

**CdO YARIİLETKEN BİLEŞİĞİNİN
SPRAY PYROLYSİS YÖNTEMİ İLE
ELDE EDİLMESİ**

Tahsin DİNEK
Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı
Ağustos-2006

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tahsin DİNEK'in "CdO Yarıiletken Bileşiminin Spray Pyrolysis Yöntemi İle Elde Edilmesi" başlıklı Fizik Anbilim Dalındaki, Yüksek Lisans Lisans Tezi 31/07/2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı – Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard. Doç. Dr. METİN KUL
Üye	: Prof. Dr. MUHSİN ZOR
Üye	: Yard. Doç. Dr. SALİH KÖSE

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****CdO YARIİLETKEN BİLEŞİĞİNİN SPRAY PYROLYSIS YÖNTEMİ İLE
ELDE EDİLMESİ****Tahsin DİNEK****Anadolu Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Fizik Anabilim Dalı****Danışman: Yard. Doç.Dr. Metin KUL****2006, 78 sayfa**

Bu çalışmada II-VI grup ikili bileşiklerden olan CdO yarıiletken filmin elde edilme özellikleri incelenmiştir. CdO yarıiletken filmi spray-pyrolysis yöntemi ile 150°C, 200°C, 250°C ve 300°C taban sıcaklıklarında elde edilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden filmlerin polikristal oldukları ve kübik NaCl yapıda oluştukları belirlenmiştir. CdO yarıiletken filminin optik özelliklerinin incelenmesi ile direkt bant geçişine sahip olduğu ve elde edilme sıcaklığına göre 2,30eV–2,62eV arasında yasak enerji aralığına sahip olduğu saptanmıştır. Elde edilen bütün filmlerin n-tipi iletim özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: II-VI Grup Bileşik Yarıiletkenler, İletken Geçirgen Oksit, Spray Pyrolysis, Optik Absorpsiyon, X-ışını kırınımı.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****PRODUCTION OF COMPOUND CdO SEMICONDUCTOR FILMS BY
SPRAY PYROLYSIS METHOD****Tahsin DİNEK****Anadolu University
Graduate School Sciences
Physics Program****Supervisor: Yard. Doç. Dr. Metin KUL****2006, 78 pages**

In this work, CdO semiconducting material belonging to the II-VI group have been produced by means of spray pyrolysis method at 150°C, 200°C, 250°C and 300°C substrate temperatures. The x-ray diffraction of the films showed that they are polycrystalline and cubic NaCl in structure. The materials observed to have a direct band gap, which are varied between 2,30eV–2,62eV due to the substrate temperatures. All the films exhibited n-type conduction characteristics.

Keywords: II-VI Compound Semiconductors, Transparent Conducting Oxides, Spray Pyrolysis Method, Optical Absorption, X-Ray Diffraction.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesi süresince tecrübelerinden yararlandığım, emeğini, hoşgörüsünü ve bilimsel katkılarını gördüğüm saygıdeğer hocam Yard. Doç. Dr. Metin KUL'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Bilgilerinden ve desteklerinden yararlandığım, Anadolu Üniversitesi Katıhal Fiziği Ana Bilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Muhsin ZOR'a teşekkür ederim.

Çalışma sırasında bilgilerini benimle paylaşan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyelerinden, Öğretim Görevlisi Şenol Aybek'e ve araştırma görevlisi Evren TURAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Optik absorpsiyon spektrumlarının çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanlığına, X-ışını kırınım desenlerinin çekilmesine izin veren Mühendislik Fakültesi Seramik Araştırma Merkezine teşekkürü borç bilirim.

Yazım aşamasında benimle birlikte o heyecanı paylaşan başta kardeşim Özgür DİNEK'e, arkadaşım Niyazi AKBAL'a ve beni bugüne getiren, eğitim hayatım boyunca sonsuz destek veren anne ve babama, çalışmanın moral-motivasyon kaynağı olan eşim Hümeyra DİNEK'e ve dünyanın bilimle aydınlatılacağını savunan bütün bilim insanlarına binlerce kez teşekkür ederim...

Tahsin DİNEK

Ağustos 2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Yarıiletken II-VI Grup İkili Bileşikleri.....	2
1.3. CdO Bileşiğinin Özellikleri.....	7
1.4. Amaç.....	8
2. YARIİLETKENLER.....	9
2.1. Giriş.....	9
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı.....	11
2.3. Fermi-Dirac Dağılım Fonksiyonu.....	14
2.4. Taşıyıcı Yoğunluğu.....	15
2.4.1. İletim bandındaki elektron yoğunluğu.....	16
2.4.2. Valans bandındaki hol yoğunluğu.....	18
2.5. Yarıiletken Türleri.....	19
2.5.1. Has (Intrinsic) Yarıiletkenler.....	19
2.5.2. Katkılı (Impurity) Yarıiletkenler.....	21
2.6. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite.....	27
2.7. CdO Materyalinin İletkenlik Tipi.....	32

3. CdO YARIİLETKEN FİMLERİN ELDE EDİLMESİ.....	33
3.1. Giriş.....	33
3.2. Spray Pyrolysis Yöntemi.....	33
3.3. CdO Yarıiletken Filmlerin Elde Edilmesi.....	36
3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması.....	36
3.3.2. Püskürtme kabini.....	37
3.3.3. Isıtıcı, sıcaklık kontrolü ve seçilen sıcaklıklar.....	37
3.3.4. Püskürtme başlığı ve seçilen yükseklik.....	37
3.3.5. Püskürtme basıncı.....	39
3.3.6. Çözelti akış hızı.....	39
3.3.7. Deneyin yapılışı.....	39
3.4. Elde Edilen CdO filmlerinin kalınlıkları.....	41
4.CdO YARIİLETKEN FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM	
 DESENLERİ.....	43
4.1. Giriş.....	43
4.2. X-Işını Kırınımı.....	44
4.3. CdO Yarıiletken Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri.....	49
5. CdO YARIİLETKEN FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON	
 SPEKTRUMLARI.....	57
5.1. Giriş.....	57
5.2. Yarıiletkenlerde Absorpsiyon Olayı.....	58
5.2.1. Temel absorpsiyon.....	59
5.2.1.1. Direkt bant geçişi.....	60
5.2.1.2. İndirekt bant geçişi.....	63
5.3. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi.....	65
5.4. CdO Yarıiletken Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları.....	67
6. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	73
KAYNAKLAR	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı	4
1.2. Kübik (sphalerite) kristal yapı	4
1.3. Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı	5
1.4. Kaya tuzu (NaCl) yapı	6
2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak elmasın enerji-bant diyagramı (Mc Kelvey)	12
2.2. Bir yarıiletkenin (a) mutlak sıfırda (b) oda sıcaklığında elektron ve hollerin ısı hareketi (Mc Kelvey)	13
2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu	15
2.4. Has yarıiletkenlerde, $E_v=0$ kabul edilerek çizilen şematik enerji bant diyagramı ($m_e^* = m_n^*$) ve Fermi enerji seviyesi	21
2.5. As katkılanmış Ge kristali (Oral, 1979)	22
2.6. Oda sıcaklığında n-tipi yarıiletkenin bant yapısı	24
2.7. In atomu katkılanmış Ge kristali	25
2.8. Oda sıcaklığında p-tipi yarıiletkenin bant yapısı	26
2.9. a) n-tipi yarıiletkenlerde b) p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri.....	27
2.10 \vec{E} elektrik alanı varlığında elektron ve hollerin hareket yönleri (Omar,1975)	29
2.11. Katkılı yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişimi	31
3.1. Spray pyrolysis yönteminde püskürtülen çözelti damlalarının aerodinamiği (Siefert,1984)	34
3.2. Spray pyrolysis deney seti	36
3.3. Deneyde kullanılan spray başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi	38
4.1. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınıma uğratılması	45
4.2. $150\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin x-ışını kırınım deseni	53
4.3. $200\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin x-ışını kırınım deseni	54

4.4.	250±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin x-ışını kırınım deseni	55
4.5.	300±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin x-ışını kırınım deseni	56
5.1.	Yarıiletken bir materyal için temel absorpsiyon spektrumu	60
5.2.	Bir yarıiletkende direkt bant geçişi	61
5.3.	Bir yarıiletkende indirekt bant geçişi	63
5.4.	Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi	66
5.5.	CdO yarıiletken Filmlerinin taban sıcaklığına göre yasak enerji aralığının değişimi	68
5.6.	150±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin oda sıcaklığında a) temel absorpsiyon spektrumu b) $(\alpha h\nu)^2 \approx hv$ değişimi	69
5.7.	200±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin oda sıcaklığında a) temel absorpsiyon spektrumu b) $(\alpha h\nu)^2 \approx hv$ değişimi	70
5.8.	250±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin oda sıcaklığında a) temel absorpsiyon spektrumu b) $(\alpha h\nu)^2 \approx hv$ değişimi	71
5.9.	300±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin oda sıcaklığında a) temel absorpsiyon spektrumu b) $(\alpha h\nu)^2 \approx hv$ değişimi	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300K).....	3
2.1. Bazı yarıiletken bileşiklerin yasak enerji aralıkları	13
2.2. T=300K sıcaklığında çeşitli has yarıiletkenler için elektron ve hol Mobiliteleri.....	28
3.1. CdO filmlerinin elde edilme koşulları	41
3.2. CdO filmlerinin kalınlıkları ve yoğunlukları	42
4.1. 150±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filminin kristal özellikleri, tercihli yönelme katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri.....	51
4.2. 200±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filminin kristal özellikleri, tercihli yönelme katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri.....	51
4.3. 250±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filminin kristal özellikleri, tercihli yönelme katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri.....	52
4.4. 150±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filminin kristal özellikleri, tercihli yönelme katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri.....	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- a : Kristalografik örgü parametresi
 c : Işık hızı
 d : Kristal düzlemleri arası uzaklık
 E_a : Akseptör enerji seviyesi
 E_c : İletim bandının minimum enerji seviyesi
 E_F : Fermi enerji seviyesi
 E_{fi} : Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi
 E_g : Yasak enerji aralığı
 E_H : Hidrojen atomu iyonlaşma enerjisi
 E_v : Valans bandının minimum enerji seviyesi
 E_a : Katkılı yarıiletkenlerde akseptör enerji seviyesi
 E_d : Katkılı yarıiletkenlerde donör enerji seviyesi
 $f_c(E)$: Elektronlar için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
 $f_h(E)$: Holler için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
 $g_e(E)$: İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu
 $g_v(E)$: Valans bandındaki hol durum yoğunluğu
 h : Planck sabiti ($\hbar=h/2\pi$)
 I : Işın şiddeti
 I_0 : Materyale gelen ışının şiddeti
 \vec{j} : Akım yoğunluğu
 \vec{J}_e : Elektron akım yoğunluğu
 \vec{J}_h : Hole akım yoğunluğu
 k : Boltzman sabiti
 \vec{k} : Dalga vektörü
 \vec{k}_e : Elektronların dalga vektörü
 \vec{k}_h : Hollerin dalga vektörü
 m_e : Elektron kütlesi
 m_h : Holün kütlesi
 m_e^* : Elektronun etkin kütlesi

- m_h^* : Holün etkin kütlesi
 n_0 : Kırılma indisi
 n : İletim bandındaki elektron yoğunluğu
 N_A : Katkılı yarıiletkenlerde akseptör yoğunluğu
 N_C : İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu
 N_D : Katkılı yarıiletkenlerde donör yoğunluğu
 n_i : Has yarıiletkenlerde serbest taşıyıcı yoğunluğu
 N_V : Valans bandındaki durum yoğunluğu
 p : Valans bandındaki hol yoğunluğu
 S : Cam tabanın yüzey alanı
 T : Sıcaklık
 t : Film kalınlığı
 v_e : Elektronun sürüklenme hızı
 v_h : Holün sürüklenme hızı
 ϵ_r : Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti
 μ_e : Elektron mobilitesi
 μ_h : Hole mobilitesi
 τ_e : Elektronun ortalama çarpışma süresi
 τ_h : Hol'ün ortalama çarpışma süresi
 σ : Elektriksel iletkenlik
 σ_i : Has yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik
 σ_k : Katkılı yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik
 ρ : Film yoğunluğu
 α : Absorpsiyon katsayısı
 λ : Fotonun dalga boyu
 θ : Bragg açısı
 ν : Işığın frekansı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. GİRİŞ

Günlük hayatımızda bilgisayarlardan cep telefonlarına kadar sıkça kullandığımız cihazların yapımında yarıiletkenler önemli bir yere sahiptir. Günümüz elektronik ürünlerinde kullanılan transistörler, doğrultucu diyotlar, yarıiletken güneş pilleri, termistörler, detektörler, sensörler gibi birçok cihaz yarıiletken maddelerden yapılır.

Bugünkü teknolojik araştırmalarda önemli yer tutan yarıiletken filmler 19. yüzyıldan beri çeşitli yöntemlerle elde edilmiştir. İlk filmler 1838' de elektroliz yöntemiyle elde edilmiştir. 1857'de Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma yöntemi ile ilk metal filmi elde etmiştir. Bundan sonra 1887'de Nahrwold joule ısıtması yöntemi ile vakum ortamı kullanarak platin ince filmini elde etmiştir ve bir sonraki yıl, Kundt aynı yöntemi kullanarak metal filmler elde etmiştir (Zor, 1982).

Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle, özellikle vakum cihazları geliştirildikten sonra, modern cihazlar kullanılarak çeşitli yöntemlerle yarıiletken filmler üretilmektedir. Üretilen bu filmler; katıların yapıları, fiziksel özellikleri ve bunlar arasındaki ilişkinin araştırılmasında kullanılmaktadırlar. Yapılan bu araştırmalar elektronik cihazların gelişmesinin temelini oluşturmaktadır.

Günümüz teknolojisindeki hızlı gelişmeler sonucu enerji problemi ortaya çıkmaya başlamıştır. Bu nedenle yapılan çalışmalar yeni enerji kaynakları bulmaya yönelmiştir. Değişik enerji kaynakları araştırılırken çevre faktörü göz önüne alındığında, sürekli bir enerji kaynağı olan güneş enerjisinden faydalanma gündeme gelmiştir ve böylece güneş pili üzerinde yapılan çalışmalar artmıştır (Köse,1993).

Güneş pilleri fotovoltaik ilkeye dayalı olarak çalışırlar, yani üzerlerine ışık düştüğü zaman uçlarında potansiyel fark oluşur. Güneş enerjisi bu pillerde %5 ile %20 arasında bir verimle elektrik enerjisine çevrilir. Yarıiletken özellik gösteren birçok materyal güneş pili yapmak için elverişlidir. Genellikle güneş pillerinde Si, Ge ve GaAs gibi tek kristaller ile CdSe, CdTe, Cu₂S, InP, CdS, GaP, AgInS₂, CuInSe₂, CuInS₂ gibi yarıiletken filmler yaygın olarak kullanılırlar.

Yarıiletken filmler üç farklı yöntemle elde edilir.

1) Tek katlı epitaksiyel (homoepitaxial) : tek kristal film, aynı materyalden taban üzerine tek kristal olarak büyütülür.

2) Çok katlı epitaksiyel (heteroepitaxial) : tek kristal film, farklı tek kristal taban üzerine büyütülür.

3) Polikristal filmler: yaygın olarak amorf (cam, mika v.b) tabanlarda büyütülür.

İlk iki yöntemle elde edilen filmlerin maliyeti çok yüksektir. Polikristal filmler daha düşük maliyetli yöntemlerle elde edilebilirler. Polikristal filmler elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken fotodedektörler, ince film transistörler gibi birçok uygulama alanına sahiptirler. Bu nedenle yapılan çalışmalarda polikristal filmler üzerine yoğunlaşmıştır (Peker, 1999). Yapılan çalışmalarda kalınlığı $1\mu\text{m}$ ' den küçük filmler ince film (thin film) ve kalınlığı $1\mu\text{m}$ ' den büyük filmler kalın film (thick film) olarak adlandırılmıştır.

1.2. Yarıiletken II-VI Grup İkili Bileşikleri

Kimyasal formülü AB olan bir yarıiletken bileşikte A iki valanslı, B altı valanslı ise bu bileşiğe II-VI bileşiği denir. Periyodik cetvelin II. Grup elementleri olan Cd, Zn, Hg, VI. Grup elementleri olan O, S, Te ve Se ile 12 adet ikili bileşik oluştururlar. Ayrıca bu bileşikler ile üçlü, dördü hatta beşli bileşiklerde oluşturulmaktadır. Bu bileşiklerde bağlanma iyonik ve kovalent olabilir. Bu grubun en önemli bileşikler CdZnS, CdTe, CdSe, CdS, ZnS bileşikleridir (Omar, 1975 ve Durlu,1992). Bu gruba ait materyaller iki önemli sebepten dolayı ilgi çekmektedir. Birincisi gelişmiş optoelektronik aletlerin yapımında bu gruba özgü özellikler, ikincisi ise elde edilmelerinde kullanılan hızlı ve gelişmiş tekniklerdir.

II-VI bileşikler; spray pyrolysis (SP), relative sputtering (RS), ion-beam sputtering (IBS), kimyasal buhar depolama (CVD), vakumda buharlaştırma, direct current reactive magnetron sputtering (DCRMS), molecular beam epitaxy (MBE) gibi yöntemlerle elde edilebilirler.

II-VI grup bileşiklere örnek olarak CdSe yarıiletken filmi son yıllarda güneş pilleri, ince film transistörleri, light-emitting diyotlar, elektrolüminesans

cihazlar gibi potansiyel uygulamalarda kullanılmaktadır (Baban ve ark, 2000). CdTe bileşiği güneş pillerinde, fotoiletken materyallerde, elektrolüminesans cihazlarda sıklıkla kullanılmaktadır. CdO bileşiği güneş pillerinde, transparan elektrotlarda, optoelektronik devrelerde, gaz sensörlerde sıkça kullanılmaktadır (Ma, Ye ve Wang, 2003; Jayakrishan, 2003; Zhao ve Morel, 2002). Ayrıca son yıllarda bu bileşikler ile heteroeklem güneş pilleri yapılarak istenilen verim artırılmaktadır. Bunların en bilinenleri CdO/ZnO, CdO/CdTe 'dir (Ferro ve Rodriguez, 2001).

II-VI yarıiletken bileşiklerinin yasak enerji aralıkları 1,4- 4 eV arasında oldukça geniş bir aralıktır. Bundan dolayı teknolojiye ve bilimsel çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Edamura ve Muto, 1993). II-VI bileşiklerinin iletkenlik türleri ve yasak enerji aralıkları Çizelge 1.1.' de gösterilmiştir.

