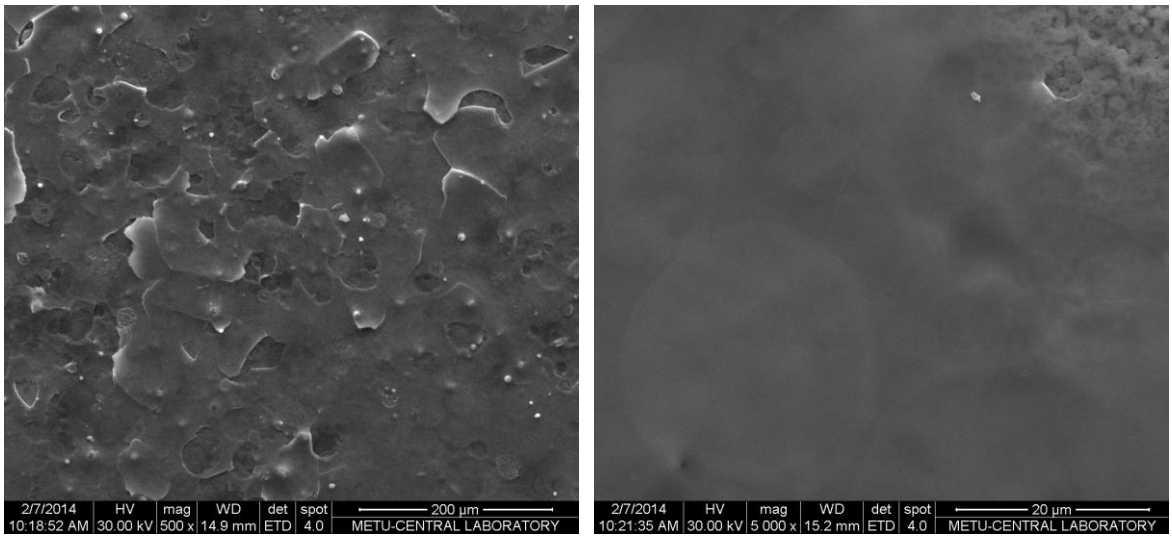
CdS ince filmlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekil 4.21.a incelendiğinde, 500 kez büyütülmüş CdS ince film yüzeylerinde bazı çatlak tipi yapıların olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda film yüzeylerinde bazı değişik şekil ve boyutlarda beyaz noktalar gözlenmiştir. Bu beyaz noktaların püskürtme esnasında iyi atomize olamamış taneciklerden kaynaklandığını düşünmekteyiz. AFM ölçümlerinde de belirtildiği gibi, bu durum kimyasal püskürtme tekniğinin dezavantajlarından biri olarak görülmektedir. Şekil 4.21.b incelendiğinde, 5000 kez büyütülmüş CdS ince film yüzeylerinin daha küçük aralıkta homojen olduğunu ve tabana tutunmalarının da iyi olduğunu söyleyebiliriz.

$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.22'de verilmiştir. Şekil 4.22.a incelendiğinde, 500 kez büyütülmüş $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince film yüzeylerinin, CdS filmlerine göre daha az homojen dağılıma sahip olduğu gözlenmiştir ve film yüzeylerinde bulunan beyaz noktaların, CdS filmlerine göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.22.b incelendiğinde, 5000 kez büyütülmüş $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinde atomize olamamış taneciklerin yanı sıra yapıda bazı boşluklar olduğu gözlenmiştir.

$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.23'de verilmiştir. Şekil 4.23.a incelendiğinde, 500 kez büyütülmüş $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince film yüzeylerinin, $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ filmleri gibi homojen dağılımlarının, CdS filmlerine göre daha az olduğu gözlenmiştir. Film yüzeylerinde bulunan beyaz noktaların ise, $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ filmleri gibi fazla olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda film yüzeylerinde belirgin derecede bazı boşluklar gözlenmiştir. Şekil 4.23.b incelendiğinde, 5000 kez büyütülmüş $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin homojen dağılımlarının $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ filmlerinden biraz daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

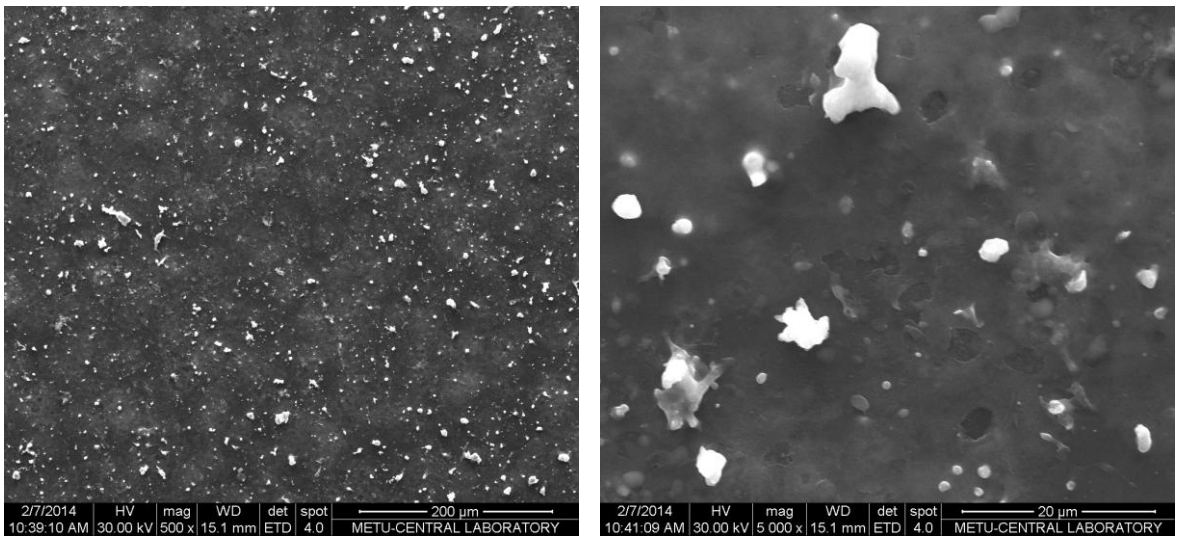
$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.24'te verilmiştir. Şekil 4.24.a incelendiğinde, 500 kez büyütülmüş $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin yüzey homojen dağılımlarının, CdS filmlerinden daha düşük, diğer filmlere göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Film yüzeylerinde bulunan beyaz noktaların ise CdS filmlerine göre artış gösterdiği belirlenirken, diğer filmlere göre azaldığı gözlenmiştir. Yüzeyde görülen boşluklarda da diğer filmlere göre ciddi oranda azalma olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.24.b incelendiğinde, 5000 kez büyütülmüş $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin, CdS filmlerine göre homojenliğinin biraz daha az olduğu gözlenirken, $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ve $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ filmlerinden daha homojen dağılımlı oldukları gözlenmiştir.

ZnS ince filmlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.25'de verilmiştir. Şekil 4.25.a incelendiğinde, 500 kez büyütülmüş ZnS ince filmlerinin yüzeylerinin kısmen homojen dağılımlı oldukları gözlenmiştir. Film yüzeylerinde bulunan beyaz noktaların CdS ve $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ filmlerine göre daha fazla olduğu gözlenirken, diğer filmlerden daha az olduğu gözlenmiştir. Film yüzeylerinde görülen boşluklarda ise $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ filmlerine göre tekrardan artış göstermiştir. Şekil 4.25.b incelendiğinde, 5000 kez büyütülmüş ZnS ince filmlerinin CdS ve $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ filmlerinden daha az homojen dağılıma sahip olduğu gözlenirken, diğer filmlerden daha yüksek homojen dağılımlı oldukları gözlenmiştir (Mariappan ve ark., 2011; Akyuz ve ark., 2007).