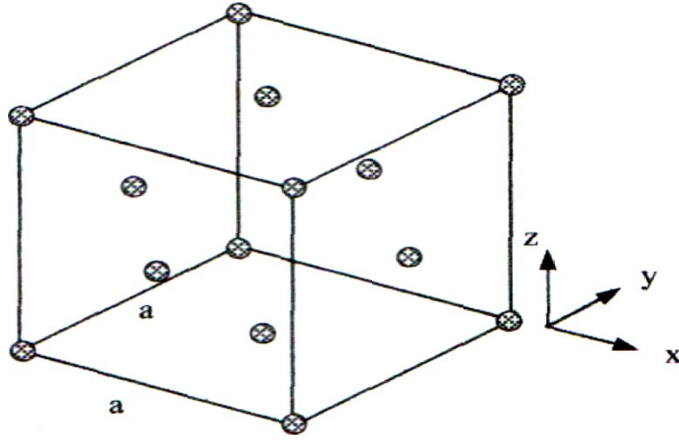
Çizelge 1.1. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T =300K)

Materyal	İletkenlik Tipi	Eg (eV)
CdO	n	2,44
CdS	n	2,42
CdSe	n	1,74
ZnS	n	3,66
ZnO	n	3,2
ZnSe	n	2,66
ZnTe	p	2,25
ZnCdS	n	2,8

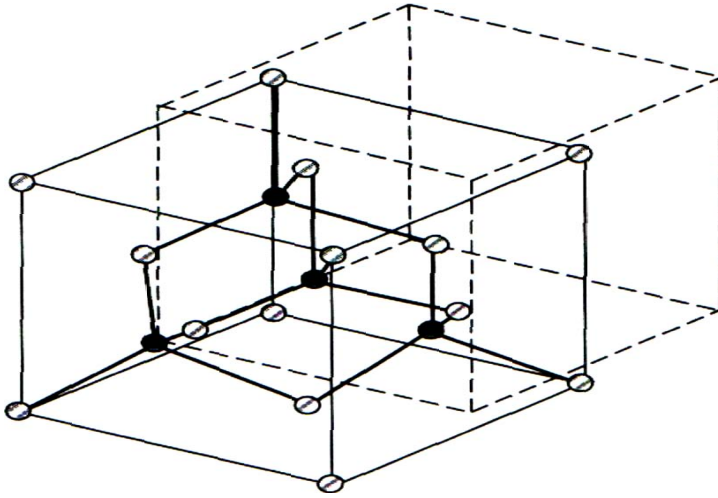
II-VI grup yarıiletken bileşikler kübik (sphalerite), hekzagonal (wurtzite) ya da kaya tuzu (soyum klorür) yapıda kristallenmektedir (Nag 1980).

Kübik (sphalerite) yapıda ikili bileşiği oluşturan atomlardan biri, diğer türün dört atomu tarafından eşit uzaklıkta olacak şekilde çevrilmiştir ve bu dört atom tetrahedronun tepesini oluşturmaktadır. Komşu atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki yüzey merkezli kübik yapıdan oluşmuştur. Her kübik örgü aynı tür atomlar tarafından meydana getirilmiştir. İki kübik örgü birbirine paralel yönelmiş ve bir kübün köşesi, diğer kübün gövde merkezinden geçen köşegenin üzerinde ve

köşegen uzunluğunun dörtte biri uzaklıkta yerleşmiştir. Şekil 1.1.'de yüzey merkezli kübik yapı, Şekil 1.2.'de ise kübik (sphalerite) yapı gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı (Nag 1980)

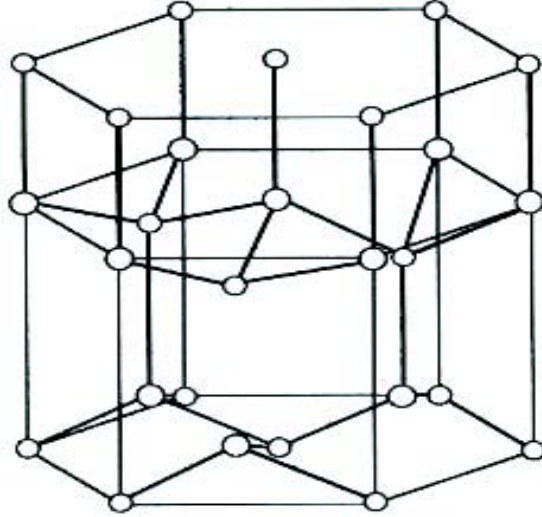


Şekil 1.2. Kübik (sphalerite) kristal yapı (Nag 1980)

Kübik kristal yapı, fcc örgü simetrisine sahiptir. Örgü sabiti kübik örgünün kenar uzunluğu olan (a) kadardır. Kristalin birim hücre başına düşen atom sayısı $8/a^3$ dür.

Hekzagonal (wurtzite) yapıdaki atomların yerleşim düzeni ise kübik (sphalerite) yapıya benzemektedir. Bu yapıda bir atom, diğer türün dört atomu

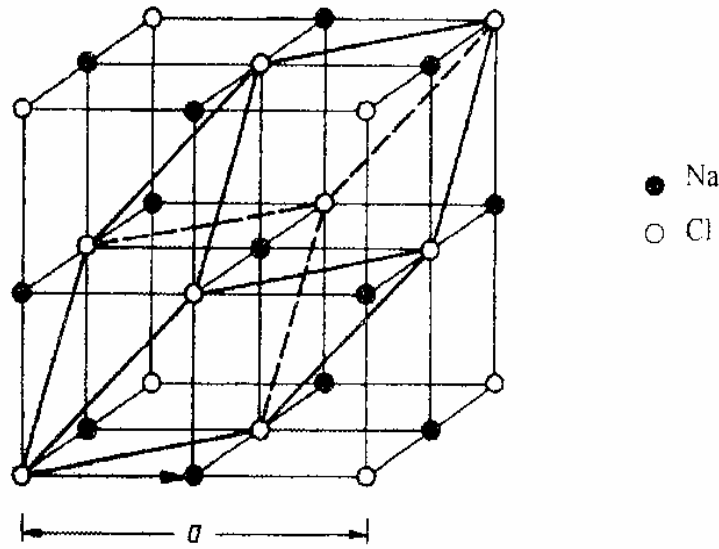
tarafından tetrahedral olarak çevrilmiştir. Fakat tetrahedronlar öyle yönelmiştir ki, atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı-paketlenmiş hegzagonal örgüden oluşmuştur. Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı Şekil 1.3.' te gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı

Kübik ve hegzagonal kristal yapıları birbirine oldukça benzemektedirler. Hem kübik hem de hegzagonal yapıda atomlar, tetrahedral örgü simetrisine göre dizilmişlerdir. Bu iki yapıda da bir atomun en yakın komşusu olarak diğer cinsten dört tane atom, en yakın ikinci komşu olarak aynı cins atomdan on iki tane vardır. Bu yapıların enerji bant yapıları da benzer özellik göstermesine rağmen piezoelektrik ve pyroelektrik özellikleri bakımından birbirinden farklıdır (Nag, 1980).

Kaya tuzu (NaCl) yapı ise, iki tane iç içe geçmiş paralel yüzey merkezli örgü olarak tanımlanabilir. Bu örgülerden birinin köşesi bir köşegen uzunluğunun yarısı kadar mesafede, diğerinin cisim köşegeni üzerinde yer almıştır. Kaya tuzu kristal yapısının uzay örgüsü yüzey merkezli kübik örgü olup, örgü sabiti a kadardır. Bu yapıda baz ise, kübün cisim köşegeninin yarısı kadar mesafede olan karşıt yüklü iyonlardan oluşur. Baz vektörü $(a/2, a/2, a/2)$ ' dir. Kaya tuzu (NaCl) yapı Şekil 1.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Kaya tuzu (NaCl) yapı

Kaya tuzu yapı ile kübik (sphalerite) yapı birbiriyle karşılaştırıldığında, ilkel öteleme vektörleri, bir birim hücredeki atomların sayısı, ters örgü gibi özellikler aynı olmasına rağmen, baz vektörlerinin uzunlukları farkından dolayı iki önemli fark göze çarpmaktadır. Birincisi, kaya tuzu yapısında bir atom, altı atom tarafından çevrelenmiştir ve sonraki en yakın komşuları on iki tanedir. Sphalerite yapılar için bu sayılar dört ve on ikidir. İkincisi, kaya tuzu yapısında \bar{F} 'deki bir atomu F 'ye getirmek anlamında kullanılan inversiyon simetrisi vardır. Sphalerite yapıda inversiyon simetrisi yoktur (Kittel, 1996; Nag, 1980).

II-VI grup bileşiklerinden olan CdTe, ZnS, ZnTe gibi bileşikler kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler. Bu materyallerin kristal yapılarının kübik olması nedeniyle elektron mobilitelerinin izotropik olduğu gözlenmiştir (Nag, 1980).

II-VI grup bileşiklerinden olan CdS, CdSe, ZnO gibi bileşikler hegzagonal (wurtzite) kristal yapısına sahiptirler. Bu materyallerin etkin kütleleri ve elektron mobiliteleri asimetric atomik potansiyel dağılımı nedeniyle anizotropik özellik gösterir. Bu da kübik yapıya sahip materyaller ile aralarındaki belirgin bir farklılıktır (Nag, 1980).

Kaya tuzu yapısına sahip yarıiletken bileşikler PbS, PbTe ve PbSe'dir (Nag, 1980). II-VI bileşiklerinden olan kadmiyum oksit (CdO), kaya tuzu

yapısında kristallenmektedir (Ma, Ye ve Wang, 2003; Madelung, 1996). Bu materyallerin bant yapıları, kübik (sphalerite) ve hekzagonal (wurtzite) yapılarına benzemektedir. Ancak baz vektörlerinin uzunlukları farkından dolayı, önemli farklılıklar da vardır. Bu farklılardan en önemlisi valans bandının maksimum yeri ve bununla ilişkili sabit enerji yüzeylerinin şeklidir (Nag, 1980).

1.3. CdO Bileşiğinin Özellikleri

Modern fotovoltaik ve optoelektronik cihazlarda umut verici özellikler gösteren ZnO, CdO, SnO₂ ve In₂O₃ yarıiletken filmleri geçirgen iletken oksitlerdir (Ferro ve ark, 2000). Geçirgen iletken oksitler (Transparent Conducting Oxides-TCO) yarıiletken optoelektronik cihaz teknolojisinde, mimari pencerelerde, ince film fotovoltaiklerinde, düz pano göstergelerde, akıllı pencerelerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Lokhande ve Uplane, 2001; Li ve ark, 2001).

Optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı geçirgen iletken oksit yarıiletken filmler yoğun bir şekilde çalışılmakta, elektronik ve fotovoltaik devrelerde oldukça ilgi çekmektedir. Kadmiyum oksit (CdO) yarıiletken bileşiği periyodik tablonun II. Grup elementlerinden olan Cd ile VI. Grup elementlerinden olan O' den oluşan II-VI grup bileşiğidir.

CdO yarıiletken filmi n-tipi yarıiletken olup kristal yapısı NaCl (FCC) yapısına benzemektedir. Ayrıca 2,2–2,8 eV direkt geçişli yasak enerji aralığına sahiptir (Ma, Ye ve Wang, 2003). Diğer TCO'lar ile karşılaştırıldığında CdO' nun yasak enerji aralığı daha dardır ve diğer TCO'lardan beş ile on kat daha fazla yüksek elektron mobilitesine sahiptir (Li ve ark, 2001). CdO yarıiletken bileşiği yüksek iletkenliğe ve görünür bölgede yüksek optiksel geçirgenliğe sahiptir. Mobilitesi 64cm²/Vs, özdirenci 4,87x10⁻⁴ ohm-cm dir (Ma, Ye ve Wang, 2003).

CdO yarıiletken filmi; relative sputtering (RS), ion-beam sputtering (IBS), radio frequency sputtering (RFS), activated reactive evaporation (ARE), spray pyrolysis (SP) gibi yöntemlerle elde edilmektedir (Zhao ve Morel, 2002).

Son yıllarda CdO yarıiletken bileşiği, güneş pillerinde, transparan elektrotlarda, fototransistörlerde, fotodiyotlarda, gaz sensörlerde, fotovoltaik ve optoelektronik devrelerde, sıvı kristal göstergelerde, IR dedektörlerde, yansıma

yapmayan kaplamalarda kullanılmaktadır (Jayakrishan ve Hodes, 2003; Zhao ve Morel, 2002; Lokhande ve Uplane, 2001; Ashrafi ve Kumana, 2002; Ferro ve Rodriguez, 2001).

Son yıllarda yarıiletken filmlerden heteroeklem güneş pilleri yapılmaktadır. Bunlar arasında en dikkat çekicileri CdO/CdTe, CdO/ZnO, CdO/CuInSe₂ dir. CdO filmi bu pillerde çok sık kullanılan bir yarıiletken bileşiktir (Ferro ve Rodriguez, 2001; Reddy ve Sravani, 1998). CdO yarıiletken filmler, CdS/CdTe heteroeklem güneş pillerinde pencere olarak CdS'ün yerine kullanılmıştır. Bu piller, polikristal yarıiletken güneş pili teknolojisinde en yüksek verimliliği sağlamıştır (Ferro ve Rodriguez, 1999). II-VI grup bileşiklerinden CdO yarıiletken filmi optoelektronik devrelerde yasak enerji aralığı 3,3eV ve eksiton enerjisi 60meV olan ZnO bileşiğiyle heteroeklem yapılmaktadır. Böyle devrelerde istenilen verim daha da artırılmış olur (Ma, Ye ve Wang, 2003).

1.4. Amaç

Bu çalışmadaki amacımız, pratik ve ekonomik bir yöntem olan püskürtme (spray pyrolysis) yöntemini kullanarak II-VI bileşiklerinden olan CdO yarıiletken filmlerini 150±5°C, 200±5°C, 250±5°C, 300±5°C taban sıcaklıklarında elde etmektir. Elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinden kristal yapılarını ve oda sıcaklığındaki optik absorpsiyon spektrumlarından yasak enerji aralıklarını belirlemektedir.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Yarıiletkenlerin tarihi Edmond Becquerel ve Faraday'a kadar uzanır. 1839'da Edmond Becquerel aynı elektrolit içine batırılmış iki elektrotdan biri üzerine ışık düşürüldüğü zaman bunlar arasında potansiyel farkının meydana geldiğini gözlemiştir. 1883 yıllarında Faraday, gümüş sülfatın direncinin sıcaklık ile değişim katsayısının negatif olduğunu keşfetmiştir. 1923'de Schottky kuru redresörlerin teorisini yayınlamış ve bu yarıiletkenlerin teorik incelenmesinde ilk adım olmuştur. 1958'de Shockley yüzey temaslı transistorü bulmuştur.

Katılar elektriksel ve optik özelliklerine göre; iletkenler yalıtkanlar ve yarıiletkenler olmak üzere üç grupta toplanır. Bu grupların enerji-bant yapıları arasında temel farklılıklar vardır. Valans bandı tamamen dolu ve iletimbandı tamamen boş ise böyle katılara “yalıtkanlar” adı verilir. Yalıtkanlarda yasak enerji aralığı geniştir ve oda sıcaklığında elektronların valans bandından iletim bandına geçmeleri olanaksızdır. Bu nedenle yalıtkan materyaller elektriği iletmezler. Valans ve iletim bantları üst üste binen yani yasak enerji aralığı olmayan katılara “iletkenler” denir. İletken materyaller elektriği iyi iletirler. Yarıiletkenlerin ise yasak enerji aralığı öyle bir değere sahiptir ki, ısı uyarılma ile erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda bile elektriksel özellik gösterirler. Bu nedenle yarıiletkenlerde oda sıcaklığında elektronlar valans bandından iletim bandına geçebilirler ve iletim sağlayabilirler.

Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça valans bandındaki elektronlar iletim bandına ısı olarak uyarılacaklardır. Sonuçta, iletim bandındaki elektronlar ile valans bandındaki elektronlar tarafından geride bırakılan yüklü boşluklar iletkenliğe katkıda bulunacaklardır.

Yarıiletkenlerin en belirgin özelliği, sıcaklık ve yabancı madde yoğunluğu arttıkça elektriksel öz direncinin azalmasıdır. Bu özellik, iletkenlerdeki durumun tamamen tersidir. Yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça artmasına rağmen, iletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalmaktadır. Bu durum yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran en önemli özelliktir. Ayrıca yarıiletkenler, mutlak sıfır sıcaklığında

($T=0K$ 'de) iyi bir yalıtkandırlar. Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin, yalıtkanların ve iletkenlerin özdirençleri sırasıyla 10^{-2} - 10^9 , 10^{14} - 10^{22} ve 10^{-6} (ohm-cm) mertebesindedir.

Bir katının yarıiletken sınıfına girebilmesi için elektriksel özdirencinin verilen değerlerde olması yeterli değildir. Ayrıca yarıiletkenlerin yasak enerji aralıkları da dikkate alınmalıdır. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıkları öyle bir değere sahiptir ki, ısı uyarılmayla erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik gösterirler. En önemli yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının, $E_g \approx 2eV$ mertebesi civarında veya bu mertebeden küçük olduğu söylenir (Omar,1975).

Katıların optik özellikleri enerji-bant yapılarıyla yakından ilişkilidir. Görünür ışık fotonları 1,7-3eV arasında enerjilere sahiptir. Bir metaldeki bir serbest elektron, bu miktarda bir enerjiyi valans bandından ayrılmadan kolayca soğurabileceğinden, metaller saydam değildir. Diğer taraftan, bir yalıtkandaki bir valans elektronunun bir fotonu soğurması için, eğer elektron yasak enerji aralığını aşır iletim bandına geçecekse, foton enerjisinin 3eV'den çok olması gerekir. Bundan dolayı yalıtkanlar görünür ışık fotonlarını soğuramazlar ve saydamdırlar. Yalıtkanların saydam görünmemelerinin sebebi düzensiz yapılarından dolayı fotonları saçmalarından ileri gelmektedir. Yarıiletkenlerde ise yasak enerji aralığı, görülen ışığın foton enerjisiyle hemen hemen aynı olduğundan, bunlar genellikle görülen ışığı geçirmezler ve saydam değildirler. Fakat daha düşük frekanslardaki kızıl ötesi ışığa saydamdırlar. Bundan yararlanılarak yarıiletken germanyumdan kızıl ötesi mercekle yapılabilir (Beiser, 1997).

Günümüzde en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletkenler periyodik tablonun IV. Grubunda bulunan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) elementleridir. Bu elementlerin son yörüngelerinde dört valans elektronu bulunmaktadır. Her ikisinde elmas kübik yapıya sahiptir. Oda sıcaklığında yasak enerji aralıkları silisyum için 1,1eV ve germanyum için 0,7eV'dur. Yine bu gruptaki karbon elmas yapıda iken yalıtkan; kalay, gri kalay yapısında iken yarıiletkendir.

Yarıiletkenlerin diğer önemli sınıfını da III-V grup ikili bileşikler oluşturur. Bu gruba InSb, InAs, GaAs örnek olarak verilebilir. Böyle bileşikler

kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler. Bu bileşiklerde kovalent bağlanma baskındır.

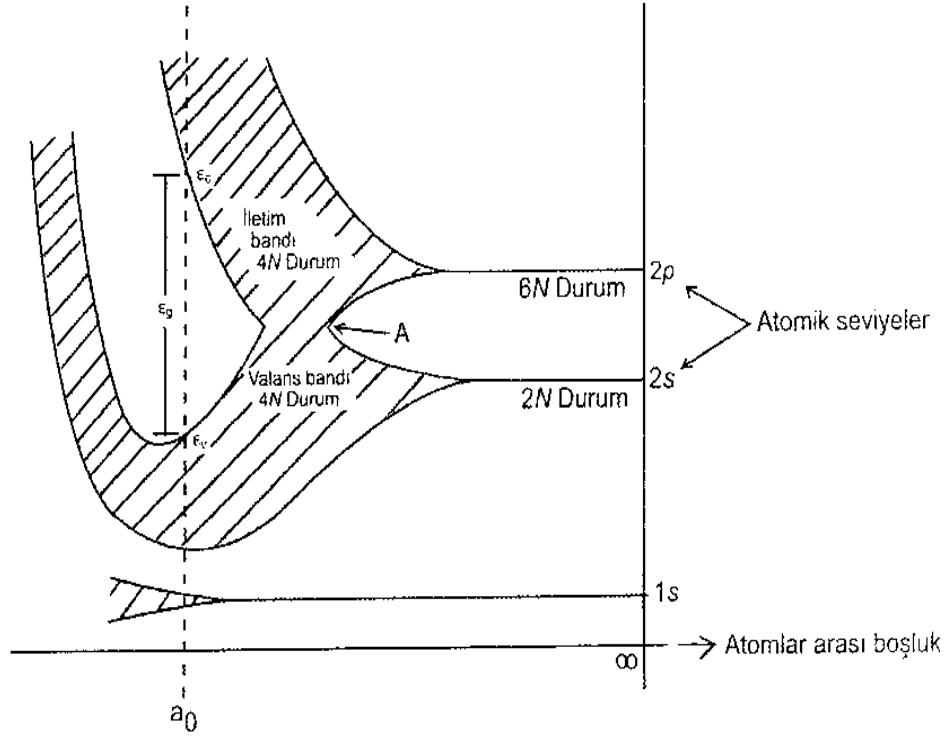
2.2. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı

Yarıiletkenler dahil herhangi bir katı maddenin özellikleri katıyı teşkil eden atomların yapısına ve bunların gruplaşma tarzına bağlıdır. İzole bir atomda yani gazlarda olduğu gibi diğer atomlardan uzak bir atomda, elektronlar belli bir enerji seviyesini işgal ederler. Elektronlar bu enerji seviyelerinde Pauli dışarlama ilkesine göre dizilirler. Örneğin karbon (C) atomunun elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. En dış yörüngede ($n=2$), s seviyesinde 2 tane, p seviyesinde 2 tane olmak üzere, toplam 4 tane valans elektronu bulunmaktadır.

Bir kristalin atomları kristal içinde düzenli diziler halinde yer almışlardır ve bunlar arasında bu beraberliği sağlayan büyük kuvvetler mevcuttur. Serbest haldeki atomlar kristal yapıyı oluşturmak üzere birbirine yaklaştırıldığında, elektron dalga fonksiyonları en dış yörüngelerden başlayarak üst üste biner ve elektronlar aynı anda iki atoma birden ait olur. Böyle bir durum Pauli dışarlama ilkesine aykırı olduğundan, elektronlardan birinin kuantum şartlarının farklı olması gerekir. Böylece, başlangıçta bağımsız olan atomların elektron enerji seviyeleri, atomların birbirlerine yaklaştırılmasından sonra yarılmalara uğrarlar. Enerji seviyelerindeki bu yarılmalara “enerji bantları” denir. Yarılan enerji seviyeleri arasındaki fark 10^{-19} eV civarındadır. Bu nedenle yarılmış olan seviyelerin tanımlandığı enerji aralığı sürekli bir yapı olarak kabul edilir. Bu yapıya da “enerji bandı” denir. Elektron durumlarının enerji dağılımı atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Bu durum Şekil 2.1.’de karbon (C) atomu için gösterilmiştir.

Elektronların dalga fonksiyonlarının kuvvetli etkileşmeleri sonucunda dış yörüngelere ait enerji bantları iç yörüngelerdeki enerji bantlarından daha geniş olur. Çünkü iç yörüngelerdeki elektronlar komşu atomlardan daha az etkilenmekte, böylece bu elektronların çekirdeğe bağlanma enerjileri daha büyük olmaktadır. Yarılmadan sonra dış bantlar üst üste binebilir. Genellikle dış bantlarda kuantum durumları ya boş ya da kısmen doludur. Bantlar oluşuktan sonra bantlar arasında elektron geçişleri, Pauli dışarlama ilkesine göre başlar ve

istatistiksel denge kuruluncaya kadar devam eder. Böylece alt bantlar üst banttaki elektronlarla doldurulur.

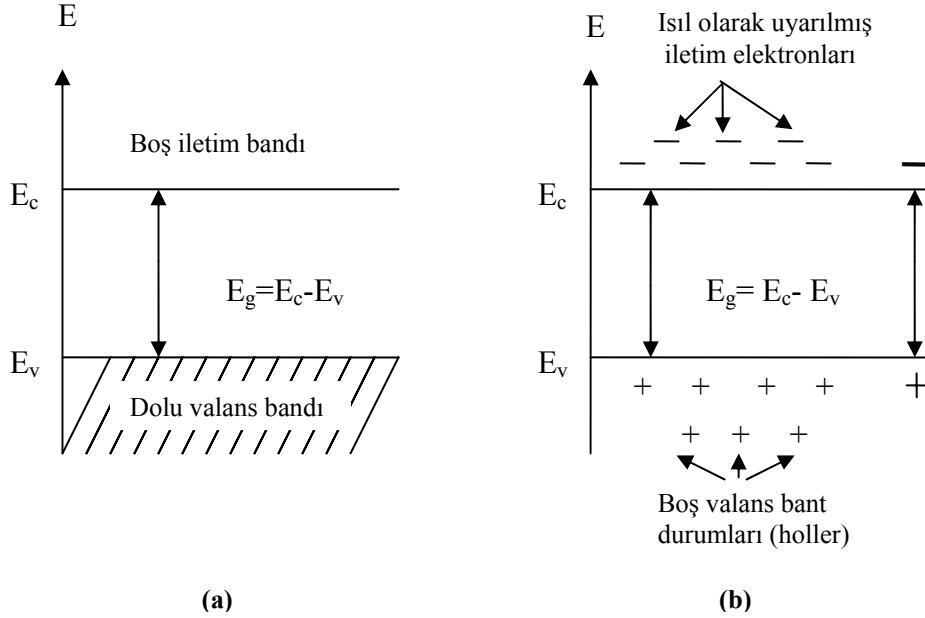


Şekil 2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak elmasın enerji-bant diyagramı
(McKelvey, 1966)

Bir katıda oluşan enerji bantlarının arasındaki enerji düzeylerinde elektron bulunamaz. Buna göre elektronların hem bulunacağı, hem de bulunamayacağı enerji bölgeleri vardır. Elektronların bulunmadığı bantlara “yasak enerji bantları” denir. Şekil 2.2.’de bir yarıiletkenin mutlak sıfırdaki ve oda sıcaklığındaki bant yapısı gösterilmiştir. Burada elektronların tamamen doldurduğu banda “valans bandı”, valans bandın üzerindeki, yasak enerji aralığı ile ayrılmış banda ise “iletim bandı” denir.

Yarıiletkenlerde mutlak sıfır sıcaklığında ($T=0K$) yarıiletkenin bütün elektronları valans bandında olduğu için elektriksel iletim gözlenmez. Bu sıcaklıkta yarıiletken mükemmel bir yalıtkan gibi davranır (Şekil 2.2.a.). Sıcaklık $T=0K$ ’den itibaren yükseltirse elektronlar termal enerjiyle yasak enerji aralığını geçerek, iletim bandına geçerler. Böylece iletim bandında elektronlar ve valans bandında ise holler, bir elektrik alan uygulandığında elektriksel iletme katkıda

bulunurlar (Şekil 2.2.b.). Bu durum yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklıkla artması özelliğini açıklar.



Şekil 2.2. Bir yarıiletkenin (a) mutlak sıfırda ($T=0$ K) ve (b) oda sıcaklığında ($T=300$ K) elektronların ve hollerin ısıl hareketi (McKelvey)

Kristal katıların bant yapısı, kristal içinde bulunan bir serbest elektronun veya bir serbest holün davranışı hakkında bilgi vermektedir. Böylece bir katının bant yapısının bilinmesiyle, o katının elektrik ve optik özellikleri hakkında daha fazla bilgi elde edilebilir (Sze, 1981).

Çizelge 2.1.'de bazı yarıiletken bileşiklerin yasak enerji aralığı verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı yarıiletken bileşiklerin yasak enerji aralıkları

Materyal	Kimyasal Sembolü	Yasak enerji aralığı (eV)
Silisyum	Si	1,1
Germanyum	Ge	0,7
Galyum Arsenik	GaAs	1,34
İndiyum Antimon	InSb	0,18
Kadmiyum Sülfür	CdS	2,45
Çinko Oksit	ZnO	3,3

Genellikle yarıiletken materyaller için yasak enerji aralığı büyük olan yarıiletkenler tercih edilir. Bu tür yarıiletkenlerde sıcaklık ile iletim bandına geçen elektronların sayısı az olduğundan, yarıiletken aygıtın karakteristiklerinde ciddi bir değişiklik olmaz. Bunun içindir ki silisyum kristaller, hazırlaması daha kolay ve maliyeti ucuz olan germanyum kristallerine tercih edilirler (Oral, 1979).

2.3. Fermi-Dirac Dağılım Fonksiyonu

Yarıiletkenlerde serbest taşıyıcıların yani elektron ve hollerin yoğunluğu sıcaklığa bağlıdır. Serbest taşıyıcıların yoğunluğunu belirlemek için basit istatistiksel sonuçlardan yararlanılır. Bir katı içinde, sistem T sıcaklığında olduğunda elektronun E enerji seviyesini işgal etme olasılığı Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu $f(E)$,

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{kT}} + 1} \quad (2-1)$$

ile verilir. Burada E_F Fermi enerji seviyesi, k Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. $f(E)$ fonksiyonun E enerjisine göre değişimi Şekil 2.3.'te görülmektedir. Bu fonksiyonun E enerjisine göre değişimi sıcaklığa bağlı olarak incelenirse;

1) $T=0$ K'de

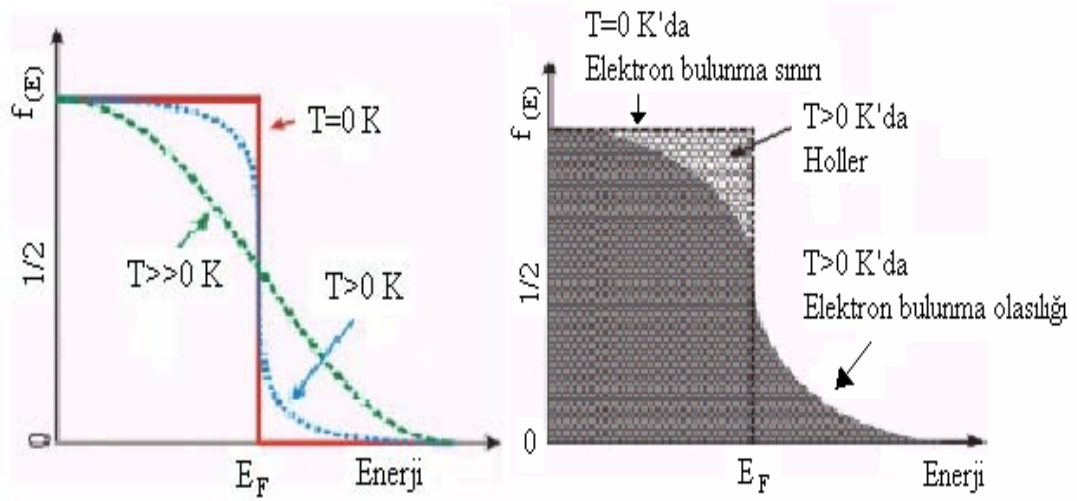
a) $E < E_F$ için, $f(E)$ fonksiyonu $f(E) = \frac{1}{\frac{1}{e^{\frac{E_F}{0}} + 1}}$ olur. Buradan $f(E)=1$ bulunur.

b) $E > E_F$ için $f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{0}} + 1} = \frac{1}{e^{\infty} + 1} = \frac{1}{\infty} = 0$ bulunur.

Yani, 0 K'de Fermi enerjisinin altında bulunan bütün durumlar dolu iken, Fermi enerjisinden daha büyük enerjili bütün durumlar boştur.

2) $T > 0$ K ve $E = E_F$ ise

$f(E)$ fonksiyonu $f(E) = \frac{1}{e^0 + 1}$ olur. Buradan $f(E)=1/2$ sonucu bulunur. Yani Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı $1/2$ 'ye eşittir.



Şekil 2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

3) $T \gg 0$ K ve $E - E_F \gg kT$ ise

$f(E)$ fonksiyonu $f(E) = e^{-\frac{E - E_F}{kT}}$, ye dönüşür. Bu denklem klasik Maxwell-Boltzman dağılım fonksiyonudur. Yarıiletkenlerde iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler için bu dağılım fonksiyonu kullanılır. Ayrıca bu değerlendirmelerden şu sonuç çıkarılabilir; yarıiletkenlerde enerjisi E_F civarında olan ya da E_F 'den büyük olan elektron veya holler iletkenliğe katkıda bulunurlar.

Bu şekle göre, sıcaklık artışından dolayı yüksek enerjili durumların işgal edilmesi artmaktadır. Çünkü sıcaklık artışı sistemin tüm enerjisini arttırmaktadır.

2.4. Taşıyıcı Yoğunluğu

Yarıiletkenlerde ısı uyarılma ile valans bant elektronlarından bir kısmı, yarıiletkenin yasak enerji aralığını geçerek, iletim bandına geçerler ve bu elektronlar geride hol adı verilen boşluklar bırakırlar. Pozitif yüklü kabul edilen bu holler, boş kuantum durumları meydana getirirler. Valans bandındaki bu boş kuantum durumları, bu banttaki başka elektronlar tarafından doldurulur ve bu elektronlarda geldikleri yerde yeni holler oluştururlar. Böylece elektronlarla holler yer değiştirmiş olurlar. Bir başka deyişle pozitif yüklü holler, valans bandın içinde

hareket etmiş olurlar. Bu durum devam ettiği sürece, yarıiletkenlerde, valans bandında holler, iletim bandında elektronlar elektriksel iletme katkıda bulunurlar.

Yarıiletkenlerde holler ve elektronlar taşıyıcı olarak isimlendirilir. Taşıyıcıların yoğunluğu elektriksel iletkenliği belirlediği için çok önemli bir özelliktir. Bu nedenle yarıiletkenin elektriksel özelliklerini belirlemek için, iletim bandındaki elektron ve valans bandındaki hollerin yoğunlukları hesaplanmalıdır.

2.4.1. İletim bandındaki elektron yoğunluğu

E enerji seviyesinde E+dE enerji aralığındaki durumların yoğunluğu $g_e(E) dE$ 'ye eşittir. Burada $g_e(E)$ elektron durum yoğunluğudur. Bu durumların her birindeki elektronların bulunma olasılığı $f(E)$ ise; bu enerji aralığında bulunan elektronların yoğunluğu da $f(E)g_e(E)dE$ 'ye eşit olacaktır. Tüm iletim bandındaki elektronların yoğunluğu ise,

$$n = \int_{E_c}^{E_{c1}} f(E)g_e(E)d(E) \quad (2-2)$$

olur. Burada;

E_c , iletim bandının alt enerji seviyesini,

E_{c1} , iletim bandının üst enerji seviyesini göstermektedir.

Elektronların durum yoğunluğu,

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (2-3)$$

ile verilir. Burada;

m_e^* ; elektronun etkin kütlesini

\hbar ; Planck sabitini göstermektedir.

Denklem (2-2)'de; denklem (2-1) ve denklem (2-3) yerine yazılırsa, iletim bandındaki elektron yoğunluğu,

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\eta^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT}} (E - E_c)^{1/2} dE \quad (2-4)$$

olur. Bu denklem aşağıdaki gibi tekrar düzenlenirse;

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\eta^2} \right)^{3/2} e^{E_F/kT} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-E/kT} dE \quad (2-5)$$

(2-5) denkleminde,

$x = (E - E_c)/kT$ ve $dx = dE/kT$, dönüşümleri yapılırsa elektron yoğunluğu,

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\eta^2} \right)^{3/2} e^{E_F/kT} \int_0^{\infty} x^{1/2} kT^{1/2} e^{-(x+E_c/kT)} kT dx \quad \text{ve}$$

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^* kT}{\eta^2} \right)^{3/2} e^{E_F - E_c/kT} \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx \quad (2-6)$$

olarak elde edilir. Bu denklemde $\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \pi^{1/2}/2$ 'dir. Bu değer (2-6)

denkleminde yerine yazılırsa, elektron yoğunluğu,

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_e^* kT}{\eta^2 \pi} \right)^{3/2} e^{E_F - E_c/kT} = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}} \quad (2-7)$$

olarak bulunur. Burada N_c iletim bandındaki etkin durum yoğunluğu olarak tanımlanır. Bu denklemde iletim bandındaki elektron yoğunluğu sıcaklığa bağlıdır ve eksponansiyel olmayan terim, eksponansiyel terime göre sıcaklıkla daha yavaş değişir (Omar, 1975).

2.4.2. Valans bandındaki hol yoğunluğu

Elektronlar için kullanılan tanımları valans bandındaki holler için de kullanırsak, tüm valans bandındaki hol yoğunluğu;

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} f_h(E) g_v(E) dE \quad (2-8)$$

olarak verilir. Burada;

$g_v(E)$; valans bandındaki hol durum yoğunluğunu

$f_h(E)$; holler için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunu

E_v , valans bandının üst enerji seviyesini göstermektedir.

Holler için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu $f_h(E)$;

$$f_h(E) = 1 - f_c(E) \quad (2-9)$$

olarak verilir.

Hollerin durum yoğunluğu, $g_v(E)$,

$$g_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\eta^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} \quad (2-10)$$

ile verilir. Burada m_h^* ; hollerin etkin kütesini göstermektedir.

Denklem (2-8)'de; denklem (2-9) ve denklem (2-10) yerine yazılırsa, valans bandındaki hol yoğunluğu, p ;

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\eta^2} \right)^{3/2} e^{-E_F/kT} \int_{-\infty}^{E_v} e^{E/kT} (E_v - E)^{1/2} dE \quad (2-11)$$

olur. Bu denklemde

$x = \frac{E_v - E}{kT}$ ve $dx = -\frac{dE}{kT}$, dönüşümleri yapılırsa, hol yoğunluğu,

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^* kT}{\eta^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_v - E_F}{kT}} \int_{-\infty}^0 e^{-x} x^{1/2} dx \quad (2-12)$$

olarak verilir. Bu denklemde $\int_{-\infty}^0 e^{-x} x^{1/2} dx = -\sqrt{\frac{\pi}{2}}$ 'dir. Bu değer (2-12)

denkleminde yerine yazılırsa, hol yoğunluğu,

$$p = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_h^* kT}{\eta^2 \pi} \right)^{3/2} e^{\frac{E_v - E_F}{kT}} = N_v e^{\frac{E_v - E_F}{kT}} \quad (2-13)$$

olarak bulunur. Burada, N_v ; valans bandındaki etkin durum yoğunluğu, h ; Planck sabiti ve m_h^* ise; holün etkin kütesidir.

2.5. Yarıiletken Türleri

Yarıiletkenlerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler ile sağlanır. İletim bandındaki elektron yoğunluğu, valans bandındaki hol yoğunluğuna eşit ise; böyle yarıiletkenlere “has yarıiletkenler” denir. İletim bandındaki elektron yoğunluğu, valans bandındaki hol yoğunluğuna eşit değil ise; böyle yarıiletkenlere de “katkılı yarıiletkenler” adı verilir.

2.5.1. Has (Intrinsic) Yarıiletkenler

Has yarıiletkenlerde iletimbandındaki elektron yoğunluğu (n), valans bandındaki hol yoğunluğuna (p) eşit ($n=p$) ve çarpımları sabit olup,

$$n.p = n_i^2(T) \quad (2-14)$$

ile verilir. Bu bağıntıya mass-action yasası adı verilir (Sze, 1981). Burada n_i has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğudur ve sadece sıcaklığa bağlıdır. Denklem (2-7) ve (2-13)'ü denklem (2-14)'de yerine yazarsak; $n_i(T)$,

$$n_i(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{kT}{\pi m^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-E_g/2kT} \quad (2-15)$$

olarak bulunur. Toplam taşıyıcı yoğunluğu; etkin kütelere, yasak enerji aralığına ve sıcaklığa bağlıdır. Ancak verilen bir yarıiletken için yasak enerji aralığı ve etkin kütleler sabit olduğundan, toplam taşıyıcı yoğunluğu sadece sıcaklığa bağlıdır.