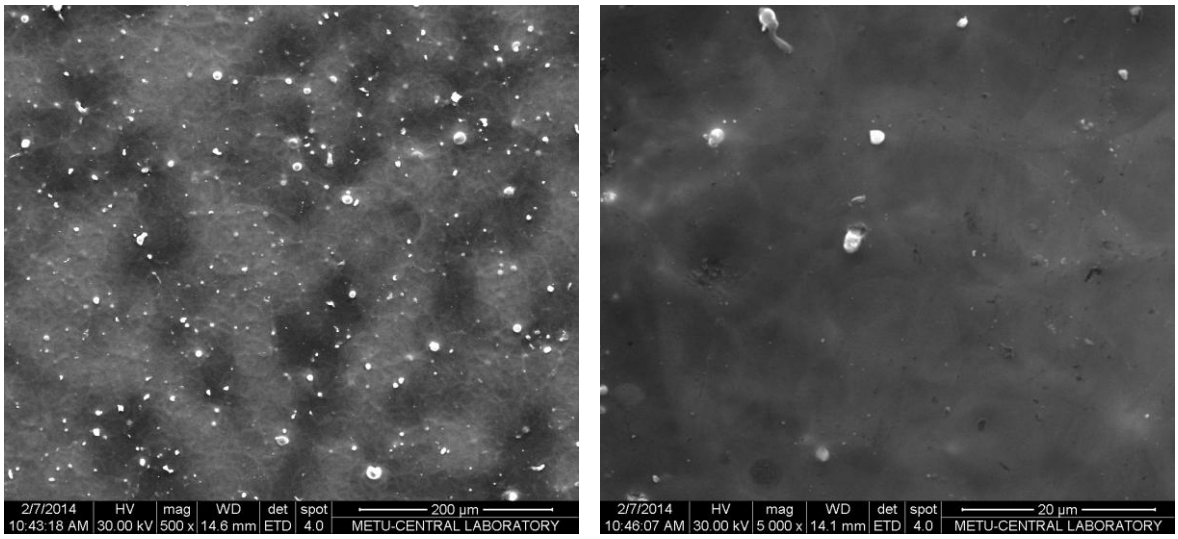
(a) (b)

Şekil 4.21. CdS ince filmlerinin SEM görüntüleri. a) 500 b) 5000 kez büyütülmüş



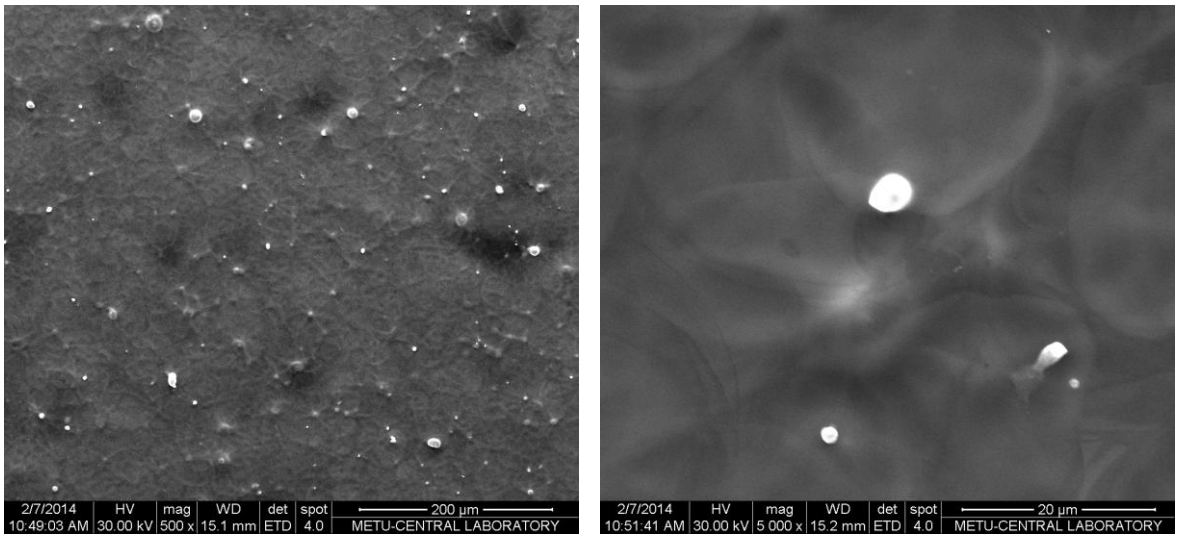
(a) (b)

Şekil 4.22. $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin SEM görüntüleri. a) 500 b) 5000 kez büyütülmüş



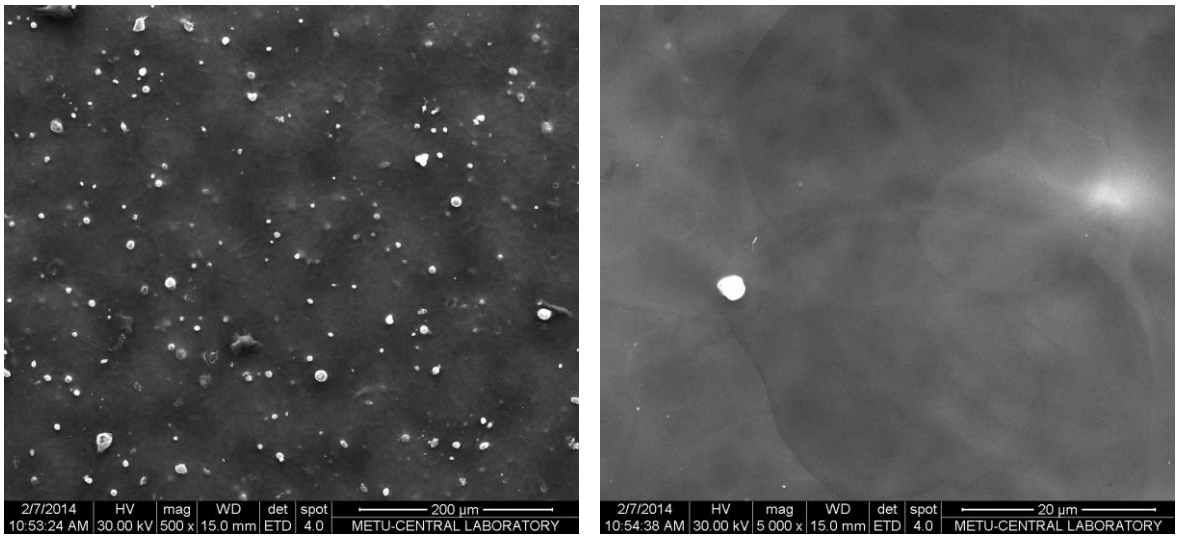
(a) (b)

Şekil 4.23. $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin SEM görüntüleri. a) 500 b) 5000 kez büyütülmüş



(a) (b)

Şekil 4.24. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin SEM görüntüleri. a) 500 b) 5000 kez büyütülmüş



(a) (b)

Şekil 4.25. ZnS ince filmlerinin SEM görüntüleri. a) 500 b) 5000 kez büyütülmüş

4.6. $Cd_{1-x}Zn_xS$ İnce Filmlerinin Yapısal Özellikleri

CdS ince filmlerinin XRD desenleri Şekil 4.26'da gösterilmiştir. Şekil 4.26 incelendiğinde, CdS ince filmlerinin XRD desenleri üzerinde farklı şiddet ve genişliklerde toplam 5 adet pik gözlenmiş olup, gözlenen bu pikler filmlerin polikristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. CdS filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen piklerin kırınım açısı (2θ), düzlemler arası mesafe (d), yarı pik genişlikleri (FWHM), şiddetleri (I/I_0), miller indisleri (hkl), dislokasyon yoğunlukları (δ), yapılanma katsayıları (TC) ve tane büyüklükleri (t) Çizelge 4.9'da verilmiştir. CdS ince filmlerinde, bütün pikler için yapılanma katsayıları ayrı ayrı hesaplanmış ve ilk olarak tercihli yönelimi, 2θ=32.981°'de bulunan pikin diğer piklere göre daha büyük yapılanma katsayısına sahip olduğu belirlenmiş olup, bu pikin karşılaştırılan ASTM kartları neticesinde, CdS yapılarından herhangi birisine ait olmadığı belirlenmiştir. Literatürde bu pikin, CdS'ün iyi bir oksit absorblayıcısı olmasından dolayı oluşan, kübik yapıda ve (111) doğrultusundaki CdO yapısına ait olduğu belirtilmektedir (Akyüz, 2005). Hesaplanan diğer bütün piklerin hekzagonal CdS yapısına ait olduğu ve bu yapıya ait tercihli yönelimin ise, 2θ=38.34°de bulunan, (102) doğrultusunda olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda ortalama tane büyüklüklerinin de ~303 Å civarında oldukları hesaplanmış olup, oluşan piklerin şiddetli, yarı pik genişlikleri dar ve kristalleşme seviyelerinin yüksek olduğu söylenebilmektedir.