Mutlak sıfır sıcaklığında bir katının elektronlarının, Pauli ilkesine uygun olarak bütün enerji seviyelerini doldurması durumunda, en üstteki seviyeye Fermi enerji seviyesi (E_F) adı verilir. Has yarıiletkenlerde $n=p$ eşitliğinden Fermi enerji seviyesi bulunabilir. Bu nedenle denklem (2-7) ve denklem (2-13) birbirine eşitlenirse;

$$N_C e^{E_F - E_C / kT} = N_V e^{E_V - E_F / kT}$$

$$\frac{N_V}{N_C} = \frac{e^{E_F - E_C / kT}}{e^{E_V - E_F / kT}} \quad (2-16)$$

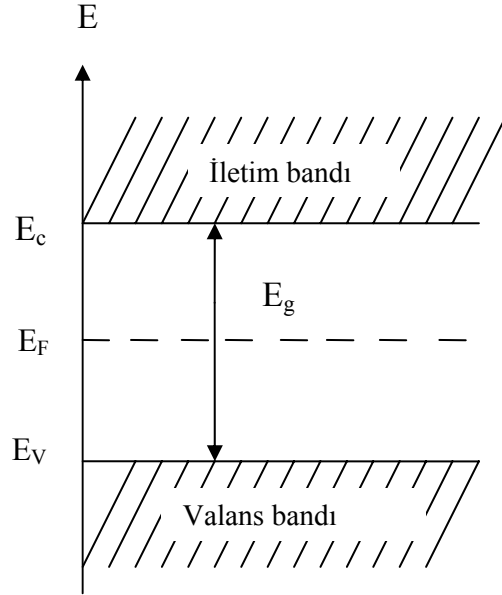
elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının logaritması alınırsa;

$$2E_F = E_V + E_C + \frac{3}{2} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2-17)$$

(2-16) denkleminde $\frac{N_V}{N_C}$ yerine $\left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right)^{3/2}$ yazılmıştır. Bu denklemin her iki tarafını 2'ye bölersek;

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2-18)$$

elde edilir. Bu denklemde elektron ve hol etkin kütlelerinin birbirine eşit ve $E_V=0$ olması durumunda has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının tam ortasında bulunur. Bu durum Şekil 2.4.'te gösterilmiştir.



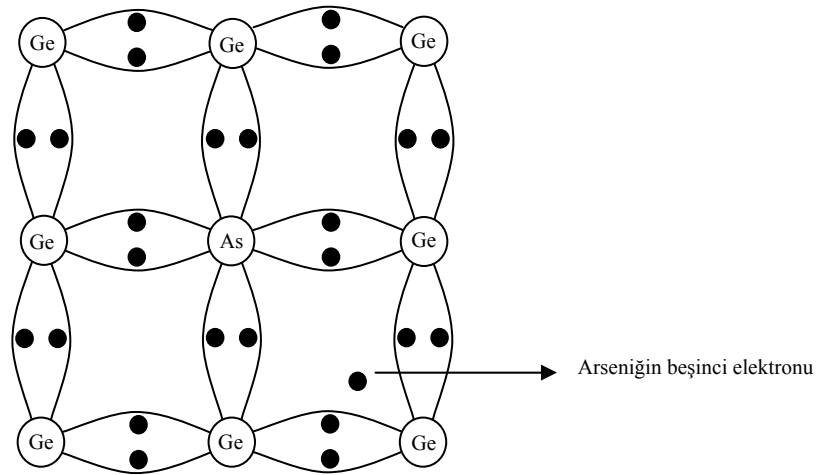
Şekil 2.4. Has yarıiletkende, $E_V=0$ kabul edilerek çizilen şematik enerji bant diyagramı ($m_e^*=m_h^*$) ve Fermi enerji seviyesi

2.5.2. Katkılı Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin önemli özelliklerinden biri de içerisine katkılanan uygun katkı atomları (impurity) ile elektriksel özelliklerinin büyük ölçüde değişim göstermesidir. Bir yarıiletkene uygun katkı atomları katkıldığında, çoğunluk taşıyıcıları ya elektronlar, ya da holler olur. Burada yarıiletkene katkılanan atomlara safsızlık (impurity) atomları denir. Katkılama oranı, arzu edilen özelliğe ve kullanım alanına bağlı olarak değişir. Yarıiletken kristale katkılanan safsızlık atomları ya elektron verici (donör) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak görev yaparlar. Yarıiletkenler, katkılama işlemi sonucunda, n - tipi veya p - tipi özellik gösterirler.

i) n – tipi yarıiletkenler

Bir yarıiletken kristal donör atomlarıyla katkılanırsa, çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olur. Böyle yarıiletkenlere “ n – tipi yarıiletkenler ” denir. Periyodik tablonun IV. Grup elementlerinden olan Si veya Ge kristaline belirli yöntemlerle V. Grup elementlerinden (As, P, Sb, N) herhangi birisinin katkılanması ile n –tipi yarıiletkenler elde edilir (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. As katkılanmış Ge kristali

(Oral 1979)

Germanyum (Ge) kristalinin V. grup elementlerinden olan arsenik (As) atomu ile katkılandığını düşünelim. Ge atomu 4 valans elektronuna sahipken, katkı atomu olan As 5 valans elektronuna sahiptir. Kristal içerisinde As atomunun dört elektronu, Ge atomunun dört elektronu ile kovalent bağ yapar. As atomunun beşinci elektronu bağ yapmaz, ancak As atomuna çok zayıf bir elektriksel kuvvetle bağlıdır. As atomunun yapıya girmesiyle Ge kristali fazla bir elektron kazanmıştır. Bu nedenle As atomu, elektron verici (donör) atomdur.

Donör atomlarının yarıiletken içerisinde buldukları enerji seviyesi donör enerji seviyesi olarak adlandırılır. Donörün iyonlaşma enerjisinin hesabı Bohr atom modeli kullanılarak yapılır. Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi, E_H ;

$$E_H = \frac{e^4 m_e^*}{8\epsilon_0^2 \eta^2} = 13,6\text{eV} \quad (2-19)$$

olarak ifade edilir.

Donör enerji seviyesi E_d ise;

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) E_H \quad (2-20)$$

bağıntısı ile verilir.

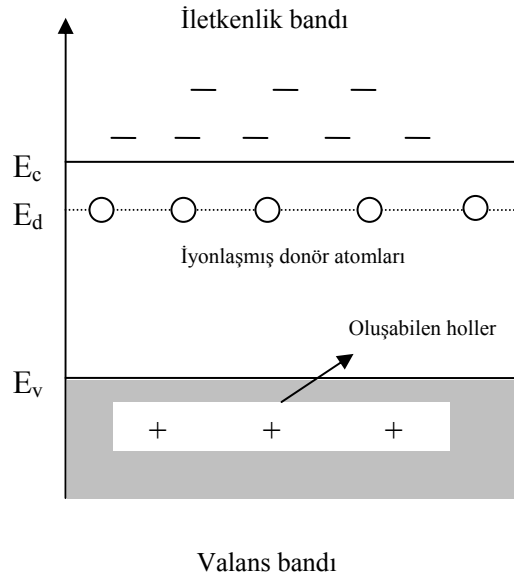
Burada; m_e^* , elektronun etkin kütleini

m_e , elektronun kütleini

ϵ_r , yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitini göstermektedir.

Donörün enerji seviyesi, yasak enerji aralığında yer alır ve iletim bandının alt sınırının biraz aşağısında bulunur. Bundan dolayı, çok küçük bir enerjiyle donör elektronları iyonlaşarak iletim bandına geçerler. Germanyuma katılan donörlerin iyonlaşma enerjileri P için 0,012 eV, As için 0,0127 eV ve Sb için 0,0096 eV'tur (Kittel, 1996).

n-tipi yarıiletkenlerde donör atomlarının iyonlaşma enerjileri, Şekil 2.6.'da gösterildiği gibi, iletim bandına yakın olduğu için oda sıcaklığında donör atomlarının hemen hemen tamamı iyonlaşır. İletkenlik bandına çıkan elektronlara karşılık valans bandında holler oluşmaz. Ayrıca yeterli ısıl enerji temin eden valans bandı elektronları da iletim bandına geçer. Dolayısıyla bandındaki elektronların yoğunluğu, valans bandındaki hollerin yoğunluğundan daha fazladır. Bu nedenle iletkenliğin büyük bir kısmı elektronlarla sağlanmış olacaktır.

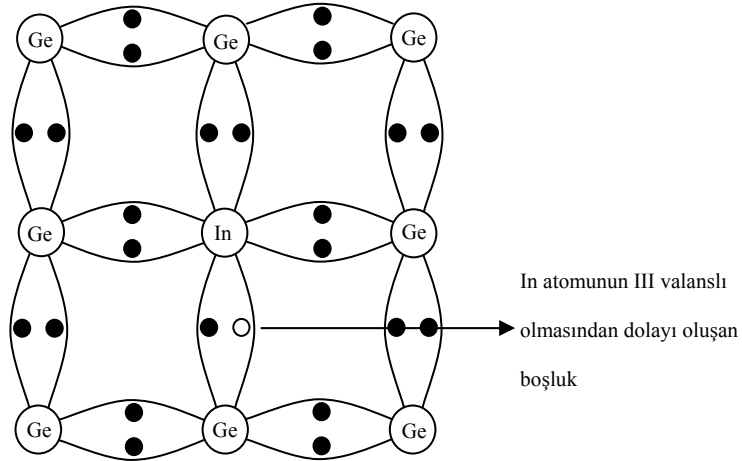


Şekil 2.6. Oda sıcaklığında n – tipi yarıiletkenin bant yapısı

ii) p – tipi yarıiletkenler

Bir yarıiletken kristal akseptör atomlarıyla katkılanırsa, çoğunluk taşıyıcıları holler olur. Böyle yarıiletkenlere “p – tipi yarıiletkenler” denir. Periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan Si veya Ge kristaline, belirli yöntemlerle III. grup elementlerinden (In, Ga, Al, B) herhangi birisinin katkılanması ile p – tipi yarıiletkenler elde edilir (Şekil 2.7.).

Germanyum (Ge) kristalinin III. grup elementlerinden olan indiyum (In) atomu ile katkılandığını düşünelim. Ge atomu 4 valans elektronuna sahipken, katkı atomu olan In ise 3 valans elektronuna sahiptir. Kristal içerisinde In atomunun üç elektronu, Ge atomları ile kovalent bağ yapar. Bu durumda oluşması gereken dördüncü kovalent bağda bir boşluk meydana gelir. Bu boşluk (hol) bir başka bağdan kapılan bir elektron tarafından doldurulur ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece hol kristal içerisinde hareket eder. Buna karşılık, iletimbandına bir elektron çıkmaz.



2.7. In atomu katkılanmış Ge kristali

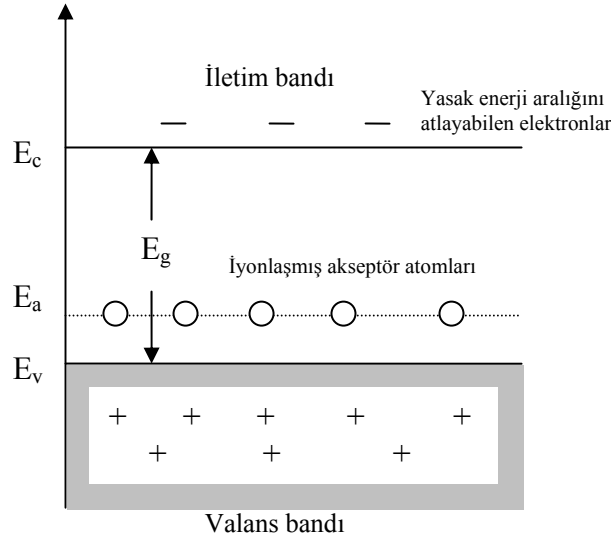
Burada, In atomunun yapıya girmesi ile Ge kristalinden bir elektron alınmıştır. Bu nedenle In atomu elektron alıcı anlamında kullanılan akseptör atomu olarak adlandırılır. Akseptör atomlarının buldukları enerji seviyesine de akseptör enerji seviyesi denir. Akseptör enerji seviyesi E_a , donör enerji seviyesine benzer olarak,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h} \right) E_H \quad (2-21)$$

bağıntısıyla verilir. Burada m_h ; holün kütlesidir.

Akseptörün enerji seviyesi, yasak enerji aralığında yer alır ve valans bandının üst sınırına yakın bir yerdedir. Bu nedenle akseptör atomları çok küçük bir enerjiyle iyonlaşır. Yalnız akseptör atomları, donör atomlarından farklı olarak elektron alarak iyonlaşırlar. Bunun sonucunda valans bandında holler bırakırlar. Oluşan bu hollere karşılık iletimbandında elektron oluşmaz. Ancak yeterli ısı enerji temin eden valans bandı elektronu iletim bandına geçebilir. Dolayısıyla böyle bir durumda valans bandındaki hol sayısı, iletim bandındaki elektron sayısından fazla olur. Germanyuma katkılanan akseptörlerin iyonlaşma enerjileri, B için 0,0104 eV, Al için 0,0102 eV, Ga için 0,0108 eV ve In için ise 0,0112 eV'tur (Kittel,1996).

Genel olarak; p – tipi yarıiletkenlerde ilettime çoğunluk taşıyıcılar olarak holler, azınlık taşıyıcılar olarak elektronlar katkıda bulunurlar. Bu durum Şekil 2.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Oda sıcaklığında p – tipi yarıiletkenin bant yapısı

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi katkı atomlarının yoğunluğuna ve cinsine göre değişebilmektedir. Katkılı yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesi E_F ,

$$E_F = E_{Fi} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (2-22)$$

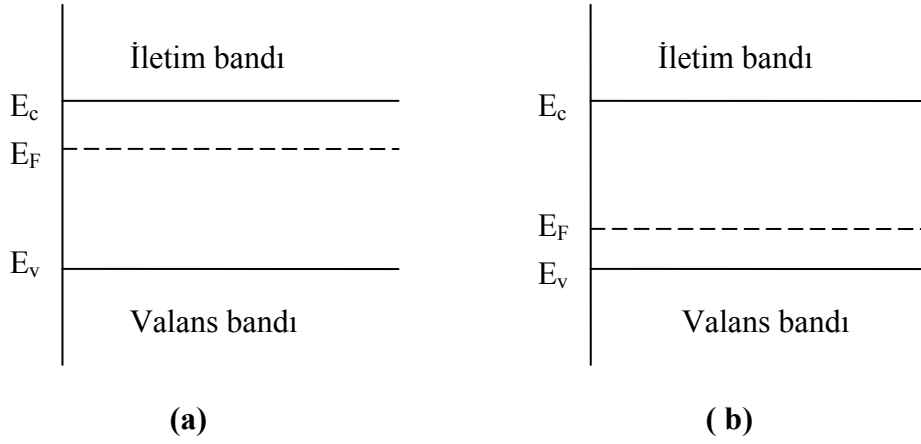
bağıntısıyla verilir. Burada;

N_D , donör yoğunluğu

N_A , akseptör yoğunluğu

E_{Fi} , has yarıiletkenlerdeki Fermi enerji seviyesidir.

Bu bağıntıya göre Fermi enerji seviyesi ($N_D - N_A$) net katkı yoğunluğuna bağlıdır. n-tipi yarıiletkenlerde ($N_D - N_A$) > 0 olduğu için Fermi enerji seviyesi iletimbandına doğru kayar. p-tipi yarıiletkenlerde ($N_D - N_A$) < 0 olduğu için Fermi enerji seviyesi valans bandına doğru kayar (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. a) n-tipi yarıiletkenlerde b) p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri

2.6. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite

Yarıiletkenlerde elektriksel akım, iletim bandındaki elektronlar (n) ve valans bandındaki holler (p) ile sağlanır. Buna göre elektron ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu, taşıyıcıların yükleriyle hızlarının çarpımına eşittir. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende toplam akım yoğunluğu \vec{J} ;

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = -e.n.v_e + e.p.v_h \quad (2-23)$$

bağıntısıyla verilir. Burada;

- e, n, v_e , sırasıyla elektronun yükünü, yoğunluğunu ve sürüklenme hızını,
+e, n, v_h , sırasıyla holün yükünü, yoğunluğunu ve sürüklenme hızını

göstermektedir. Bir \vec{E} elektrik alanı varlığında elektron ve hollerin hareket yönleri, Şekil 2.10.'da gösterilmiştir.

Yarıiletkenler için kullanılan önemli bir nicelikte mobilitedir. Bir yarıiletkene elektrik alan uygulandığında, elektron ve hollerin sürüklenme hızları, elektrik alan ile orantılıdır ve bu orantı sabitine de “mobilité” denir. Bir başka deyişle mobilité birim elektrik alan başına düşen yüklü parçacığın sürüklenme

hızıdır. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende, elektron ve hollerin mobilitelerinin büyüklükleri sırasıyla,

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} = \frac{v_e}{E} \quad (2-24)$$

$$\mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h^*} = \frac{v_h}{E} \quad (2-25)$$

ile verilir. Burada;

μ_e , elektron mobilitesi,

μ_h , hol mobilitesi,

τ_e , elektronlar için çarpışmalar arasında geçen süre,

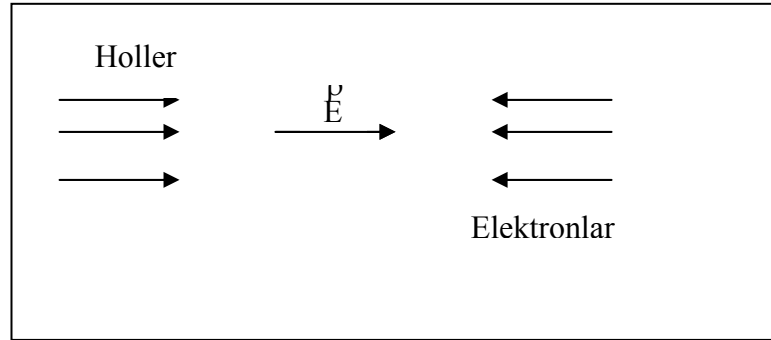
τ_h , holler için çarpışmalar arasında geçen süreyi

göstermektedir (Omar, 1975).

Mobilite; yarıiletkenin cinsine, sıcaklığına ve saflığına bağlı olarak değişir. Yarıiletkenlerde fononların ve iyonlaşmış katkı atomlarının bulunması, çarpışma sayısını artırarak serbest yüklerin ortalama serbest yollarını küçültür. Bu durum mobilitenin küçülmesine neden olur. Çizelge 2.2.'de T=300 K sıcaklığında has yarıiletkenler için elektron ve hol mobiliteleri verilmiştir (Omar,1975; Bar-Lev,1984).

Çizelge 2.2. T=300 K sıcaklığında çeşitli has yarıiletkenler için elektron ve hol mobiliteleri

Kristal	μ_e (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Ge	3900	1900
Si	1900	500
CdS	340	18
CdSe	600	—
CdO	64	—



Şekil 2.10. \vec{E} elektrik alanı varlığında elektron ve hollerin hareket yönleri (Omar,1975).

\vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletken için toplam akım yoğunluğu \vec{J} , denklem (2-24) ve (2-25)'teki elektron ve hol sürüklenme hızlarının, $v_e = \mu_e \cdot E$ ve $v_h = \mu_h \cdot E$ şeklinde, denklem (2-23)'de yerine yazılmasıyla, akım yoğunluğu;

$$\vec{J} = e(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} \quad (2-26)$$

şeklinde elde edilir. Elektriksel iletkenlik (σ), birim elektrik alan başına düşen akım yoğunluğu olarak tanımlandığından,

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2-27)$$

şeklinde yazılır. Denklem (2-26)'da ifade edilen akım yoğunluğu, denklem (2-27)'de yerine yazılırsa, toplam iletkenlik,

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2-28)$$

şeklinde bulunur. Bu bağıntıda, yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin, taşıyıcıların mobilitelerine ve yoğunluklarına bağlı olduğu görülmektedir. Yarıiletkenin sıcaklığının artmasıyla, taşıyıcı yoğunluğu artacağından, elektriksel iletkenlik artış gösterecektir.

Has yarıiletkenler için $n=p=n_i$ olduğundan, denklem (2-28) yeniden düzenlenirse,

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h) \quad (2-29)$$

olarak elde edilir. Denklem (2-15)'de verilen n_i bağıntısı, denklem (2-29)'de yerine yazılırsa, elektriksel iletkenlik σ_i ,

$$\sigma_i = 2e(\mu_e + \mu_h) \left(\frac{kT}{2\pi\eta^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2-30)$$

bağıntısıyla verilir. Bu bağıntıda eksponansiyel terimin dışındakiler σ_{oi} ile gösterilirse denklem (2-30),

$$\sigma_i = \sigma_{oi} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2-31)$$

olarak yazılır. Burada σ_{oi} ; yarıiletkenin yapısına bağlı bir sabittir (Omar, 1975).

Katkılı yarıiletkenlerde ise elektriksel iletkenlik,

$$\sigma_k = \sigma_{ok} e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (2-32)$$

bağıntısı ile verilir (Omar, 1975).

Burada; E_k , katkı atomlarının enerji seviyesini

σ_{ok} , katkı yarıiletkene bağlı bir sabiti göstermektedir.

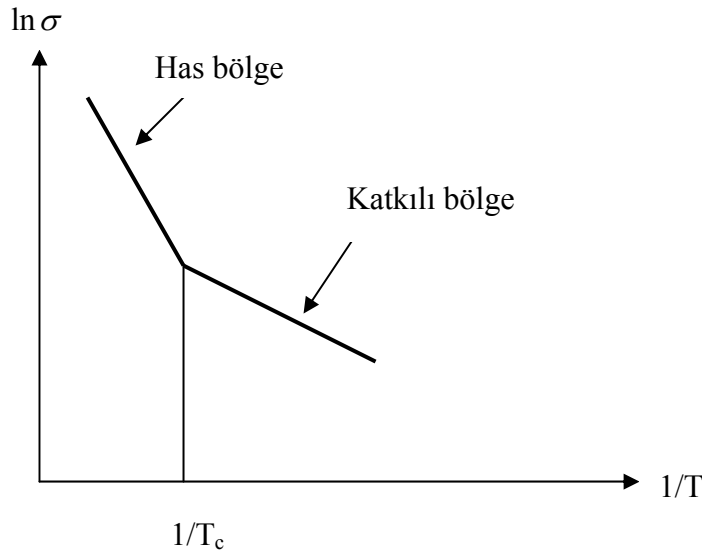
Genel olarak herhangi bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik σ_T ,

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_k = \sigma_{oi} e^{-\frac{E_g}{2kT}} + \sigma_{ok} e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (2-33)$$

bağıntısıyla verilir (Mott ve Davis, 1971). Bu denklemde E_g ve E_k , farklı sıcaklık bölgelerinde, farklı büyüklüklere sahiptirler. Bundan dolayı yüksek sıcaklıklarda, (2-33) denkleminin sağ tarafındaki birinci terim etkili olur ve yarıiletken, has yarıiletken özelliği taşır. Düşük sıcaklıklarda ise (2-33) denkleminin sağ tarafındaki ikinci terim etkili olur ve yarıiletken, katkılı yarıiletken özelliği taşır. Yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişimi Şekil 2.11.'de gösterilmiştir.

Şekil 2.11. sıcaklığa bağlı olarak incelenirse iki durum ile karşılaşılır.

1) Oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda katkı atomları hemen iyonlaşır. Bu durumda elektronlar, donör enerji seviyesinden iletim bandına veya valans bandından akseptör enerji seviyelerine geçerler. Bu nedenle elektriksel iletkenlikteki artış, katkı atomlarından kaynaklanmaktadır ve düşük sıcaklıklardan T_c sıcaklığına kadar olan bu bölge katkılı bölge olarak adlandırılır. Sıcaklığın daha da artmasıyla donör enerji seviyelerindeki elektronlar tükenebilirler veya akseptör enerji seviyeleri elektrona doyabilirler. Bu durumda elektriksel iletkenlikte durgunluk dönemi başlar yani elektriksel iletkenlik sıcaklığa karşı duyarsızlaşır. Bu sıcaklık kritik sıcaklık T_c olarak adlandırılır.



Şekil 2.11. Katkılı yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişimi (Zor, 1987).

2) T_c kritik sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda ise, katkı atomları tamamen iyonlaşır, elektronlar yeterli ısı enerjisi nedeniyle valans bandından iletim bandına geçerler. Bu nedenle elektriksel iletkenlik, iletim bandına geçen elektronlar ve bu elektronların valans bandında bıraktıkları hollerle sağlanır. Bu durumda T_c sıcaklığından yüksek sıcaklıklardaki bu bölgeye has bölge adı verilir. Ayrıca grafikten iki bölgenin eğimleri bulunarak, has yarıiletkenler için E_g , katkı yarıiletkenler için E_k hesaplanabilir (Solymar ve Walsh, 1970; Rose ve Wulff, 1986; Zor, 1987).

2.7. CdO Materyalinin İletkenlik Tipi

Bu çalışmada, elde edilen CdO yarıiletken filminin iletkenlik tipinin belirlenmesinde, basit ve pratik bir yöntem olan sıcak-uç (hot-probe) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, tipi belirlenecek yarıiletkenin yüzeyine, aralarında belirli bir mesafe olmak üzere, iki metal uç dokundurulur. Daha sonra bu uçlardan biri ısıtılır, diğeri de oda sıcaklığında bırakılır. Böylece yarıiletkenin ısınan bölgesindeki serbest yükler, sahip oldukları termal hızla soğuk bölgelere hareket ederler. Isıtılan metal uca voltmetrenin pozitif ucu, diğeri metal uca ise voltmetrenin negatif ucu bağlandığında; voltmetrenin pozitif yönde sapması yarıiletkenin n-tipi olduğunu ve voltmetrenin negatif yönde sapması yarıiletkenin p-tipi olduğunu gösterir (Bar-Lev, 1993).

Elde edilen CdO filmlerinin sıcak uç yönteminin uygulanması sonucunda n-tipi özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuç literatürdeki CdO filmleri ile yapılan çalışmalarla uyum içindedir (Ma, 2003; Ferro ve Rodriguez, 2000; Tabet-Derraz ve Benramdane, 2002; Benramdane ve Murad, 1997).

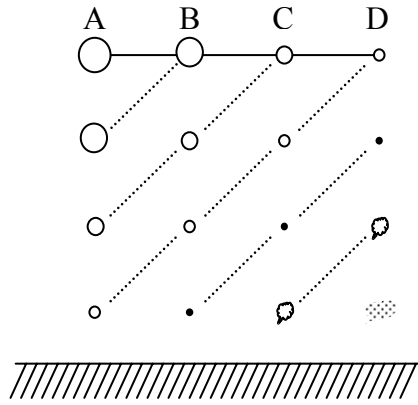
3. CdO YARIİLETKEN FİMLERİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Giriş

Son yıllarda optoelektronik ve fotovotaik devrelerde, güneş pillerinde, gaz sensörlerde yaygın olarak kullanılan kadmiyumoksit bileşiği, relative sputtering (RS), ion-beam sputtering (IBS), radio frequency sputtering (RFS), activated reactive evaporation (ARE), spray pyrolysis (SP) gibi yöntemlerle çok farklı tekniklerle üretilebilmektedir. Bu çalışmada CdO bileşiği bu tekniklerden birisi olan püskürtme (spray pyrolysis) yöntemiyle elde edilmiştir. Yarıiletken film elde edilmesi için kullanılan spray pyrolysis yönteminin çalışma prensibi; oluşturulacak bileşiğin uygun çözelti karışımlarının, ısıtılmış bir taban üzerine azot gazı ya da hava yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir (Zor, 2000).

Spray pyrolysis tekniği diğer tekniklerle kıyaslanacak olursa, diğer tekniklere göre daha avantajlıdır. Spray pyrolysis metodu, oldukça basit yapıda olmasından, gerekli tertibat yönünden daha ekonomik olmasından, üretim işleminde müdahale için elverişli yapıda olmasından, film üretimi için vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması ve üretim işleminin adım adım takip edilebilmesinden dolayı diğer metotlara göre çok daha avantajlıdır (Seeber ve ark 1999).

Ekonomik ve kolay bir yöntem olan spray pyrolysis yöntemi ile yarıiletken film elde etme çalışmalarının başlangıcı 1940'lı yıllara dayanmaktadır ve bu yöntem ile ilgili yapılan ilk çalışmalar ise ikili bileşiklerle başlamıştır. Mochel 1951 yılında hava yardımıyla SnCl_2 çözeltisini püskürterek SnO_2 filmlerini elde etmiştir. 1960'lı yıllarda Chamberlin ve Skarman spray pyrolysis yöntemiyle CdS filmini elde etmiştir. Bazı yarıiletken filmlerin ışığa duyarlı olması, bunların güneş pili olarak üretilmesini gündeme getirmiştir. Spray pyrolysis yöntemiyle ilk güneş pilleri CdS/CdTe olarak Ma, Fahrenburch ve Bube tarafından yapılmıştır (Aybek, 1996). 1970'li yıllardan itibaren ise bu yöntemle üçlü, dörtlü ve beşli yarıiletken filmler elde edilmeye başlanmıştır.



Şekil 3.1. Spray pyrolysis yönteminde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği (Siefert, 1984).

3.2. Spray Pyrolysis Yöntemi

Bu yöntem elde edilecek yarıiletken film için hazırlanan uygun çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine püskürtülmesiyle yapılan bir kimyasal çöktürme tekniğidir. Bu yöntemle elde edilen filmler polikristal yapıda oluşmaktadır. Spray pyrolysis yöntemiyle elde edilen filmlerin kalitesi düşük olmasına rağmen püskürtme yönteminin basit olması, ekonomik olması ve film büyüme hızının yüksek olması gibi avantajları vardır (Goyal ve Agashe, 1992). Ayrıca, bu yöntemde elde edilen materyallerin özellikleri, püskürtme şartlarının uygun bir şekilde kullanılması ile kontrol edilebilir veya değiştirilebilir. Püskürtme parametrelerindeki değişimler, elde edilen filmlerin özelliklerini önemli ölçüde etkiler (Chynoweth, 1980; Afify, 1991).

Elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar; püskürtme hızı, taban sıcaklığı, taban ile püskürtücü arasındaki mesafe, tabanın cinsi, püskürtme zamanı, gaz ve çözeltinin akış hızları, püskürtme süresi ve püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiğidir.

Bu yöntemde, çözelti damlacıkları film oluşturacak tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaştırılmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır. Bununla beraber damlacıkların oluşumunda homojen bir damlacık boyutu elde edilemeyebilir ve bu nedenle damlacıklar tabana ulaşmayabilir. Herhangi bir nedenle damlacığın tabana ulaşmaması onların kütlelerine bağlıdır. Bu durumda,

çözelti damlacıklarının boyutuna bağlı olarak farklı süreçler oluşacaktır. Bu farklı süreçler Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Şekil 3.1’de A sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutları oldukça büyüktür. Damlacıkların çevresinden absorpladığı ısı tabana ulaşmaya kadar buharlaşmasına yeterli değildir. Damlacık tabana çarptığında çökelti bırakarak buharlaşır. Bu durumda taban sıcaklığı düşer ve kötü bir film oluşur.

B sürecinde, çözelti damlacıkları A sürecindeki gibi daha küçüktür. Damlacık tabana ulaşmadan önce içerisindeki su buharlaşır ve tabana ulaşan damlacıkların bazıları da yoğunlaşır. Buharlaşma için gerekli ısı azdır. Bu süreçte oluşan filmlerin yüzeylerinde delik ve çatlaklar oluşur.

C sürecindeki filmlerin boyutu A ve B süreçlerine göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir. Zerreler sıcak tabana varmadan evvel buhar haline geçer, heterojen bir reaksiyon oluşturur ve yüzeye yapışırlar. Bu reaksiyon; yüzeyde oluşan moleküllerin tabana difüzyonu, bazı moleküllerin absorbe veya desorbe edilmesi, örgü içerisinde yerleşim ve buharlaşma durumunda yüzeyde meydana gelen reaksiyon moleküllerinin difüzyonu gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.

D süreci çok küçük zerreleri kapsar. Bu süreçte damlacıklar tabana ulaşmadan buharlaşır ve homojen reaksiyona girerler. Moleküller tabana vardığında toz halindedirler ve sadece yüzeye toz halinde tutunurlar (Siefert, 1984).

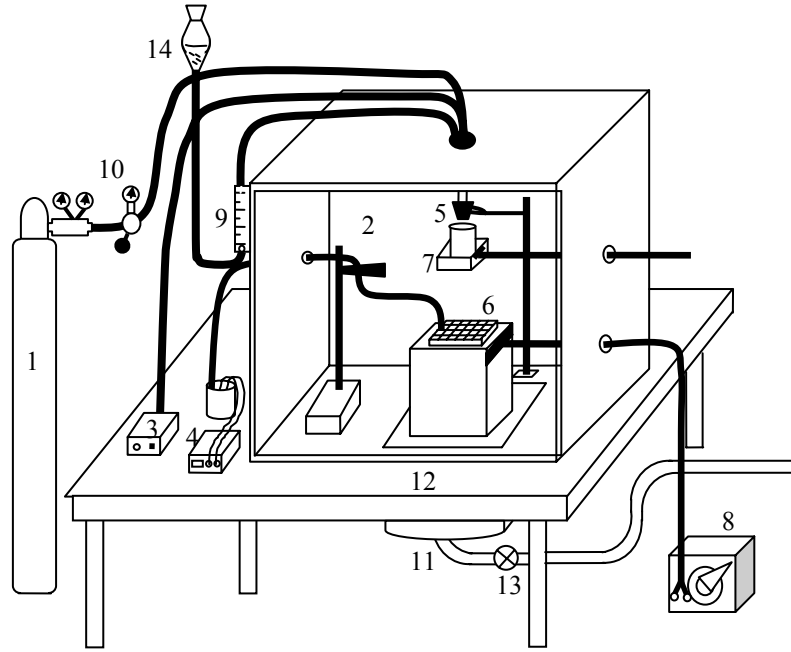
Bu süreçlerin hepsinde polikristal film oluşur. Fakat en ideal süreç C sürecidir. Yapılan deneylerde damlacıklar yüksek bir depozisyon verimine erişmek için C yöntemine maruz kalmalıdır (Siefert, 1984).

Spray pyrolysis metodunda genellikle üç çeşit taban materyali kullanılmaktadır. Birincisi silikonlu camlardır. Bu camlar yalıtkan olduklarından dolayı yarıiletken tabakalar çöktürülmeden önce, kontağı sağlayacak iletken tabaka bu cam tabanların üzerinde oluşturulmalıdır. Bu tabaka, hem iletken hem de şeffaf olmalıdır. Bu tabakaların hazırlanması oldukça pahalı ve zordur. İkincisi metal tabanlardır. Bu tabanların en yaygın olarak kullanılanları paslanmaz çelik, tungsten, titanyum ve alüminyum gibi metallerdir. Bu tabanlardan başka özel

olarak yapılmış payreks camlar, seramik, plastik ve polimer tabanlarda kullanılmaktadır (Sze, 1981 ve Köse, 1993).

3.3. CdO Yarıiletken Filmlerinin Elde Edilmesi

II-VI bileşiklerinden olan CdO yarıiletken filmi Şekil 3.2’de gösterilen spray pyrolysis deney düzeneğinde üretilmiştir. Şekil 3.2’de (1) azot gazı tüpünü, (2) spray kabinini, (3) spray başlığı kontrol ünitesini, (4) termokupl sıcaklık göstergesini, (5) spray başlığını, (6) cam tabanları, (7) sürgülü kabı, (8) güç kaynağını, (9) flow-metreyi, (10) basınç ölçeri, (11) çelik lavaboyu, (12) ayaklı masayı, (13) aspiratörü, (14) çözelti kabını göstermektedir.



Şekil 3.2. Spray pyrolysis deney seti

3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması

CdO elde etmek için 0,1M $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 1:1 oranında 20’şer ml alınan metanol ve deiyonize su karışımında %98 saflıkta, 13,5979 gram $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözülmüştür. Çözeltinin

homojen olması için magnetik karıştırıcı kullanılmıştır. Daha sonra deiyonize su ilave edilmiş ve çözelti 500ml'ye tamamlanarak spray çözeltisi elde edilmiştir.

3.3.2. Püskürtme kabini

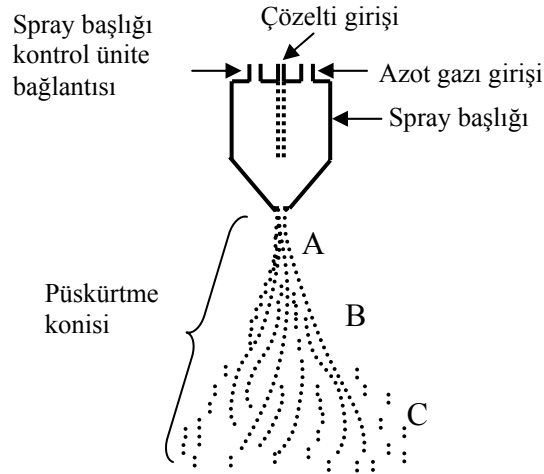
Püskürtme kabini 80-80-80 cm³ ebadında 0.8 cm kalınlıklı suntadan yapılmıştır ve paslanmaz çelikten yapılmış bir masa üzerine sabitlenmiştir. Spray başlığına giden kablo, azot gazı hortumu, çözelti akışını sağlayan hortum ve aydınlatmayı sağlayan düzeneğin kablosu kabinin tavanından içeri girmektedir. Püskürtme kabininin yan tarafından kontrol edilebilen sürgülü kap istemeyen durumlarda spray işlemini kesmekte kullanılmaktadır. Kabinin ön yüzeyi kanatlı pencereden oluşmaktadır. Çelik lavabo giderine içerde oluşan atık gazları dışarı atabilmek için bir aspiratör bağlanmıştır. Kabinin iç yüzeyi dışarıya olan ısı kaybını azaltmak ve kabinin içerisinde oluşan olumsuz etkilerden korumak için alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

3.3.3. Isıtıcı, sıcaklık kontrolü ve seçilen sıcaklıklar

Isıtıcı olarak 5 kW gücünde ısıtıcı kullanılmıştır. Cam tabanlara ısı transferini sağlayan bakır blok 15x15x1 cm³ ebadındadır. Cam taban olarak mikroskop camları kullanılmıştır. Bu cam tabanlar yaklaşık 13,50x10,50 mm², ebatlarında kesilip bakır bloğun üzerine düzgün ve aralıksız olarak yerleştirilmiştir. Cam tabanların yüzey sıcaklığını ölçmek için demir - konstantan termokupl kullanılmıştır. Sıcaklık okumalarından kaynaklanacak hataları azaltmak için payreks cam taban ile termokupl arasındaki temas indiyum (In) ile sağlanmıştır. CdO filmleri 150±5, 200±5, 250±5, 300±5 °C taban sıcaklıklarında elde edilmiştir.

3.3.4. Püskürtme başlığı ve seçilen yükseklik

Püskürtme başlığı (spray head) püskürtme gazı yardımıyla çözeltinin atomize olmasını sağlar. Bu çalışmada paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlığı kullanılmıştır. Püskürtme başlığının aerodinamiği Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Denede kullanılan spray başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi

A bölgesinde çözelti, taşıyıcı gaz olan azot gazı tarafından püskürtücünün ucundan ivmelendirilir. Bu bölgede akış girdaplı ve koni şeklindedir. Damlacıklar bu bölgede çok sıkıştırılır.

B bölgesinde taşıyıcı gaz girdaplı akış içerisindeki çözeltilere kesme kuvveti uygulanır ve böylece damlacıklar atomize olur. Damlacıklar hızlarını bir miktar kaybederek ve birbirinden ayrılarak sıcak tabana doğru hareket ederler.