$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin XRD desenleri Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Şekil 4.27 incelendiğinde, $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin XRD desenleri üzerinde farklı şiddet ve genişliklerde toplam 8 adet pik gözlemiş olup, bu piklere ait veriler Çizelge 4.10'da

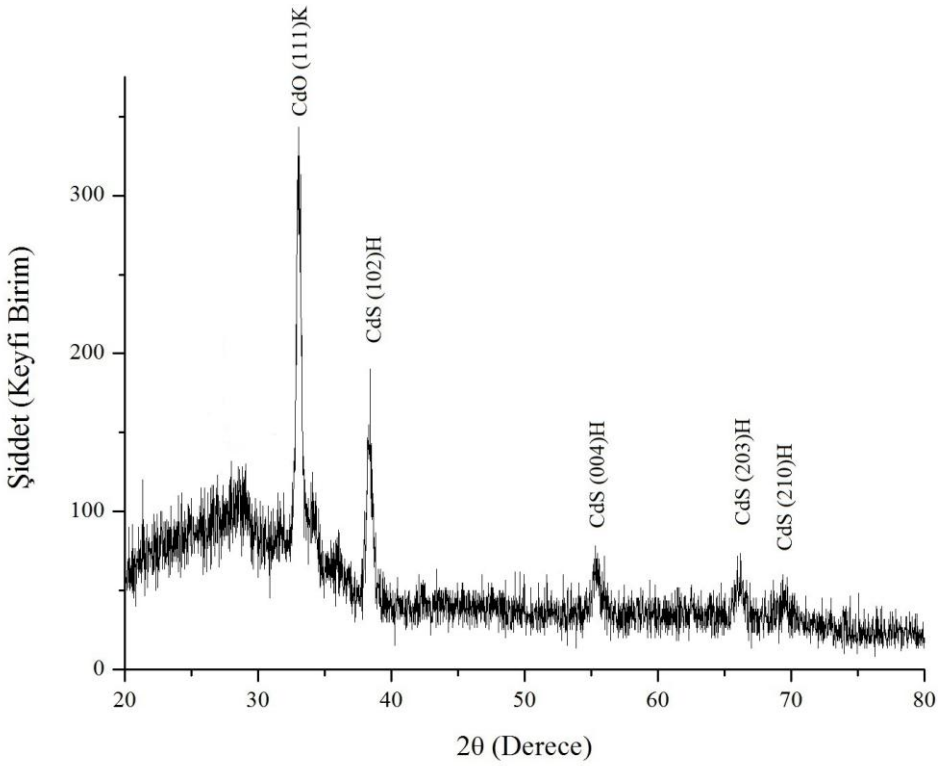
verilmiştir. Desen üzerinde görülen piklerin CdS (hekzagonal ve kübik), ZnS (hekzagonal) ve CdZnS (hekzagonal) fazlarına ait oldukları belirlenmiş olup, $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerine ait tercihli yönelimin 2θ=26.58°'de, CdS'e ait hekzagonal wurtzite yapıdaki (002) doğrultusunda olduğu ve filmlerin ortalama tane büyüklüklerinin de ~193 Å civarında olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin, CdS filmlerine göre kristalleşme seviyelerinin oldukça azaldığı gözlenmiş olup, bu değişimin yapıya giren Zn elementinden kaynaklandığını söyleyebiliriz.

$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin XRD desenleri Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Şekil 4.28 incelendiğinde, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin XRD desenleri üzerinde farklı şiddet ve genişliklerde toplam 7 adet pik gözlenmiş olup, bu piklere ait veriler Çizelge 4.11'de verilmiştir. Desen üzerinde görülen piklerin CdS (kübik ve hekzagonal) ve ZnS (hekzagonal) fazlarına ait oldukları belirlenmiş olup, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerine ait tercihli yönelimin 2θ=26.5°'de, CdS'e ait hekzagonal wurtzite yapıdaki (002) doğrultusunda olduğu ve tane büyüklüklerinin de ~158 Å civarında olduğu belirlenmiştir. $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin kristalleşme seviyelerinin, CdS filmlerine göre azaldığı, $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ filmlerine göre ise artış gösterdiği belirlenmiştir.

$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin XRD desenleri Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Şekil 4.29 incelendiğinde, $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin XRD desenleri üzerinde farklı şiddet ve genişliklerde toplam 6 adet pik gözlenmiş olup, bu piklere ait veriler Çizelge 4.12'de verilmiştir. Desen üzerinde görülen piklerin CdS (kübik ve hekzagonal), ZnS (kübik ve hekzagonal) ve CdZnS (hekzagonal) fazlarına ait oldukları belirlenmiş olup, $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerine ait tercihli yönelimin 2θ=27.06°'de, ZnS'e ait hekzagonal wurtzite yapıdaki (100) doğrultusunda olduğu ve tane büyüklüklerinin de ~113 Å civarında olduğu belirlenmiştir. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin kristalleşme seviyelerinin ise, CdS, $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ve $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ filmlerine göre daha kötü olduğu gözlenmiştir.

ZnS ince filmlerinin XRD desenleri Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Şekil 4.30 incelendiğinde, ZnS ince filmlerinin XRD desenleri üzerinde farklı şiddet ve genişliklerde toplam 6 adet pik gözlenmiş olup, bu piklere ait veriler Çizelge 4.13'te verilmiştir. Desen üzerinde görülen piklerin ZnS (kübik ve hekzagonal) fazlarına ait oldukları belirlenmiş olup, ZnS ince filmlerine ait tercihli yönelimin 2θ=28.92°'de, ZnS'e ait hekzagonal wurtzite yapıdaki (002) doğrultusunda olduğu ve tane büyüklüklerinin de ~255 Å civarında olduğu belirlenmiştir. ZnS ince filmlerinin kristalleşme seviyelerinin, CdS filmleri ile

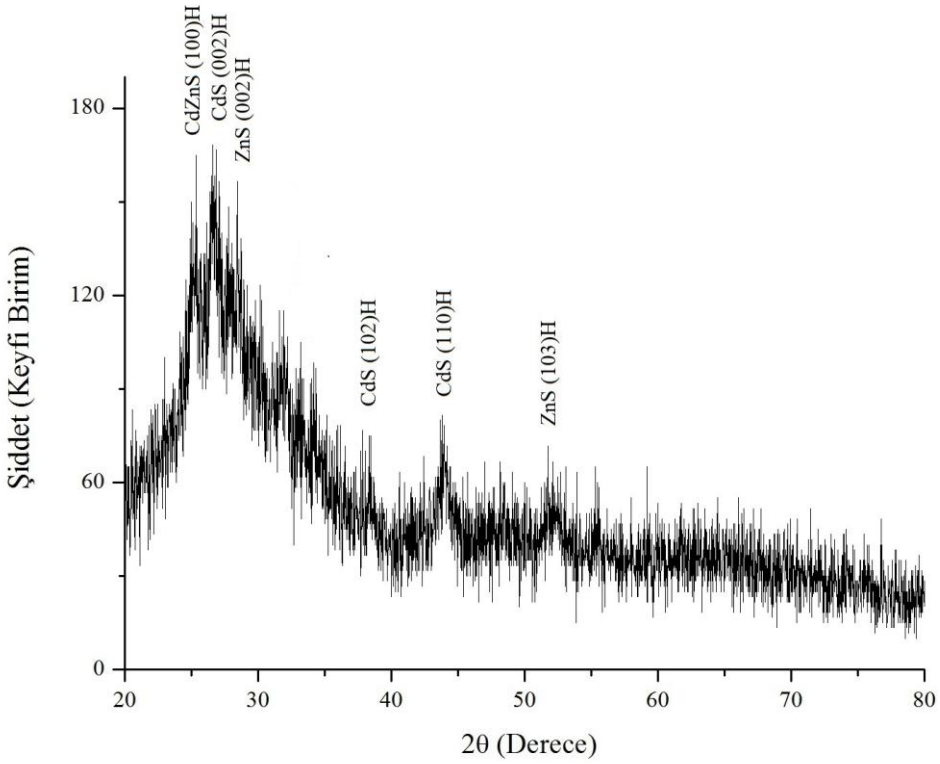
hemen hemen aynı seviyede olduğu gözlenirken, diğer filmlere göre oldukça iyileştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.26. CdS ince filmlerinin XRD desenleri

Çizelge 4.9. CdS ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

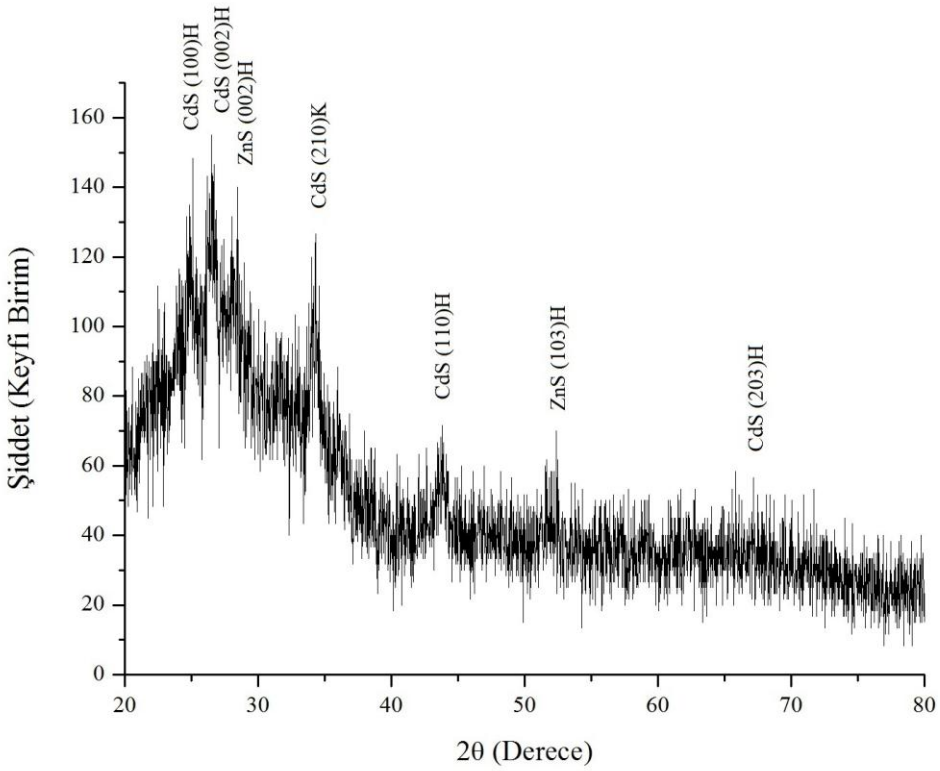
2-teta	***d* (Å)**	**FWHM (rad)**	***I/I₀***	**(hkl)**	**Faz**	***t* (Å)**	**TC**	**δ (Å^{-2})**
38.34	2.3457	5.06E-03	2.55	(102)	CdS (H)	303	1.055	1.09E-05
32.981	2.7135	6.94E-03	4.43	(111)	CdO (H)	218	1.834	2.11E-05
55.40	1.6570	1.02E-02	1.78	(004)	CdS (H)	160	0.738	3.89E-05
66.162	1.4112	1.05E-02	1.73	(203)	CdS (H)	165	0.717	3.67E-05
69.380	1.3534	1.15E-02	1.58	(210)	CdS (H)	153	0.655	4.26E-05



Şekil 4.27. $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin XRD desenleri

Çizelge 4.10. $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

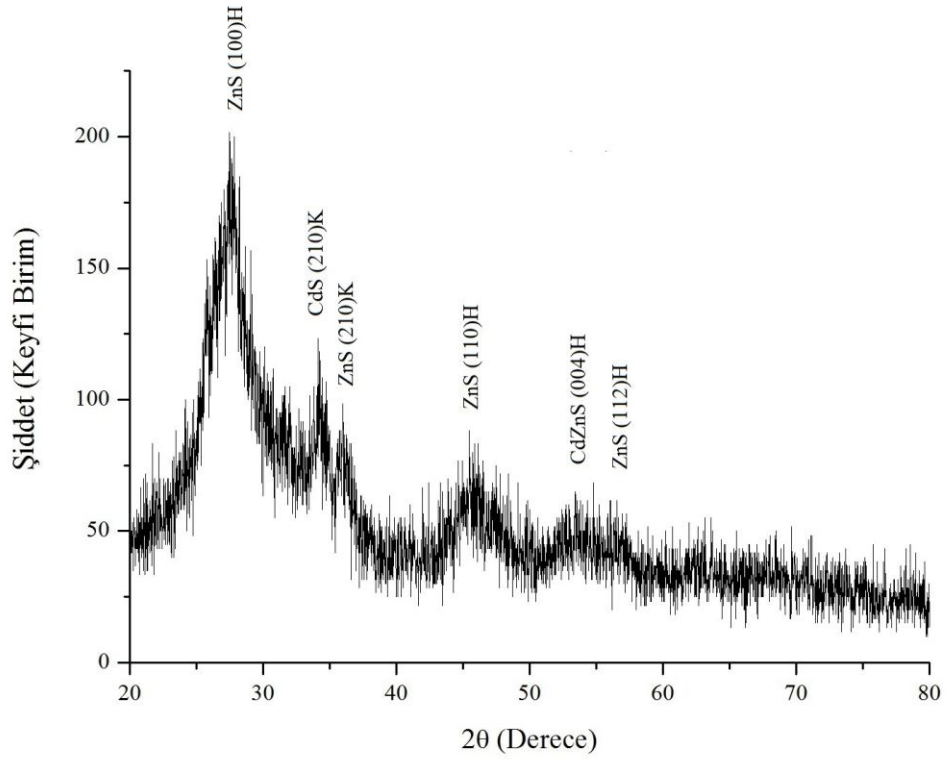
2-teta	***d* (Å)**	**FWHM (rad)**	***I/I₀***	**(hkl)**	**Faz**	***t* (Å)**	**TC**	**δ (Å^{-2})**
25.32	3.5145	6.80E-03	2.65	(100)	CdZnS (H)	218	1.206	2.10E-05
26.58	3.3507	7.69E-03	2.68	(002)	CdS (H)	193	1.221	2.67E-05
28.42	3.1378	6.21E-03	2.57	(002)	ZnS (H)	241	1.168	1.73E-05
38.341	2.3456	6.86E-03	1.75	(102)	CdS (H)	224	0.796	2.00E-05
43.961	2.0579	1.10E-02	1.82	(110)	CdS (H)	143	0.827	4.92E-05
51.74	1.7653	1.13E-02	1.72	(103)	ZnS (H)	143	0.781	4.90E-05
31.6	2.8289	4.50E-03	2.15	(101)	ZnS (H)	334	0.996	8.94E-06
34.16	2.6225	3.24E-03	1.93	(210)	CdS (K)	467	0.896	4.59E-06



Şekil 4.28. $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin XRD desenleri

Çizelge 4.11. $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

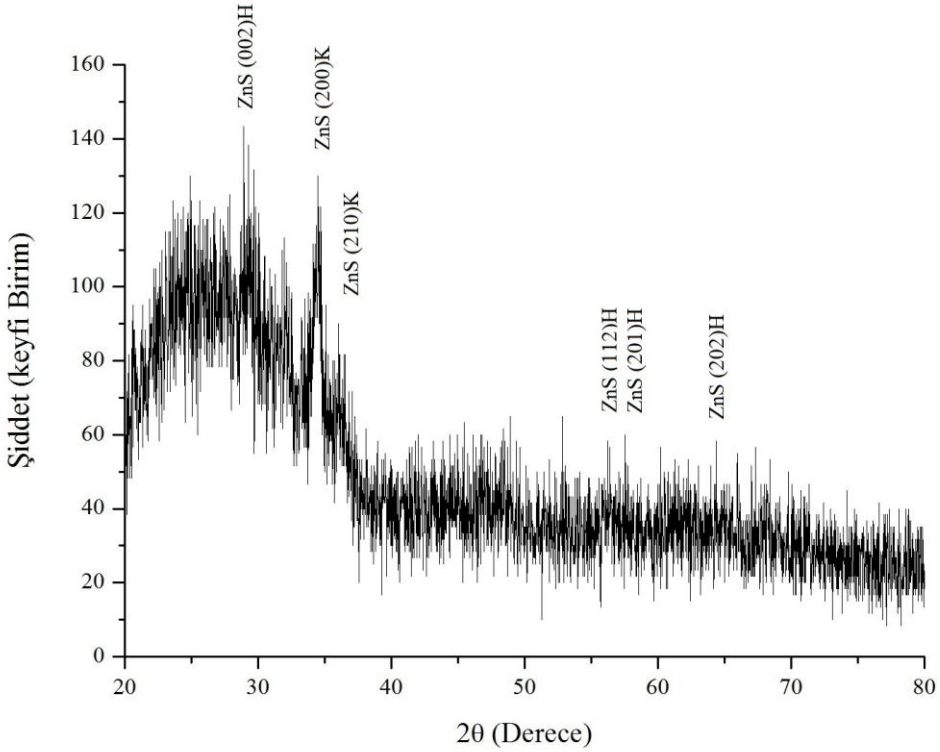
2-teta	***d* (Å)**	**FWHM (rad)**	***I/I₀***	**(hkl)**	**Faz**	***t* (Å)**	**TC**	**δ (Å^{-2})**
24.821	3.5840	9.77E-03	2.48	(100)	CdS (H)	152	1.184	4.34E-05
26.5	3.3606	9.40E-03	2.55	(002)	CdS (H)	158	1.216	3.99E-05
28.46	3.1335	1.06E-02	2.40	(002)	ZnS (H)	142	1.144	4.99E-05
34.3	2.6121	8.48E-03	2.27	(210)	CdS (K)	179	1.081	3.13E-05
43.758	2.0670	1.10E-02	1.72	(110)	CdS (H)	142	0.818	4.98E-05
51.56	1.7710	1.74E-03	1.70	(103)	ZnS (H)	922	0.810	1.18E-06
67.2	1.3919	1.74E-03	1.57	(203)	CdS (H)	997	0.747	1.01E-06