C bölgesi tabana en yakın bölgedir. Bu durum istenmeyen bir durumdur. Bu bölgenin oluşumu püskürtücü ucundaki mekanik aşınma veya çözeltilerin bıraktığı tortunun akışı bozması neticesinde meydana gelir. Bu nedenle oluşan tortuları önlemek için her püskürtme sonunda, çözeltinin geçtiği hortum ve püskürtme başlığı saf su ve alkol kullanılarak temizlenmelidir. Bu bölgedeki damlacıkların hızları diğer bölgelerdekilere göre daha düşüktür. Bu nedenle çözelti daha küçük parçalara ayrılır ve daha geniş yüzeye dağılır. Damlacıklar sıcak tabana ulaştığında kimyasal ayrışmanın olduğu pyrolysis meydana gelir.

CdO yarıiletken filmleri elde edilirken, püskürtme başlığı ile sıcak taban arasındaki mesafe deneme yolu ile bulunmuştur. Yapılan denemelerde filmler için en iyi oluşumun 25 cm yüksekliğinde olduğu gözlenmiştir.

3.3.5. Püskürtme basıncı

Püskürtme başlığının çıkışına kadar gelen çözeltiyi atomize etmek için basıncı $0,20 \text{ kg/cm}^2$ olan azot gazı kullanılmıştır. Basınç değerinin artırılması, cam tabanların hızlı soğumasına ve böylece de sıcaklığın sabit bir değerde tutulamamasına neden olur. Basınç değerinin azaltılması durumu ise püskürtülen çözeltinin atomize hale gelmeyerek film oluşmasına engel olmaktadır. Bu nedenle, seçilen $0,20 \text{ kg/cm}^2$ lik azot gazı basıncı uygun bir basınç değeri olarak belirlenmiştir. Azot gazı basıncı azot tüpü üzerinde bağlanmış ve el ile kontrol edilebilen (0-1) kg/cm^2 aralıklı bir manometre ile istenilen değere ayarlanarak sabit tutulmuştur. Azot gazı miktarı ise yine azot tüpüne bağlı olan (0-300) kg/cm^2 aralıklı bir diğer manometreden kontrol edilmiştir.

3.3.6. Çözelti akış hızı

Püskürtülecek çözeltinin akış hızını belirlemek için flow-metre kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada akış hızı 1,5 ml/dk seçilmiştir. Bu akış hızının azaltılması enerji ve zaman kaybına, akış hızının artırılması ise gözenekli filmlerin oluşmasına neden olmuştur.

3.3.7. Deneyin yapılışı

CdO yarıiletken filmini elde etmek için 1 mm kalınlığında ve $13,50 \times 10,50 \text{ mm}^2$ ebatlarında mikroskop camları taban olarak kullanılmıştır. Bu camlar önce deterjanlı saf su ile kaynatılmış ve daha sonra saf su ile durulanmıştır. Bu camlar kromik asitten geçirildikten sonra saf su ile durulayıp asetondan geçirilerek temiz hale getirilmiştir. Cam tabanların konulduğu bakır blok zımpara kağıdı ile temizlenmiş ve alkol ile silinerek bakır tozlarından arındırılmıştır.

Temiz cam tabanları ısıtıcı üzerindeki bakır blok üzerine, merkezde olmak üzere, ortalama 56 cm²'lik alana düzgün bir şekilde yerleştirilmiştir. Bir adet cam tabanı üzerine, sıcaklık kontrolünü sağlamak için termokupl yerleştirilmiştir. Püskürtücü ile cam tabanlar arasındaki mesafe cetvelle ölçülmüş ve bir şakül yardımıyla merkezlemesi yapılmıştır. Önceden hazırlanan püskürtülecek çözelti miktarı çözelti deposuna konulmuş ve püskürtme odasından yüksek bir konuma yerleştirilmiştir. Püskürtücüden çıkan damlacıkların tam olarak cam tabanlar üzerine düşmesi için püskürtücü ayarlanmıştır. Bunun için cam tabanların üzerine temiz bir kağıt örtülmüştür. İstenilen basınçta azot gazı ve istenilen akış hızında çözelti gönderilmiştir. Kağıt üzerinde biriken çözeltinin konumundan damlacıkların cam tabanların merkezine düşüp düşmediği kontrol edilmiştir. Merkezden sapma görüldüğünde püskürtücü konumu değiştirilerek ayar yapılmıştır. Sürgülü kap püskürtücünün tam altına gelecek şekilde yerleştirilmiş ve kağıt cam tabanların üzerinden alınmıştır. Sıcaklık kontrolü için 0°C referans sıcaklığı buzlu su ile sağlanmıştır. Bu kabın içerisine içi civa dolu iki deney tüpü konulmuştur. Termokuplun referans uçları bu iki deney tüpünün içindeki civa ile temas edecek şekilde yerleştirilmiştir. Yine bu deney tüplerinden çıkan kablolar multimetreye bağlanmıştır. Püskürtücü odasının penceresi kapatılarak sistem deney için hazır hale getirilmiştir.

Isıtıcı çalıştırılıp cam tabanları ısıtma işlemine başlanmıştır. Cam tabanlar daha önceden belirlenen taban sıcaklıklardan 25-30 °C daha yüksek olan sıcaklıklara kadar ısıtılmıştır.

Cam tabanlar belirlenen sıcaklık değerine kadar kademeli olarak çıkılmıştır. İstenilen taban sıcaklık değerinin 25-30 °C üzerine çıktıktan sonra azot gazı istenilen basınç değerine ve flow-metre istenilen akış hızı değerine ayarlanarak püskürtme işlemine başlanmıştır. Püskürtme başladıktan hemen sonra taban sıcaklığı istenilen değere inmiştir.

Püskürtme işlemi 15 dakika'lık sürede yapılmıştır. Bu işlem boyunca taban sıcaklığı, azot basıncı ve çözelti akış hızı devamlı kontrol edilmiştir. Filmlerin elde edilme koşulları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Püskürtme işlemi bittikten sonra, çözelti akışı durdurulmuş ve ısıtıcı devre dışı bırakılmıştır. Sürgülü kap püskürtme başlığının altına getirildikten sonra azot

gazı kesilmiştir. Bu halde ele edilen filmler kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Soğuma süresince atık gazların dışarı çıkması için aspiratör kullanılmıştır. Soğuma işlemi bittikten sonra elde edilen filmlerden homojen görünümlü olanlar seçilip ayrılmıştır.

Çizelge 3.1. CdO filmlerinin elde edilme koşulları

Materyaller	Taban Sıcaklığı (°C)	Azot Basıncı (bar)	Çözelti Akış Hızı (ml/dk)	Püskürtme Yüksekliği (cm)	Püskürtme Süresi (dakika)
CdO	150±5	0,2	1,5	25	15
CdO	200±5	0,2	1,5	25	15
CdO	250±5	0,2	1,5	25	15
CdO	300±5	0,2	1,5	25	15

3.4. Elde Edilen CdO Filmlerinin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerine elde edilen CdO filmlerinin kalınlıkları tartım metoduyla belirlenmiştir. Tartım işlemi 0,0001 gram hassasiyetli ve maksimum 210 gram tartabilen AND HM-200 model elektronik terazi ile yapılmıştır. Tartım işlemleri iki aşamada yapılmıştır. Cam tabanlar püskürtme işleminden önce tek tek tartılıp tabanları numaralandırılmıştır. Aynı cam tabanlar, üzerine film oluşturulduktan sonra tekrar tartılmıştır. İki tartım arasındaki fark cam taban üzerinde oluşan filmin kütesini vermektedir. Elde edilen film kalınlıkları, yoğunluk tanımından;

$$\rho = \frac{\Delta m}{St} \quad (3-1)$$

belirlenmiştir. Burada; ρ , film yoğunluğunu

Δm , film kütesini

S, filmin yüzey alanını
t, filmin kalınlığını ifade etmektedir.

Elde edilen filmlerin kalınlıkları ve yoğunlukları Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.2. CdO filmlerinin kalınlıkları ve yoğunlukları

Filmler	Taban Sıcaklığı (°C)	Kalınlık (μm)	Yoğunluk (g/ cm^3)
CdO	150	1,02	8,15
CdO	200	1,10	8,15
CdO	250	1,27	8,15
CdO	300	1,465	8,15

4. CdO FİLMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

4.1. Giriş

Katıların kristal yapıları hakkındaki ilk bilgiler, x-ışınlarının keşfedilmesiyle başlamıştır. X-ışınları 1895’de Wilhelm Röntgen tarafından vakumda, metal hedeflerin elektronlarla bombardıman edilmesi sonucu keşfedilmiştir. Kısa zaman sonra x-ışınlarının elektrik ve manyetik alandan etkilenmedikleri, saydam olmayan cisimlerden kolaylıkla geçtikleri, fosforun ışıldamasına neden oldukları, fotoğraf plakalarında iz bıraktıkları ve görünür ışınlar gibi elektromanyetik dalgalar olduğu bulunmuştur.

X-ışınları, x-ışını tüplerinde birkaç bin voltluk gerilim altında hızlandırılan elektronların yüzeye çarpması sırasında oluşur. Hedefe çarpan elektronların kinetik enerjilerinin çoğu ısıya, % 1’inden azı da x-ışınlarına dönüşür. X-ışını tüpünde voltaj hedef metal için karakteristik olan belirli bir değerün üstüne yükseltirse, hedef metalin iç tabaka elektronları enerji düzeylerini değiştirir ve geri dönerken karakteristik x-ışınları yayımlar. Birçok x-ışını difraksiyonu ölçümlerinde karakteristik x-ışını kullanılır.

1912 yılında Alman fizikçi Max Van Loue x-ışınlarının dalga boylarının kristaldeki iki komşu atom arasındaki uzaklıkla kıyaslanabileceğini bu nedenle x-ışınlarının kristaller tarafından kırınıma uğratılmasının mümkün olabileceğini düşünmüş ve bunu ispatlamak için deneyler yapmıştır. Bu deneylerde bir bakır sülfat kristali dar bir x-ışını demetinin yolu üzerine konmuş ve kırınıma uğrayan demeti kaydetmek için fotoğraf plağı yerleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda x-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratıldığı ve fotoğraf plağı üzerinde lekeler bıraktığını gözlemlemiştir. Ayrıca bu deneyler sonucunda atomların kristaller içerisinde periyodik olarak yerleşmiş oldukları ispatlanmıştır. Bu deneyleri analiz eden İngiliz fizikçi W.L. Bragg kırınım için gerekli olan şartları Laue’nin kullandığından daha basit bir matematiksel formda geliştirmiş ve NaCl, KCl, KBr ve KI’nın kristal yapılarını incelemiştir.

X-ışınlarının dalga boylarının kristal içindeki boşluklarla aynı olması, kristal hakkında bilgi edinmeyi kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle x-ışınları, kristal

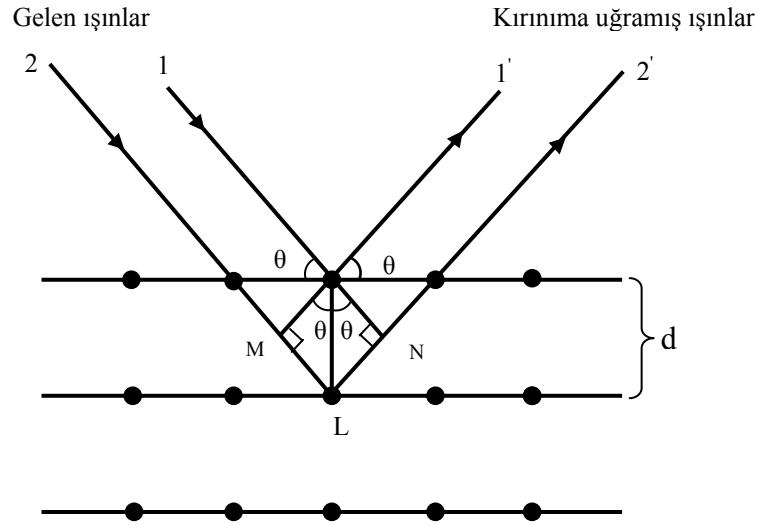
yapı analizinde önemli bir yer tutmaktadır. Ayrıca kristal yapı analizinde, dalga boyları x-ışınının dalga boyu kadar küçük olan nötronlar veya elektronlar da kullanılmaktadır.

4.2. X-Işını Kırınımı

Katıların kristal yapıları, katıyı oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle oluşur.

Kristal yapıların analizinde x-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. X-ışınları, uygun şartlarda kristal içerisinde kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan ışınların doğrultusu; kristalin birim hücrelerinin şekli ve boyutları hakkında, bu ışınların şiddeti ise; birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi vermektedir. Bir x-ışınının enerjisi, dalga boyuyla ters orantılıdır ve enerjisi $E=hC/\lambda$ dir. Dalga boyları, görünür ışığın dalga boylarından daha küçük olup 0,1Å ile 100 Å arasında değişir. Kristal yapılarıyla ilgili çalışmalarda, dalga boyları 0,2 Å ile 2,5 Å arasında olan x-ışınları kullanılır. Bu çalışmada dalga boyu $\lambda=1,54$ Å olan CuK_{α} ışını kullanılmıştır.

X-ışınlarının kristal içerisinde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekir. Bir kristal materyale, tek dalga boyu elektromanyetik dalgalar olan x-ışınları gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Bu nedenle kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalga boyuna sahip ışın yayınlırlar. Böylece kristaldeki her atomun bütün elektronları, x-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışına yaparlar. Bu durumda, kristal içinde örgü noktalarındaki atomların her biri aynı faz ve frekansta ışına yapan birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışınlar atomların düzenli bir biçimde dizili olmalarından dolayı, bazı yönlerde birbirini kuvvetlendirirken, bazı yönlerde ise birbirini zayıflatırlar. Yani bu ışınlar bazı yönlerde yapıcı, bazı yönlerde ise yıkıcı girişim yaparlar. Girişim ile kuvvetlenmiş ışınlar, bir fotoğraf filmi üzerinde desen oluşturarak görünür hale getirilebilirler. Kuvvetlenmenin olduğu yönlerin bağlı bulunduğu kurallar Bragg yasası ile verilir.



Şekil 4.1. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımına uğratılması

Bir kristalde kırınım olayının açıklanması W.L.Bragg tarafından yapılmıştır. Bu yasayı açıklamak için Şekil 4.1'de gösterildiği gibi aralarındaki mesafe d olan birbirine paralel bir düzlemler takımı ele alalım. Bu paralel düzlemlere λ dalga boyulu x-ışınları θ açısında gelsinler. Ancak x-ışınlarının kırılmadığını kabul edelim. Bu durumda, her düzlemdeki atomlardan; x-ışınları, düzlemle θ açısı yapacak şekilde Snell yasasına (geliş açısı ile yansıma açısı birbirine eşittir) göre yansır. Bu ışınlar, yol farkından dolayı birbirini kuvvetlendirici veya zayıflatıcı yönde etkilerler.

Kuvvetlendirici girişimi düzlemden yansıyan aynı fazdaki ışınlar meydana getirir. Bu şartın sağlanabilmesi için Şekil 4.1'de görülebileceği gibi gelen 1 ve 2 numaralı ışınlar arasındaki yol farkının λ dalga boyunun tam katları olmasıdır. Böylece 1 ve 2 gelen ışınları arasındaki yol farkı,

$$\text{yol farkı} = ML + LN = d \sin \theta + d \sin \theta$$

şeklindedir. Buradan,

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (4-1)$$

elde edilir ve bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada, d ; kristal düzlemleri arasındaki mesafe, n ; 1,2,3... değerlerini alabilen yansıma mertebesi, λ ; gelen

ışının dalga boyu ve θ ise; kristal düzlemleri üzerine düşen ışınların düzlemlerle yaptıkları açıdır. Denklem (4-1)'e göre gelen ışınlar arasındaki yol farkı ancak gelen ışının bazı açılarında dalga boyunun tam katları olur. Bu açığa Bragg açısı denir. X- ışını kristalografisinde genellikle birinci mertebe ile çalışılır ($n=1$). Çünkü kırınımına uğrayan ışının şiddeti hızla azalır.

Deneysel bakımdan Bragg yasasından iki şekilde faydalanılır. λ dalga boyu bilinen x- ışınını kullanarak, Bragg açısı θ 'nın ölçülmesiyle kristal içindeki paralel düzlemler arası mesafe 'd' bulunabilir. Buna ilave olarak, kristal içindeki atom koordinatlarını veren Bragg yansımalarının şiddeti ölçülerek kristal yapı analizi gerçekleştirilir. Buna, x- ışınları kristal yapı analizi denir. Diğer taraftan d düzlemler arası mesafesi bilinen bir kristal kullanılır ve Bragg açısı θ ölçülerek, gelen ışınların dalga boyları ' λ ' tayin edilebilir. Bu yöntem x-ışınları spektroskopisidir. Ayrıca hesaplanan dalga boylarında, ışımayı yapan maddede hangi elementlerin bulunduğu da saptanabilir. Bu yöntemde de x-ışınları floresans analizi denir.

Verilen bir kristalin üzerine x-ışınları düştüğünde meydana gelebilecek kırınımın doğrultularının ya da 2θ 'nın tespit edilmesi önemlidir. Bu nedenle herhangi bir düzlem takımı için kırınım açılarını belirleyen genel bir bağıntıya ihtiyaç vardır. Bu bağıntı Bragg yasası ile ilgili kristale ait düzlem mesafeleri denklemlerinin birleştirilmesiyle bulunur.

Örneğin kübik kristal için;

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (n=1) \quad (4-2)$$

ve

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (4-3)$$

bağıntılarıyla verilir. Burada d; düzlemler arası mesafeyi, θ ; Bragg açısını, λ ; ışının dalga boyunu, a; birim hücre uzunluğunu, h,k,l ise düzlem miller indislerini ifade etmektedir. Denklem (4-3)'ün, denklem (4-2)'de yerine yazılmasıyla;

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (4-4)$$

bulunur. Bu denklem, λ dalga boylu gelen x-ışını için, hücre uzunluğu 'a' olan kübik bir kristalin (hkl) düzlemlerinden oluşacak kırınım için mümkün olan bütün Bragg açıları verir. Mesala (110) düzlemleri için;

$$\sin^2 \theta_{110} = \frac{\lambda^2}{2a^2} \text{ olur.}$$

Diğer kristal sistemleri için de benzer denklemler elde edilebilir. Bu örneklerden şu sonuca varılabilir; kırınım demetlerinin doğrultularını ölçerek bilinmeyen bir kristalin ancak birim hücresinin şeklini ve büyüklüğünü tayin edebiliriz. Eğer kristal atomlarının yerleri hakkında bilgi edinmek istiyorsak, kırınım demetlerinin şiddetlerini ölçmek gereklidir (Cullity, 1966).

Bragg yasası, verilen herhangi bir kristal için λ ve θ üzerine çok sınırlayıcı şartlar koyar. Tek dalgaboylu bir x-ışını, keyfi bir θ açısı ile kristale çarptığında, genel olarak hiç kırınım demeti meydana gelmez. Bragg yasasının gerçekleşmesi için deney boyunca ya λ ya da θ sürekli olarak değiştirilmelidir. Bunların değiştirilme tarzına göre üç çeşit kırınım yöntemi vardır (Cullity, 1966).

	<u>λ(Gelen ışının dalgaboyu)</u>	<u>θ (Gelme açısı)</u>
Laue yöntemi	Değişken	Sabit
Döner kristal yöntemi	Sabit	Değişken
Toz yöntemi	Sabit	Değişken

1) Laue Yöntemi: Kullanılan ilk kırınım yöntemidir. Bu yöntemde x-ışını tüpünden elde edilen sürekli spektruma sahip x-ışını demeti, demete göre sabit bir yönelime sahip olacak şekilde tutturulan tek kristale gönderilir. Kristal içindeki her düzlem takımı için Bragg açısı θ sabittir. Sürekli spektruma sahip, gelen ışın demetinde bütün dalga boyları bulunduğundan; kristalde, aralarında d uzaklığı bulunan ve gelen ışınla θ açısı yapan her düzlem takımı için Bragg yasasını sağlayan dalga boylu ışınlar kırınıma uğrar.

Dolayısıyla her kırınım demeti farklı dalga boyuna sahiptir. Bu nedenle kırınıma uğrayan her demet, film düzlemi üzerinde bir kırınım noktası oluşturur.

Bu kırınım noktalarında, gelen ışının dalga boyu ölçülemediği için, düzlemler arası uzaklıkların gerçek değerleri belirlenemez ancak bunların oranları elde edilir. Bu yüzden birim hücrenin mutlak büyüklüğü değil, şekli ve simetrisi belirlenir.

Bu yöntemde, $0,2\text{Å}$ 'dan 2Å 'a kadar kadar değişen dalga boylu x-ışınları ve yaklaşık 1mm boyutlarında tek kristal numune kullanılır.

2) Döner Kristal Yöntemi: Bu yöntemde tek kristal, bir ekseni veya önemli bir kristalografik doğrultusu monokromatik x-ışını demetine dik olarak yerleştirilir. Kristal seçilen bir eksen etrafında döndürülür ve silindirik bir film kristalin etrafına konur. Kristalin ekseni ile film ekseni çakışmaktadır. Kristal döndürülürken Bragg yasasını gerçekleyen açılarda kırınım meydana gelecek ve fotoğraf filmi üzerinde düzenli lekeler oluşacaktır.

3) Toz Yöntemi: Bu yöntemde tek dalga boylu ışınlar ile polikristal ve toz haline getirilmiş numuneler kullanılır. Toz numune, merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüpün içine konur. Tek renkli ışın, tüpün dönme eksenine dik olacak şekilde ince bir demet halinde olmalıdır. Kırınımın kaydedileceği film, tüpün dönme ekseni ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilir.

Küçük kristal taneleri tüpte rastgele yöneldiğinden, her zaman Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bunun sonucu olarak, uygun açılarda kırınıma uğramış ışın saçılır. Tüpün içindeki örnek, tüple beraber tüpün ekseni etrafında döndürülürse, her yeni durum için başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Böylece, aynı dalga boylu ışın için, farklı her düzlem uzaklığına karşı gelen bir kırınım oluşur. Özel olarak, kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla tayin edilir (Cullity,1966).

Bu yöntemler içerisinde polikristal yapıların incelenmesinde kullanılan tek yöntem toz yöntemidir. Bu yöntemde kırınım desenleri, ışınların şiddetine ve değişen açılara bağlı olarak pikler halinde elde edilirler. Bu piklerin açı değerlerine göre, d mesafesi hesaplanır ve kristal yapı belirlenir. Piklerin şiddetlerinin keskin ve dar olması kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelmektedir.

Spray-pyrolysis yöntemi ile farklı taban sıcaklıklarda elde edilen CdO filmlerinin kristal yapıları, toz yöntemiyle oluşturulan x-ışını kırınım desenlerinden belirlenmiştir.

CdO yarıiletken filmlerinin tercihli yönelimini belirlemek için, tercihli yönelme katsayısı $TC_{(hkl)}$ kullanılır. Tercihli yönelme katsayısı,

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}}{\frac{1}{N}(\sum I_{(hkl)}/I_{o(hkl)})} \quad (4-5)$$

denklemini ile verilir. Burada; I/I_o , difraksiyona uğramış ışının ve numuneye gelen ışının şiddetlerinin oranını, N, difraksiyon sayısını ifade etmektedir. Tercihli bir yönelme için $TC_{(hkl)}$ değeri birden büyük olmalıdır (Barret ve Massalski, 1980).

4.3. CdO Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri

Spray- pyrolysis yöntemi ile çeşitli taban sıcaklıklarında elde edilen CdO filmlerinin x-ışını kırınım desenleri, Rigaku x-Ray Spektrophotometresinde $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ dalga boylu CuK_{α} ışını kullanılarak 20° - 70° aralığında elde edilmiştir.

Filmlerin kırınım desenleri incelendiğinde piklerin genişlikleri ve şiddetleri filmler arasında farklılık göstermektedir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve genişlikleri dar ise filmlerde kristallenmenin iyi olduğu, piklerin şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük ise filmlerde kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Pik genişlikleri büyük olan filmlerin amorf yapıya yakın olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada elde edilen CdO filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinde, piklerin üzerine parantez içerisinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri ve parantezin üzerine de hangi kristale ait olduğu belirtilmiştir.

Şekil 4.2'de $150 \pm 5^{\circ}C$ taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden CdO filminin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Kristal yapısı kübik olup, CdO bileşiğine ait pikler tespit edilmiştir. Bu pikler (111), (200), (220), (311) ve (222) dir. Bu

taban sıcaklığında kristal atomları (111) ve (200) düzlemlerinde tercihli yönelime sahiptir. Ancak (111) düzleminin tercihli yönelimi daha baskındır.

Şekil 4.3'te $200\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden CdO filminin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Kristal yapısı kübik olup, CdO bileşiğine ait pikler tespit edilmiştir. Bu taban sıcaklığında kristal atomları (111) ve (200) düzlemlerinde tercihli yönelime sahiptir. Ancak (200) düzleminin tercihli yönelimi daha baskındır. (200) pikinin şiddeti artmış ve yarı pik genişliği azalmıştır. (111) pikinin şiddeti ise azalmıştır.

Şekil 4.4'te $250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden CdO filminin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Kristal yapısı kübik olup, CdO bileşiğine ait pikler tespit edilmiştir. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'e göre (200) pikinin şiddeti artmış, yarı bant genişliği azalmıştır. Bu nedenle kristalin bu sıcaklıktaki tercihli yönelimi (200) pikidir.

Şekil 4.5'te $300\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filmine ait x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninden CdO filminin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Kristal yapısı kübik olup, CdO bileşiğine ait pikler tespit edilmiştir. Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'e göre (200) şiddeti daha da artmış yarı bant genişliği azalmıştır. Bu pik en iyi oluşumunu bu sıcaklıkta göstermiştir.

CdO filminin kristal yapısına bakıldığında taban sıcaklık arttığında (111) pikinin şiddeti azalmış, yarı pik genişliği artmıştır. Bu demektir ki bu pik için sıcaklık yükseldikçe kristallenme azalmaktadır. (200) piki içinse sıcaklık artışı pikin şiddetini artırmakta, yarı bant genişliğini azaltmaktadır. Bu pik için ise yüksek sıcaklıklarda kristallenme artmaktadır. Diğer pikler için sıcaklık artışı; ilk önce piklerin şiddetini artırmakta daha sonra azaltmaktadır, yarı pik genişliklerini ise artırmaktadır.

Genel olarak kırınım desenleri incelendiğinde sıcaklık artışı kristal yapıyı (111) yöneliminden (200) tercihli yönelimine kaydırmaktadır. Ayrıca taban sıcaklığı arttıkça filmlerin kristallenmenin daha iyi olduğu görülmektedir.

CdO filminin x-ışını kırınım deseninden elde edilen sonuçlar literatürdeki CdO filmlerinin sonuçlarıyla uyum içindedir (Zhao ve Morel, 2002; Vigil ve Cruz 2001; Lokhande ve Uplane, 2001; Reddy ve Sravani, 1998).

CdO filminin kırınım desenleri incelendiğinde 200°C'den 250°C'ye geçişte pik şiddetlerinde çok fazla bir artış gözlenmektedir. 250°C'den 300°C'ye geçişte önemli bir artış gözlenmemektedir. Bu yüzden 250°C taban sıcaklığında film üretmek daha ekonomik ve daha verimli olacağı önerilebilir.

Çeşitli taban sıcaklıklarında elde edilen CdO yarıiletken filminin kristal özellikleri, tercihli yönelme katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 4.1. 150±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filminin kristal özellikleri, tercihli yönelme katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri

150±5 °C				
2θ	hkl	Şiddet	I/I ₀	TC
33,04	111	1659	100	2,006
38,04	200	1249	75,57	1,517
55,34	220	562	34,78	0,698
65,88	311	362	27,9	0,556
69,24	222	198	11,2	0,224

Çizelge 4.2. 200±5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filminin kristal özellikleri, tercihli yönelme katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri

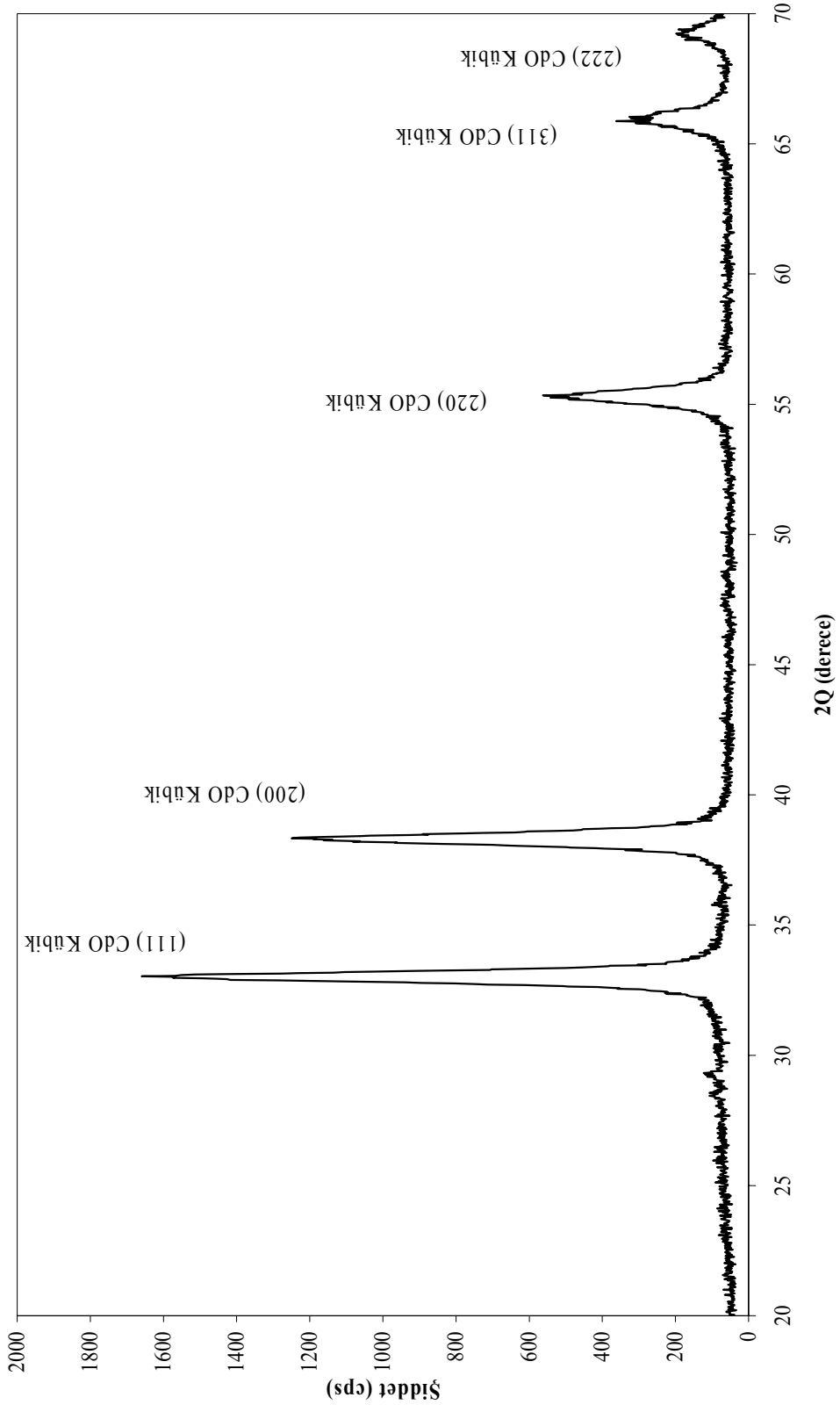
200±5 °C				
2θ	hkl	Şiddet	I/I ₀	TC
33	111	1488	89	1,671
38,38	200	1647	100	1,877
55,46	220	624	40	0,751
66,12	311	402	25,45	0,478
69,28	222	175	11,81	0,222

Çizelge 4.3. 250 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filminin kristal özellikleri, tercihli yönelme katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri

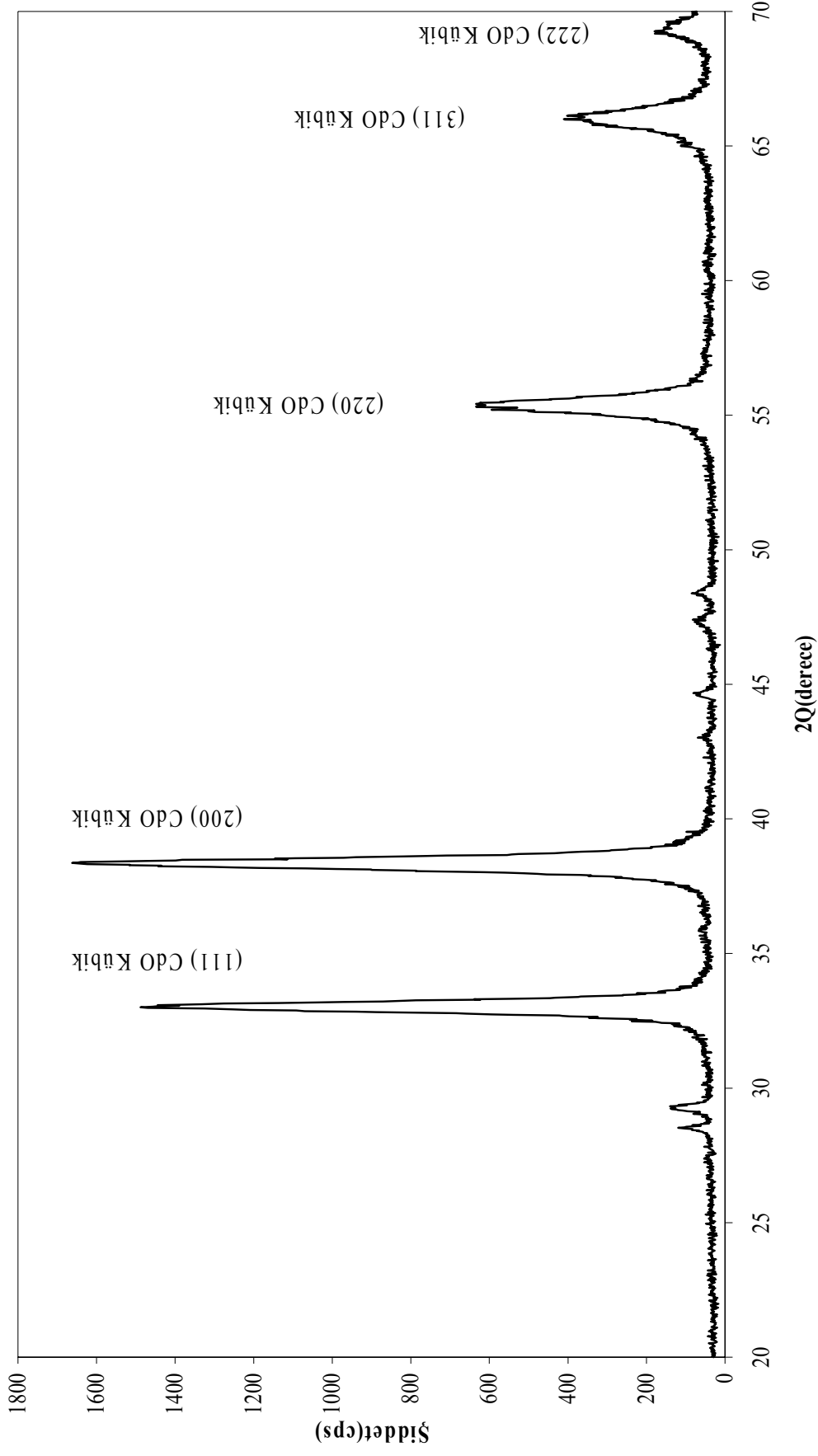
250±5 °C				
2θ	hkl	Şiddet	I/I₀	TC
33,06	111	1112	20	0,58
38,38	200	5495	100	2,9
55,44	220	466	9,09	0,26
66,2	311	467	9,08	0,26

Çizelge 4.4. 300 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filminin kristal özellikleri, tercihli yönelme katsayıları ve x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen pik şiddetleri

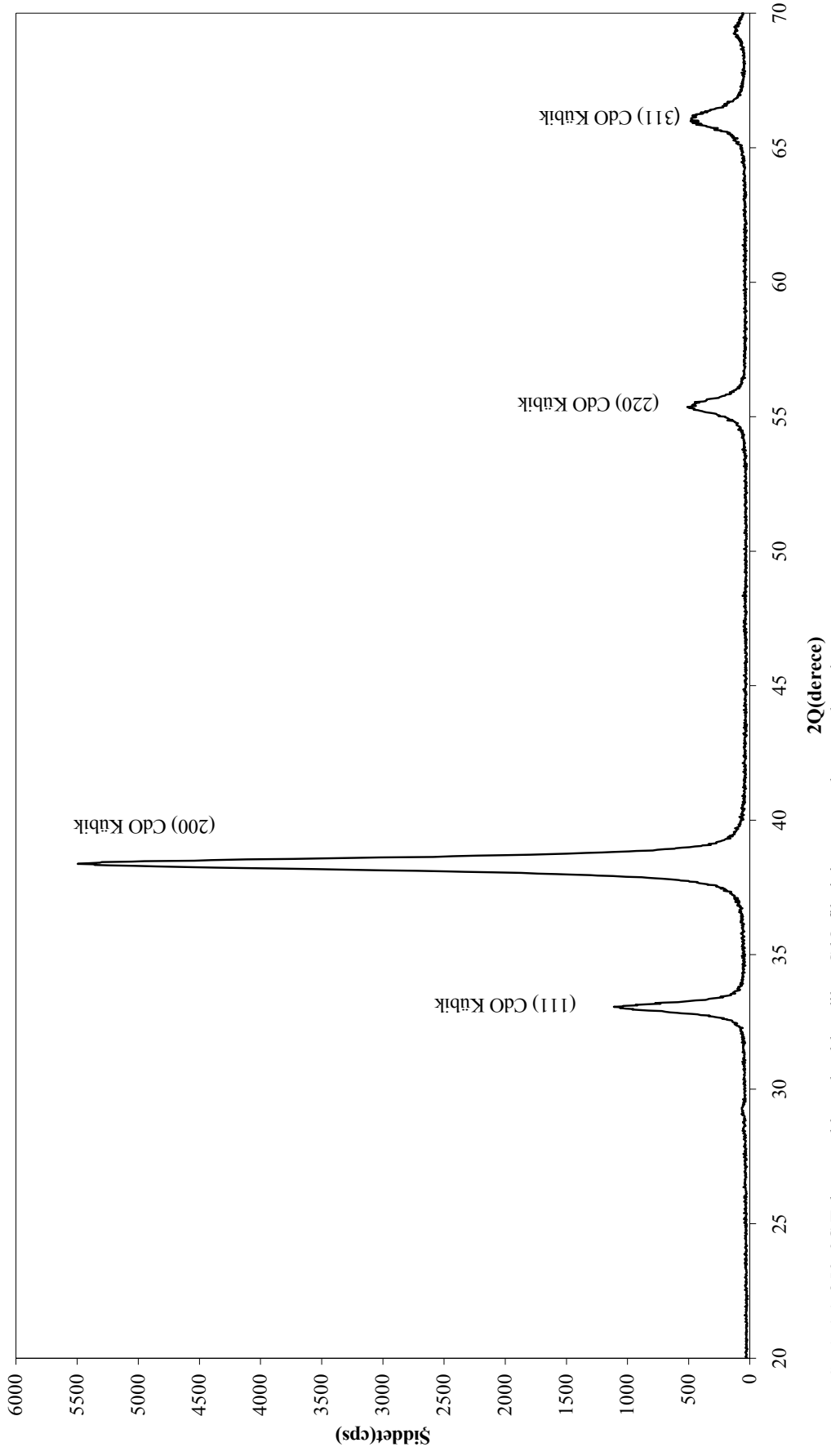
300±5 °C				
2θ	hkl	Şiddet	I/I₀	TC
33,2	111	743	10,28	0,34
38,48	200	7186	100	3,38
55,58	220	271	4,20	0,142
66,22	311	277	3,79	0,128