Şekil 4.29. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin XRD desenleri

Çizelge 4.12. $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

2-teta	***d* (Å)**	**FWHM (rad)**	***I/I₀***	**(hkl)**	**Faz**	***t* (Å)**	**TC**	**δ (Å^{-2})**
27.06	3.2923	1.32E-02	2.80	(100)	ZnS (H)	113	1.377	7.86E-05
34.12	2.6255	1.25E-02	2.23	(210)	CdS (K)	121	1.098	6.84E-05
35.94	2.4966	8.76E-03	1.98	(210)	ZnS (K)	174	0.975	3.31E-05
45.46	1.9935	7.07E-03	1.88	(110)	ZnS (H)	222	0.926	2.02E-05
54.78	1.6743	4.54E-03	1.68	(004)	CdZnS (H)	360	0.828	7.73E-06
56.5	1.6273	1.74E-03	1.62	(112)	ZnS (H)	942	0.795	1.13E-06



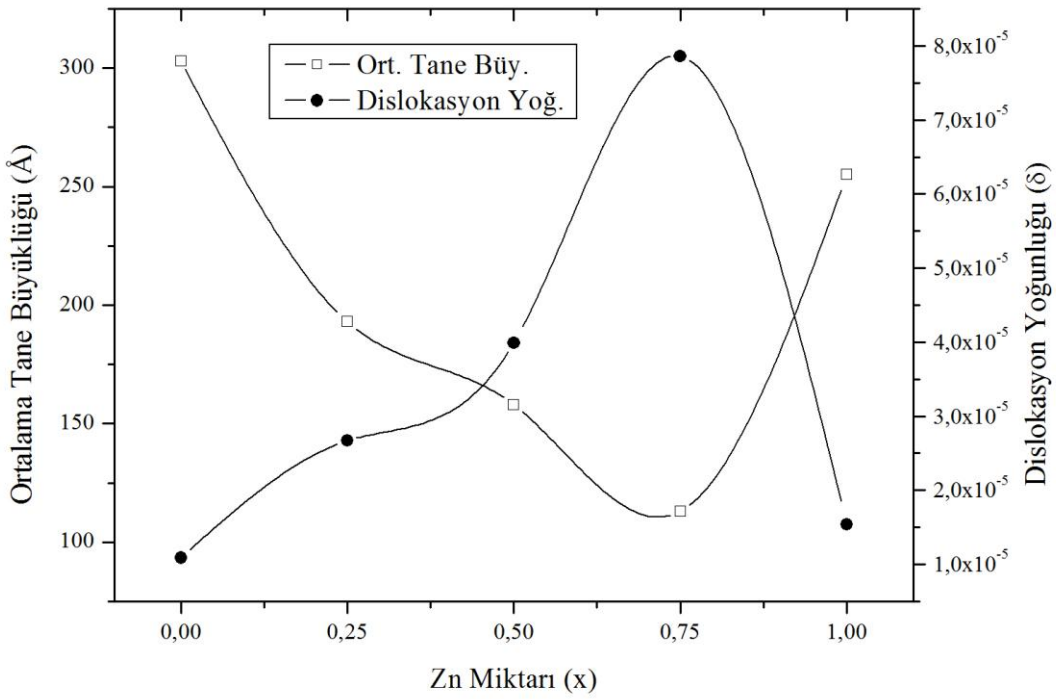
Şekil 4.30. ZnS ince filmlerinin XRD desenleri

Çizelge 4.13. ZnS ince filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler

2-teta	***d* (Å)**	**FWHM (rad)**	***I/I₀***	**(hkl)**	**Faz**	***t* (Å)**	**TC**	**δ (Å^{-2})**
28.92	3.0847	5.86E-03	2.43	(002)	ZnS (H)	255	1.185	1.54E-05
34.46	2.6004	1.01E-02	2.30	(200)	ZnS (K)	150	1.120	4.45E-05
36.02	2.4912	1.30E-02	1.90	(210)	ZnS (K)	117	0.925	7.34E-05
56.24	1.6342	1.37E-02	1.58	(112)	ZnS (H)	120	0.771	6.94E-05
57.54	1.6004	3.21E-03	1.60	(201)	ZnS (H)	515	0.779	3.77E-06
64.38	1.4459	4.17E-03	1.58	(202)	ZnS (H)	410	0.771	5.94E-06

Büyütülen bütün filmlerin ortalama tane büyüklüklerinin ve dislokasyon yoğunluklarının başlangıç püskürtme çözeltisindeki madde miktarına göre değişimi Şekil 4.31'de verilmiştir. Şekil 4.31 incelendiğinde, dislokasyon yoğunluklarının CdS ince

filmlerinde en düşük ve kristalleşme düzeylerinin ise en iyi seviyede oldukları gözlenirken, yapıdaki Zn miktarının artışıyla beraber dislokasyon yoğunluklarının da ZnS ince filmleri haricinde düzenli olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. Katkısız haldeki CdS ve ZnS ince filmlerinde kristalleşme seviyelerinin en iyi düzeyde oldukları gözlenirken, yapıda Cd ve Zn'nun bir arada bulunduğu filmlerde daha az kristalleşme olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.31. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin ortalama tane büyüklükleri ve dislokasyon yoğunlukları

Çizelge 4.14'te, $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin ayrı ayrı hesaplanan, örgü sabitleri (a,b ve c), bu sabitlerin c/a oranı ve birim hücre hacimleri (V) ile ASTM kartlarında bulunan veriler karşılaştırılıp, beklenen değerler ile uyumlu olup olmadıkları incelenmiştir. Çizelge 4.14'teki verilere göre, $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin örgü sabitleri, c/a ve birim hücre hacmi değerlerinin ASTM verileri ile oldukça uyumlu oldukları belirlenmiştir. Aynı fazda tercihli yönelim gösteren CdS, $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ ve $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ ince filmleri için, örgü sabitleri ve c/a değerlerinde belirli bir değişim gözlenmezken, birim hücre hacimlerinde x'e bağlı olarak düzenli bir artış gözlenmiştir. Yine aynı fazda tercihli yönelim gösteren $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ve ZnS ince filmleri için, hem örgü sabitlerinde, hem c/a değerinde, hem de birim hücre hacimlerinde belirgin değişimler gözlenmiştir.

Çizelge 4.14. $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmlerinin örgü sabitleri (a,b,c) ve birim hücre hacimleri (V)

Malzeme	**Hesaplanan veriler**				**ASTM verileri**			
	a=b (Å)	c (Å)	c/a	V ($Å^3$)	a=b (Å)	c (Å)	c/a	V ($Å^3$)
CdS	4.135	6.628	1.603	98.144	4.141	6.72	1.623	99.795
$Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$	4.115	6.701	1.628	98.267	4.141	6.72	1.623	99.795
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$	4.138	6.721	1.624	99.666	4.141	6.72	1.623	99.795
$Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$	3.802	6.296	1.656	78.817	3.821	6.257	1.638	79.114
ZnS	3.82	6.315	1.653	79.805	3.821	6.257	1.638	79.114

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Tartışma

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) filmleri, son yıllarda lazerler, diyotlar, transistörler ve dedektörler gibi optoelektronik devre elemanı olarak kullanılmalarının yanı sıra, ince film güneş gözeleri uygulamalarında da pencere görevi gören malzemeler olarak oldukça tercih edilen malzemelerdir. Aynı zamanda lüminesans (ışıma) özellik göstermelerinden dolayı $Cd_{1-x}Zn_xS$ ince filmleri LED ekranlarında da kullanılabilmektedir.

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 \leq x \leq 1$) ince filmleri basit, ekonomik vakum gerektirmeyen ve geniş yüzeylere kaplama yapılabilen bir yöntem olan kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülmüştür. Başlangıç püskürtme çözeltilerinin hepsi 0.05 M konsantrasyonunda hazırlanmış olup, S (tiyoüre) kaynağının çözelti hacmi sabit tutularak, Cd (kadmiyum asetat) ve Zn (çinko asetat) kaynaklarının çözelti hacimleri x değerlerine göre değiştirilmiştir. Bütün filmler, 300±5 ºC taban sıcaklığında, toplam 150 ml'lik başlangıç püskürtme çözeltisiyle 30 dk boyunca cam yüzeyler üzerine büyütülmüştür.

Filmlerin bazı optik özellikleri 300-900 nm aralığında ölçülen geçirgenlik ve soğurma spektrumları incelenerek gerçekleştirilmiş olup, ölçülen bu değerler yardımıyla filmlerin yansıma, kırılma indisi, sönüm katsayısı, yasak enerji aralıkları ve Urbach parametreleri belirlenmiştir. Filmlerin optik geçirgenlik değerleri ~%35-55 aralığında, yapıdaki Zn miktarının artışıyla birlikte artış göstermiş olup, ZnS ince filmlerinde tekrardan azalma göstermiştir. ZnS ince filmlerinin optik geçirgenliklerindeki bu azalmanın, diğer filmlere göre kalınlığının daha büyük olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Aynı zamanda filmlerin kristal yapılarının düzeni de optik geçirgenliklerini etkileyen önemli bir parametre olup, daha düzenli kristal yapılara sahip olan filmlerin optik geçirgenliklerinin de yüksek olduğu belirlenmiştir.

Bütün filmlerin direkt band geçişli oldukları $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ grafikleri ile belirlenmiş ve yasak enerji aralıklarının, başlangıç püskürtme çözeltisindeki Zn miktarının artışıyla birlikte 2.43-3.59 eV aralığında artış gösterdiği belirlenmiştir. Aynı zamanda $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$ ve ZnS ince filmlerinde yasak enerji aralıklarının dışında başka enerji aralıkları da gözlenmiş olup, bu enerji aralıklarının band sarkmalarından, yabancı atom kusurlarından veya faz farklılıklarından oluştuğunu düşünmekteyiz. Filmlerin $ln\alpha$-$h\nu$ grafikleri ile Urbach parametreleri belirlenmiş olup, başlangıç püskürtme çözeltisindeki Zn

miktarının artışına bağlı olarak 64-242 meV aralığında azalma gösterdiği belirlenmiştir.

Filmlerin fotolüminesans spektrumları 300-800 nm aralığında incelenmiş ve bütün filmlerde yeşilimsi mavi, yeşil, sarı-yeşil, turuncu ve kırmızı spektral bölgelerinde pikler gözlenmiştir. Bu piklerin, filmlerdeki derin tuzak seviyeleri, katkı atomlarından kaynaklanan donör veya akseptör enerji seviyesini oluşturan atomlar ve kusur atomlarının oluşturduğu boşluklar nedeni ile oluştuğunu düşünmekteyiz. Ayrıca piklerin şiddetlerindeki değişimin, başlangıç püskürtme çözeltisindeki madde miktarına bağlı olmadığı belirlenmiştir.

Filmlerinin elektriksel özdirenç değerleri dört nokta uç tekniği ile incelenmiş olup, elde edilen değerler yardımı ile elektriksel iletkenlikleri belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre filmlerin, 3.37×10^{-7}-2.16×10^{-5} $(\Omega cm)^{-1}$'lik düşük iletkenlik aralığında ve başlangıç püskürtme çözeltisindeki madde miktarına bağlı olmadan değiştikleri belirlenmiştir.

Filmlerin yüzey özelliklerini incelemek için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda, bütün filmlerin hemen hemen homojen dağılımlı yüzeylere sahip oldukları ve taban tutunmalarının da oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Filmlerin yüzey homojenliklerindeki değişimlerin başlangıç püskürtme çözeltisindeki madde miktarına bağlı olmadığı belirlenmiştir. Filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, film yüzeylerinde bazı rastgele dağılmış beyaz bölgeler ve yapısal boşluklar gözlenmiştir. Bu kusurların, kimyasal püskürtme tekniğinin, diğer vakum gerektiren tekniklere göre dezavantajlarından olan daha az kristalleşme ve iyi atomize olamamış taneciklerden kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Filmlerin yapısal özelliklerini incelemek için x-ışını kırınım desenleri (XRD) alınmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda büyütülen bütün filmlerin polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir. Bütün filmler için tercihli yönelimlerin hekzagonal yapıda olmasına karşın, bazı filmlerde kübik yapılara ait pikler de gözlenmiştir. Büyütülen bütün filmlerin, kristalleşme seviyeleri, ortalama tane büyüklükleri, dislokasyon yoğunlukları, örgü sabitleri ve birim hücre hacimleri hesaplanmış olup, katkısız CdS ve ZnS ince filmlerinde en yüksek kristalleşme seviyeleri gözlenirken, diğer filmlerde kristalleşme seviyelerinin oldukça kötüleştiği belirlenmiştir. Örgü sabitleri ve birim hücre hacimlerinin ise madde miktarından bağımsız olarak değiştiği belirlenmiştir.

5.2. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, $Cd_{1-x}Zn_xS$ $(0\leq x\leq 1)$ ince filmlerinin başlangıç püskürtme çözeltisindeki Zn miktarının artışına bağlı olarak bazı fiziksel özelliklerinde önemli

değişiklikler olduğu belirlenmiştir.

Büyütülen filmlerin genel olarak optik geçirgenliklerinin düşük seviyelerde oldukları belirlenmiştir. Aynı zamanda filmlerin elektriksel özdirenç değerlerinin de oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Filmlerin püskürtme işleminden sonra yüksek sıcaklıkta tavlama işlemine bırakılması (kristal yapı düzenini arttıracağından dolayı) ile optik geçirgenlik değerlerinin yükseleceğini ve elektriksel özdirenç değerlerinin azalacağını (elektriksel iletkenliğin artacağını) düşünmekteyiz. Bununla beraber püskürtme işleminin vakumlanmış bir ortamda yapılması ile filmlerin elektriksel özdirençlerinin önemli ölçüde azalabileceğini düşünmekteyiz.

Film büyütme işlemi süresince cam yüzeylerin bulunduğu taban ve püskürtme başlığı sabit kalmıştır. Kimyasal püskürtme yönteminde tabanın hareketli olması veya püskürtme başlığının ileri-geri hareket ettirilmesi ile filmlerin daha homojen dağılımlı yüzeylere sahip olabileceğini düşünmekteyiz. Aynı zamanda kimyasal püskürtme yönteminde belirlenen parametrelerin bilgisayar kontrolünde yapılması ve birden çok atomizer kullanılması ile elde edilen filmlerin daha kaliteli fiziksel özelliklere sahip olacağını düşünmekteyiz.

Sonuç olarak, büyütülen bütün filmlerin, başlangıç püskürtme çözeltisindeki Zn miktarının artışıyla, 2.43-3.59 eV aralığında genişleyen yasak enerji aralıkları ve n-tipi katkı özelliği göstermeleri sayesinde, fotovoltaik güneş gözelerinde pencere görevi için uygun malzemeler olduklarını, diyot ve transistör gibi optoelektronik devre elemanlarında da kullanılabileceğini düşünmekteyiz. Bütün filmlerin, fotolüminesans özellik göstermelerinden dolayı LED ekran yapımında da kullanılabileceğini ve aynı zamanda, ZnS ince filmlerinin elektromanyetik spektrumun UV bölgesine denk gelen yasak enerji aralıkları ile UV dedektörler için de kullanılabileceğini düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

Akyüz İ., 2005. CdO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Al Katkılama ve Tavlama İşlemlerinin Etkileri. Doktora Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.

Alejandre E.Z., Martinez J.C., Garibo A.R., Arrieta M.L.P., Xicohténcatl R.B., Alvarez Z.R., Frutis M.A., Falcony C., 2012. Structural, Electrical and Optical Properties of Indium Chloride Doped ZnO Films Synthesize by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique. *Thin Solid Films.* 524: 44-49.

Arabacı E., 2001. ZnS Yarıiletken Bileşiğinin Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

Bertus L.M., Eneca A., Duta A., 2012. Influence of Spray Pyrolysis Deposition Parameters on The Optoelectronic Properties of WO_3 Thin Films. *Thin Solid Films.* 520: 4282-4290.

Bilgin V., 2003. ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi. Doktora Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.

Bilgin V., Kose S., Atay F., Akyuz I., 2005. The Effect of Substrate Temperature on The Structural and Some Physical Properties of Ultrasonically Sprayed CdS Films, *Materials Chemistry and Physics*, 94: 103-108.

Blandenet G., Court M., Lagarde Y., 1981. Thin Layers Deposited by The Pyrosol Process. *Thin Solid Films.* 77: 81-90.

Bougnot J.D., Savelli M., 1986. Chemical Spray Pyrolysis of $CuInS_2$ Thin Films. *Solar Cells.* 16: 221-236.

Brennan K.F., 2005. *Introduction to Semiconductor Devices*. Cambridge Universty Press, Cambridge, *UK.* 316 p.

Busch G., 1989. Early History of The Physics and Chemistry of Semiconductors-From Doubts To Fact In A Hundred Yearst. *Eur. J. Phys.*. 10: 254-264.

Caferov T., 1998. *Yarıiletken Fiziği-1*. Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları. 200 s.

Callister W.D., Rethwisch D.G., 2013. *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği* (Çev. Kenan Genel). Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık, Ankara. 967s.

Carreón-Moncada I., González L.A., Pech-Canul M.I., Ramírez-Bon R., 2013. $Cd_{1-x}Zn_xS$ Thin Films With Low Zn Content Obtained by an Ammonia-Free Chemical bath Deposition Process. *Thin solid Films*. 548: 270-274.

Chu L.S.S., Britt J., Ferekdes C., Wu C.Q., 1991. Cadmium Zinc Sulfide Films For Hetrojunction Devices. *J. Appl. Phys.*. 70 (5): 2693-2688.

Chamberlin J.J., Skarman J.S., 1966. Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films. *The Electrochemical Society.* 113: 86-89.

Chavhan S., Sharma R.P., 2005. Growth, Structural and Optical Transport Properties of Nanocrystal $Zn_{1-x}CdS$ Thin Films Deposited by Solution Growth Technique (SGT) For Photosensor Applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 66: 1721–1726.

Choudhury B., Choudhury A., 2014. Oxygen Defect Dependent Variation of Band Gap, Urbach Energy and Luminescence Property of Anatase, Anatase–Rutile Mixed Phase and of Rutile Phases of TiO_2 Nanoparticles. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 56:364-371.

Daranfed W., Aida M.S., Hafdallah A., Lekiket H., 2009. Substrate Temperature Influence On ZnS Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray. *Thin Solid Films*. 518: 1082–1084.

Demirselçuk B., 2010. ZnO İnce Filmleri: Co Katkısının Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.

Deokate R.J., Moholkar A.V., Agawane G.L., Pawar S.M., Kim J.H. Rajpure K.Y., 2010. Studies on The Effect of Nozzle-to-Substrate Distance on The Structure, Electrical and Optical Properties of Spray Deposited $CdIn_2O_4$ Thin Films. *Applied Surface Science*. 256: 3522-3530.

Deshmukh L.P., Suryawanshi R.V., Masumdar E.U., Sharon M., 2012. $Cu_{1-x}In_xSe_2$ Thin Films: Deposition by Spray Pyrolysis and Characteristics. *Solar Energy*. 86: 1910-1919.

Duart J.M.M., Palma R.J.M., Rueda F.A., 2006. *Nanotechnology for Microelectronics and Optoelectronics*. Elsevier B.V., Amsterdam, Netherlands. 279 p.

Eghiaian F., Rico F., Colom A., Casuso I., Scheuring S., 2014. High-Speed Atomic Force Microscopy: Imaging and Force Spectroscopy. *Febs Letters.*

El-Wahidy E.F., Farag A.A.M., AbdelRafea M., Roushdy N., El-Shazly O., 2014. Structural and Electrical Characterizations of Nanocrystalline $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($0 \leq x \leq 0.9$) Prepared by Low Cost Dip Coating. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 24:169–178.

Filipovic L., Selberherr S., Mutinati G.C., Brunet E., Steinhouer S., Köck A., Teva J., Kraft J., Siegert J., Schrank F., 2014. Methods of Simulating Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis Techniques. *Microelectronic Engineering.* 117:57-66.

Gannouni M., Assaker I.B., Chtourou R., 2013. Role of Deposition Time on Structural, Optical and Electrical Properties of In-Rich Cu–In–S Spinel Films Grown by Electrodeposition Technique. *Superlattices and Microstructures.* 61: 22-32.

Gençyılmaz O., 2013. ZnO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Co Katkısının Etkisi. Doktora Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.

Gunjal S.D., Khollam Y.B., Jadkar S.R., Shripathi T., Sathe V.G., Shelke P.N., Takwale M.G., Mohite K.C., 2014. Spray Pyrolysis Deposition of p-CdTe Films: Structural, Optical and Electrical Properties. *Solar Energy.* 106: 56-62.

Hamedani H.A., 2008. Investigation of Deposition Parameters in Ultrasonic Spray Pyrolysis for Fabrication of Solid Oxide Fuel Cell Cathode. Thesis of Master Degree. Georgia Institute of Technology, Georgia.

Fanni L., Aebersold B.A., Alexander D.T.L., Ding L., Masis M.M., Nicolay S., Ballif C., 2014. c-Texture Versus a-Texture Low Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition ZnO: Lower Resistivity Despite smaller Grain Size. *Thin Solid Films.* 565: 1-6.

Fenollosa M.A.H., Lopez M.C., Donderis V., Gonzalez M., Mari B., Barrado J.R.R., 2008. Role of Precursors On Morphology and Optical Properties of ZnS Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis. *Thin Solid Films.* 516: 1622-1625.

Hu J., Liang L., Chen P., Deng W., 2014. Influence of the Molecular Orientation of Oligothiophene Derivates in Vacuum-Evaporated Thin Films on Photovoltaic Properties. *Dyes and Pigments.* 100: 158-161.

Ikhmayies S.J, Ahmad-Bitar R.N.A., 2010. The Influence of The Substrate Temperature On The Photovoltaic Properties of Spray-Deposited CdS:In Thin Films. *Applied Surface Science.* 256: 3541–3545.

Ikhmayies S.J, Ahmad-Bitar R.N.A., 2013. A Study of The Bandgap Energy and Urbach Tail of Spray-Deposited CdS:In Thin Films. *Journal of Materials Research and Technology.* 2: 221-227.

Khatibani A.B., Rozati S.M., 2013. Synthesis and Characterization of Amorphous Aluminum Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis: Effects of Substrate Temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 363: 121-133.

Khatri I., Soga T., Jimbo T., Adhikari S., Aryal H.R., Umeno M., 2008. Synthesis of Single Walled Carbon Nanotubes by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method. *Diamond and Related Materials.* 18:319-323.

Kim S., Chung J-W., Lee H., Park J., Heo Y., Lee H-M., 2013. Remarkable Progress in Thin-Film Slicon Solar Cells Using High-Efficiency Triple-Junction Technology. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 119:26-35.

Kittel C., 1996. *Katıhal Fiziğine Giriş*, (Çev. B. Karaoğlu). Bilgi Tek Yayıncılık, İstanbul. 434 s.

Khezri K., Mamaqani H.R., 2014. Activators Generated by Electron Transfer for atom Transfer Radical Polymerization of Styrene in The Presence of Mesoporous Slica Nanoparticles. *Materials Research Bulletin.*59: 241-248.

Koelmans H., 1971. Application of Semiconducting Thin Films. *Thin Solid Films*. 8: 19-33.

Kolar Z.I., den Hollander W., 2004. 2003:A centennial of Spinthariscope and Scintillation Counting. *Applied Radiation and Isotopes.* 61:261-266.

Köse S., 1993. Spray-Pyrolysis Metodu İle Elde Edilen $Cd_{1-x}Zn_xS$ Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Kose S., Ketenci E., Bilgin V., Atay F., Akyuz I., 2012. Some Physical Properties of In Doped Copper Oxide Films Producad by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Current Applied Physics.* 12: 890-895

Kriisa M., Kärber E., Krunks M., Mikli V., Unt T., Kukk M., Mere A., 2014. Growth and Properties of ZnO films on Polymeric Substrate by Spray Pyrolysis Method. *Thin Solid Films.* 555: 87-92.

Kumar N., Komarala V.K., Dutta V., 2014. In-situ Synthesis of Au–CdS Plasmonic Photocatalyst by Continuous Spray Pyrolysis and Its Visible Light Photocatalysis. *Chemical Engineering Journal.* 236: 66–74.

Laeri F., Schüth F., Simon U., Wark M., 2003. Host-*Guest-Systems Based On Nanoporous Crystals*. Wiley, Weinheim. 687 p.

Li S.S., 2006. *Semiconductor Physical Electronics*. Springer Science+Business Media, LLC, New York. 697 p.

Lide D.R., 1998. CRC *Handbook of Chemistry and Physics, 78 th Edition*. CRC Press. New York. 2512 p.

Lin Y-C., Chao Y-T., Yao P-C., 2014, Influence of Humidty on The Growth Characteristics and Properties of Chemical Bath-Deposited ZnS Thin Films. *Applied Surface Science.* 307: 724-730.

Liu N., Zhou W., Xu L., Tong L., Zhou J., Su W., Yu Y., Xu J. Ma Z., 2012. Enhanced Luminescence of Zn Se:Eu^{3+}/ZnS Core-Shell Quantum Dots. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 358: 2353-2356.

Mahalingam T., Kathalingam A., Velumani S., Lee S., Sun M.H., Deak K.Y., 2006. Electrochemical Synthesis and Characterization of Zinc Selenide Thin Films. *Journal of. Materials Science.* 41: 3553-3559.

Mahdi M.A., Al-Ani S.K.J., 2012. Optical Characterization of Chemical Bath Deposition $Cd_{1-x}Zn_xS$ Thin films. *Int. J. Nanoelectronics and Materials.* 5:11-24.

Mariappan R., Ragavendar M., Ponnuswamy V., 2011. Growth and Characterization of Chemical Bath Deposited $Cd_{1-x}Zn_xS$ Thin Films. *Journal of Alloys and Compounds*. 509: 7337–7343.

McCarty R., Carmichael B., Mahmoodi S.N., 2014. Dynamic Analysis of Tapping Atomic Force Microscopy Considerin Various Boundary Value Problems. *Sensor and Actuators A:Physical*. 216: 69-77.

Mehdi M., Mohagheghi B., Saremi M.S., 2010. The Electrical, Optical, Structural and Thermoelectrical Characterization of n- and p-Type Cobalt-Doped SnO_2 Transparent Semiconducting Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique. *Physica B: Condensed Matter.* 405: 4205-4210.

Méndez J.V.M., Rasgado M.T.A., Faria E.C., Johnson E.A.F.,Snook R.D., 2014. Numerical Study of The Hydrodynamic Drag Force in Atomic Force Microscopy Measurements Undertaken in Fluids. *Micron.* 66: 37-46.

Movla H., 2014. Optimization of the CIGS Based Thin Film Solar Cells: Numerical Simulation and Analysis. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics.* 125: 67-70.

Nag B.R., 1980. *Electron Transport In Compound Semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin Heildelberg, New York. 461 p.

Natsume Y., Sakata H., 2000. Zinc Oxide Films Prepared By Sol-Gel Spin-Coating. *Thin Solid Films*, 372: 30-36.

Neamen D.A., 2003. *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles*. McGraw-Hill, Boston. 746 p.

Novruzov V.D., Keskenler E.F., Tomakin M., Kahraman S., Gorur O., 2013. Effect of Ultraviolet Light on B-Doped CdS Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method Using Perfume Atomizer. *Applied Surface Science.* 280:318-324.

Oral M., 1979. *Güneş Pilleri*. Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir. 595 s.

Özkan Ş., 2007. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Elde Edilen CdS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.

Pandey R., Yuldashev S., Nguyen H.D., Jeon H.C., Kang T.W., 2012. Fabrication of Aluminium Doped Zinc Oxide (AZO) Transparent Conductive Oxide by Ultasonic Spray Pyrolysis. *Current Applied Pyhsics.* 12: S56-S58.

Paraguay D, F., Estrada L, W., Acosta N, D.R., Andrade, E., Yoshida, M.M., 1999. Growth, Structure and Optical Characterization of High Quality ZnO Thin Films Obtained By Spray Pyrolysis. *Thin Solid Films.* 350: 192-202.

Patil P.S., 1999. Versatility of Chemical Spray Pyrolysis Technique. *Materials Chemistry and Physics.* 59-185-198.

Polat M., 2012. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen Mn Katkılı CdS Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.

Rashidi A.M., Hayati M. Rezaei A., 2011. Prediction of The Relative Texture Coefficient of Nanocrystalline Nickel Coatings Using Artificial Neural Networks. *Solid State Sciences.* 13: 1589-1593.

Rmili A., Ouachtari F., Bouaoud A., Louardi A., Chtouki T., Elidrissi B., Erguig H., 2013. Structural, Optical and Electrical Properties of Ni-Doped CdS Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds.* 557: 53-59.

Shih S.J., Chien I.C., 2013. Preparation and Characterization of Nanostructured Silver Particles by One-Step Spray Pyrolysis. *Powder Technology.* 237: 436-441.

Shin C., Iftiquar S.M., Park J., Kim Y., Baek S., Jang J., 2013. Optimization of Intrinsic Hydrogenated Amorphous Silicon Deposited by Very High-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Using The Relationship Between Urbach Energy and Silane Depletion Fraction for Solar Cell Application. *Thin Solid Films.* 547: 256-262.

Smith W.F., 2009. *Malzeme bilimi ve Mühendisliği* (Çev. Kınıkoğlu N.G.). Literatür Yayıncılık, İstanbul. 855 s.

Sun Y., Thompson S.E., Nishida T., 2010. *Strain Effect in Semiconductors Theory and Device Applications*. Springer New York Dordrecht Heidelberg London. 353 s.

Sze S.M., 1981. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., USA. 868 p.

Thahab S.M., Alkhayat A.H.O., Saleh M.S., 2014. Influence of Substrate Type on the Structural, Optical and Electrical Properties of $Cd_xZn_{1-x}S$ MSM Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method. *Materials Science in Semiconductıor Processing.* 26: 49-54.

Turan E., 2007. Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen ZnS Filmlerinin Sandviç ve Düzlemsel Formlarda Elektriksel Özellikleri. Doktora Tezi. Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

Viverito T.R., Rilee E.W., Slack L.H., 1975. Oxide Film Deposition by an Improved Pyrolitic Decomposition Process. *Amercan Ceramic Society Bulletin.* 54: 217-218.

Warwick M.E.A., Binions R., 2014. Chemical Vapour Deposition of Thermochromic Vanadium Dioxide Thin Films for Energy Efficient Glazing. *Journal of Solid State Chemistry.* 214: 53-66.

Wilson J., Hawkes J.F.B., 2000. *Optoelektronik*, (Çev. İbrahim Okur). Değişim yayınları. Adapazarı. 518 s.

Xia W., Lin H., Wu H.N., Tang C.W., 2014. Te/Cu Bi-Layer: A Low-Resistance Back Contac Buffer for Thin Film CdS/CdTe Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 128:411-420.

Xie R., Li Y., Zhang X., Liu H., 2014. Synthesis, Structural, Optical Properties, and Band Gap Tuning of Fe:ZnSe Colloidal Nanocrystals. *Chemical Engineering Journal.* 249: 24-47.

Yıldız A., Genç Ö., 1993. *Enstrümental Analiz*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara. 480 s.

Yu D.Y., Cardona M., 2005. *Fundamentals of Semiconductor Physics and Materials Properties*. Springer Berlin Heidenberg, New York. 641 p.

Yu D.Y., Cardona M., 2010. *Fundamentals of Semiconductor Physics and Materials Properties*. Springer Berlin Heidenberg, New York. 775 p.

Zor M., 1982. Spray-Pyrolysis İle Elde Edilen $AgInS_2$ Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri. Doçentlik Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 66 s.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Türker Yapan

Doğum Yeri : Fatih

Doğum Tarihi : 20/05/1985

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Parsat Piston A.Ş – 2004/2006

İLETİŞİM

E-posta Adresi : turkeryapan@gmail.com