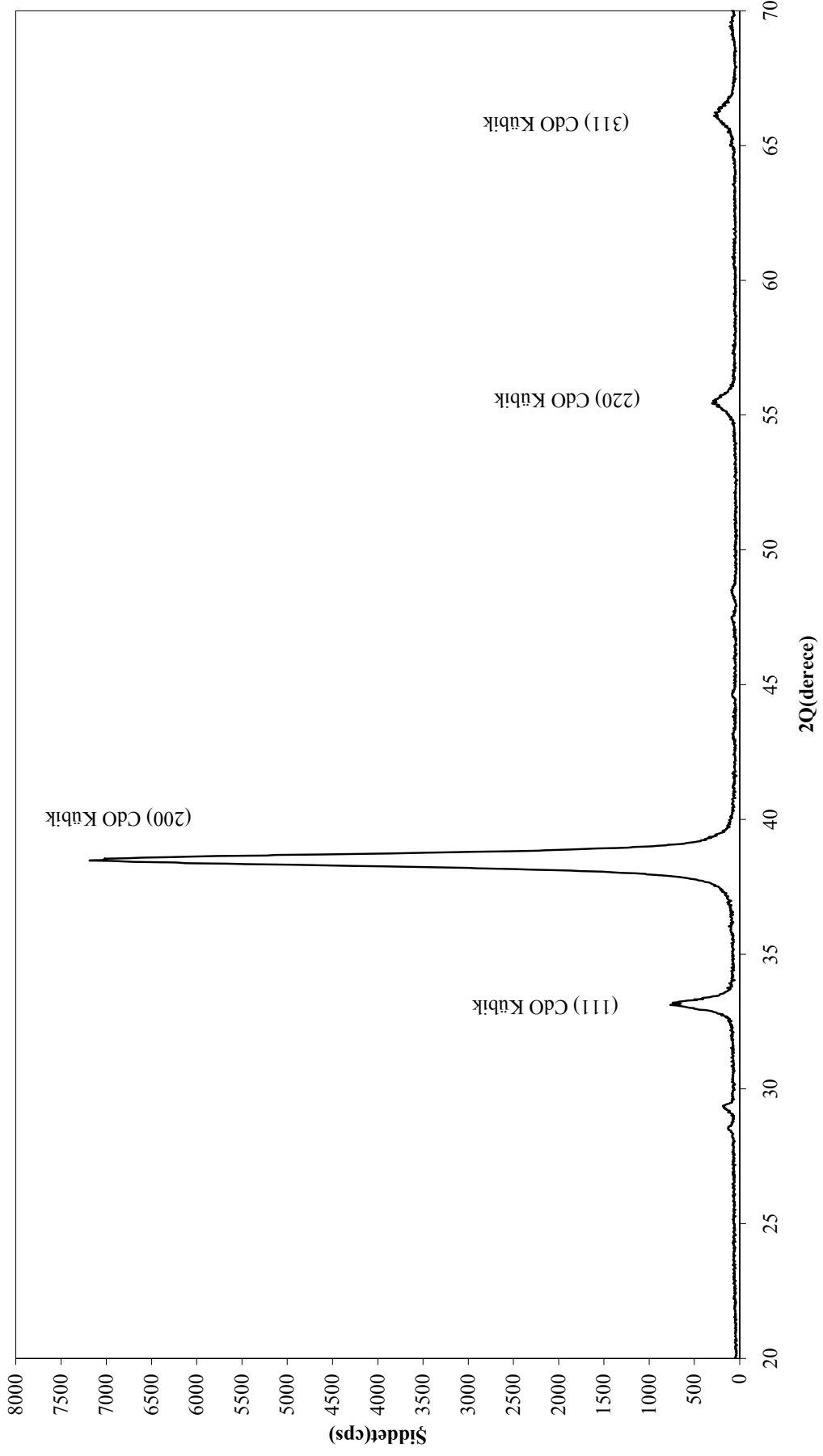
Şekil 4.2. 150±5°C Taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin x - ışını kırınım deseni



Şekil 4.3. 200±5°C Taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin x - ışını kırınım deseni



Şekil 4.4. 250±°C Taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin x - ışını kırınım deseni



Şekil 4.5. 300±5°C Taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin x-ışın kırınım deseni

5. CdO FİLMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI

5.1. Giriş

Absorpsiyon, bir materyale gelen elektromagnetik dalgalarla, bu materyalde bulunan elektriksel yüklerin etkileşmesi sonucu açığa çıkan enerji kaybı olarak tanımlanır. Elektromagnetik ışınım, bir madde ile karşılaştığında madde üzerine dik gelmiyorsa; kırılabilir, yansıtılabilir, saçılabilir veya absorplanabilir.

Kuantum teorisine göre hc/λ enerjili bir foton, atom tarafından absorplanırsa atomun temel seviyesindeki elektronlar uyarılır ve enerjisi daha büyük olan kararsız uyarılmış enerji seviyelerine geçerler. Elektronik seviyeler arasındaki geçiş enerjisi,

$$E_i - E_0 = hc/\lambda \quad (5-1)$$

Planck eşitliği ile verilir. Burada E_i ve E_0 , sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin enerjisi, h Planck sabiti, c ışık hızı ve λ absorplanan ışığın dalga boyudur. Denklemden belirtilen enerji farkı her madde için özgün olduğundan, absorplanan ışının frekanslarının incelenmesi numunenin bazı özelliklerini belirlemede kullanılır (Skoog ve Holler, 1998).

Kalınlığı x olan herhangi bir materyal üzerine elektromagnetik dalga etki ettiğinde, absorpsiyon;

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5-2)$$

bağıntısıyla verilir (Cullity 1966). Burada I_0 ; materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddetini, I ; x kalınlıklı materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddetini ve α ise lineer absorpsiyon katsayısını ifade etmektedir. Denklem (5-2)'den görüldüğü gibi, lineer absorpsiyon katsayısı büyüdükçe materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddeti o derece azalmaktadır. Ayrıca lineer absorpsiyon katsayısı α , materyalin yapısına ve elektromagnetik dalganın dalga boyuna bağlıdır.

5.2. Yarıiletkenlerde Absorpsiyon Olayı

Yarıiletkenlerin bant yapısının belirlenmesinde kullanılan en yaygın ve en basit yöntem optik absorpsiyon yöntemidir. Optik absorpsiyon yöntemi; katı madde tarafından absorplanan elektromagnetik ışının frekanslarının incelenmesi ilkesine dayanan spektrum yöntemidir.

Yarıiletkenlerde elektromagnetik ışınla, yüklü taneciklerin etkileşmeleri sonucu ışığın absorplanmasının belirgin nedenleri vardır. Kristal kusurları dikkate alınmadığında bu nedenler;

- 1) Kristalde titreşimlerin oluşması,
- 2) İzinli bantlardaki elektron ve hollerin uyarılması,
- 3) Eksiton (bağlı elektron-hol çifti) oluşturulması,
- 4) Yasak enerji aralığı içindeki yerleşik seviyelerin uyarılması,
- 5) Valans bandından iletim bandına yasak enerji aralığını geçecek şekilde elektronların uyarılması, şeklinde olabilir (Mott ve Davis, 1971).

Ayrıca yarıiletkenlerde bant yapısından dolayı gelen ışının absorplanması farklı şekillerde gerçekleşir. Bu nedenle birbirinden farklı absorpsiyon olayları meydana gelir. Bu olaylar;

- a) temel absorpsiyon olayı,
- b) eksitonların absorpsiyonu,
- c) serbest taşıyıcıların absorpsiyonu,
- d) katkı atomlarının (impurity) absorpsiyonu,
- e) sıcak elektron yardımıyla absorpsiyon,
- f) eşelektronik tuzaklara (isoelectronic trap) bağlı absorpsiyon,
- g) akseptör-donör arası geçişler,
- h) bant içi geçişler,
- i) örgü absorpsiyonudur.

Bu absorpsiyon olaylarından bazıları bir yarıiletken materyalde aynı anda birlikte gerçekleşebilir.

5.2.1. Temel absorpsiyon

Yarıiletkenlerde valans bandındaki elektronlar yasak enerji aralığını geçebilecek kadar enerji alırlarsa iletim bandına geçebilirler. Valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için gereken minimum enerji, iletim bandının alt kıyısı ile valans bandının üst kıyısı arasındaki enerji farkı kadardır.

Temel absorpsiyon olayı, valans bandındaki elektronların absorpsiyon sonucu iletim bandına geçmeleri olarak tanımlanır. Bu olay fotonların yarıiletkenlerde meydana getirdiği en önemli uyarıdır. Temel absorpsiyon olayında bir elektron, yarıiletken materyal üzerine gelen elektromagnetik dalgadan bir foton absorplayarak valans bandından, iletim bandına geçer. Ayrıca elektron valans bandından iletim bandına geçerken valans bandında da bir hol oluşur. Ancak, temel absorpsiyon olayının gerçekleşmesi için; yarıiletkenin üzerine düşen fotonun enerjisi $h\nu$, yarıiletkenin E_g yasak enerji aralığı değerine eşit veya bu değerden büyük olması gerekir. Bu nedenle gelen fotonun frekansı;

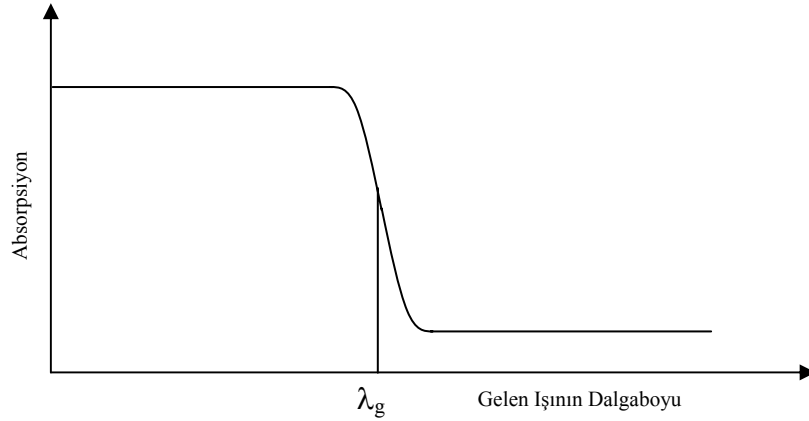
$$\nu \geq E_g/h \quad (5-3)$$

şeklinde olmalıdır. Burada, h ; Planck sabiti, E_g ; yasak enerji aralığıdır. (5-3) denkleminde görüldüğü gibi yarıiletkenler düşük frekans veya yüksek dalga boylu ışınları absorplayamazlar. Çünkü yüksek dalga boylu ışınların enerjisi valans bandındaki elektronların iletim bandına geçmesi için yeterli değildir. Bu nedenle absorpsiyon için bir sınır değeri tanımlanabilir. Bu sınır değerine absorpsiyon sınırı denir. Bu sınır değerindeki fotonun dalga boyu λ_g ;

$$\lambda_g = hc/E_g \quad (5-4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada c , ışığın boşluktaki hızını göstermektedir.

Yarıiletken bir materyal için temel absorpsiyon spektrumu Şekil 5.1.'de gösterilmiştir. Bu absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, λ_g dalga boyuna yakın dalga boylarında, absorpsiyonda sürekli bir artış gözlenmektedir. λ_g dalga boyundan sonra, absorpsiyon bir denge değerine ulaşmaktadır. Bu nedenle yarıiletken materyal, λ_g dalga boyundan büyük dalga boylarında absorplama yapmadığından hemen hemen geçirgen özellik göstermektedir. λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında ise kuvvetli absorplayıcı özellik göstermektedir. Böylece, şekilde görülen bu iki bölgeyi birbirinden ayıran sınıra temel absorpsiyon sınırı adı verilmektedir. Dalga boyunun daha düşük değerlerinde ya da yüksek enerjili durumlarda foton sayısı sabit kaldığından absorpsiyon sabit kalmaktadır. Çünkü enerji artışı foton sayısını arttırmamaktadır.



Şekil 5.1. Yarıiletken bir materyal için temel absorpsiyon spektrumu

Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon sınırında, direkt ve indirekt olmak üzere iki tür geçiş olayı meydana gelir. Bu iki geçişte de temel prensip valans bandındaki elektronun foton absorplayıp iletimbandına geçmesidir, ancak geçişte kullanılan yollar farklı olabilir.

5.2.1.1. Direkt bant geçişi

Bir yarıiletken materyalde, iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} değerine sahipse ($\Delta \vec{k}=0$), bu tür bantlara direkt bant adı verilir. Böyle materyallerde valans bandındaki bir elektron, enerjisi yasak enerji değerine eşit ya da bu değerden daha büyük olan bir

Direkt bant geçişinde enerjinin korunumu aşağıdaki gibi ifade edilir. Şekil 5.2.'de E_i ilk durum, E_s son durum enerji seviyesi ise ;

$$E_s = hv - |E_i| \quad (5-6)$$

olarak ifade edilir. Parabolik bantlarda ise,

$$E_s = E_g + \frac{\eta^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5-7)$$

ve

$$E_i = -\frac{\eta^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5-8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;

m_e^* ; elektronun etkin kütlesi

m_h^* ; holün etkin kütlesini göstermektedir.

(5-7) ve (5-8) denklemleri (5-6) denkleminde yerine yazılırsa,

$$hv - E_g = \frac{\eta^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5-9)$$

şeklinde elde edilir. Bu bağıntıda k yerine 0 yazılırsa, 1 geçişi için $hv = E_g$ bulunur.

Direkt bant geçişlerinde elektron-hol etkileşmesi veya eksiton oluşumu dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı α , gelen fotonun enerjisine,

$$\alpha(hv) = A^* (hv - E_g)^n \quad (5-10)$$

ifadesiyle bağlıdır. Buradaki A^* değeri,

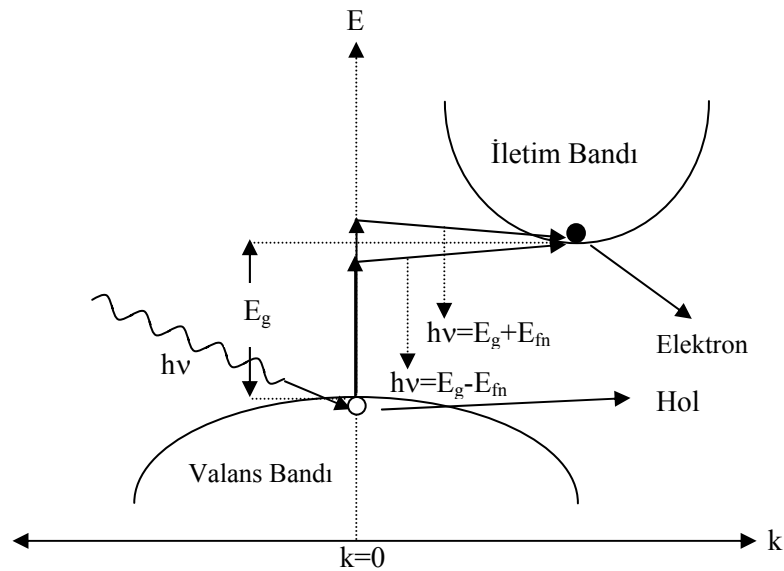
$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \right)^{3/2}}{n_0 c h^2 m_e^*} \quad (5-11)$$

ile verilir. Burada n_0 kırılma indisidir. (5-10) denklemindeki n değeri izinli direkt geçişler için 1/2, izinsiz direkt geçişler için ise 3/2 değerlerini alabilen sabittir (Pankove,1971; Farag ve Khodier, 1991).

InSb, InAs, InP, GaAs, GaSb, PbS, CdS , CdSe, CdTe, Cu₂O gibi materyaller direkt bant yapısına sahiptirler (Kittel, 1986).

5.2.1.2. İndirekt bant geçişi

Yarıiletkenlerde, iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu, enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} değerine sahip değil ise ($\Delta \vec{k} \neq 0$), böyle bantlara indirekt bant, bu bantlar arasındaki geçişe de indirekt bant geçişi denir. İndirekt bant geçişi Şekil 5.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Bir yarıiletkente indirekt bant geçişi

İndirekt bant geçişlerinde, elektron geçişi sonucu oluşan hol ve elektronun \vec{k} değerleri birbirinden farklıdır. Bu farkı gelen foton, momentumu çok küçük olmasından dolayı karşılayamaz. Dolayısıyla valans bandından iletim bandına bir elektronun; momentumun korunumunu sağlayarak geçiş yapabilmesi için, ortamdan bir fononun absorplanması ya da ortamda bir fononun üretilmesi gerekmektedir. Bu durumda, momentumun korunumu;

$$\eta_{\vec{k}}^{\nu} = \eta_{\vec{k}_c}^{\nu} \pm \eta_{\vec{k}_{fn}}^{\nu} \quad (5-12)$$

bağıntısıyla verilir (Kittel, 1986). Burada; \vec{k} ile \vec{k}_{fn} , sırasıyla fotona ve fonona eşlik eden dalga vektörleridir, \vec{k}_c ise k uzayında valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. Denklem (5-12)'deki, (+) işareti fonon üretilerek, (-) işareti fonon absorplanarak yapılan geçişleri ifade etmektedir.

İndirekt bant geçişinde fonon üretimi ya da emisyonu ve fonon absorplanması durumlarında enerjinin korunumu aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$h\nu_e = E_g + h\nu_{fn} \quad (\text{Fonon emisyonu için}) \quad (5-13)$$

$$h\nu_a = E_g - h\nu_{fn} \quad (\text{Fonon absorpsiyonu için}) \quad (5-14)$$

Burada $h\nu_{fn}$ fononun enerjisidir. Fononun enerji değeri $\approx 0,01-0,03$ eV olup yasak enerji aralığına kıyasla küçük bir değerdir. Ayrıca, Şekil 5.3.'de sadece eşik değerler için geçişler gösterilmiştir. Genelde iki bandın tüm noktaları arasında geçişler olabilir ve bu geçişlerde enerji ve momentum korunur (Kittel, 1986).

Fonon absorpsiyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı ($h\nu > E_g - h\nu_{fn}$ için)

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_{fn})^n}{\exp\left(\frac{E_{fn}}{kT}\right) - 1} \quad (5-15)$$

ile verilir. Fonon emisyonlu geçişler için absorpsiyon katsayısı ($h\nu > E_g + E_{fn}$ için)

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{fn})^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_{fn}}{kT}\right)} \quad (5-16)$$

ile verilir. Hem fonon absorpsiyonu, hem de fonon emisyonu olduğu durumda (5-15) ve (5-16) denklemleri toplanarak;

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_{fn})^n}{\exp\left(\frac{E_{fn}}{kT}\right) - 1} + \frac{A(h\nu - E_g + E_{fn})^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_{fn}}{kT}\right)} \quad (5-17)$$

ifadesi elde edilir. Burada A değeri, (5-11) denklemiyle ifade edilen A^* 'a benzer sabittir. Denklemdaki n değeri ise, indirekt bant geçişli bir yarıiletken için 2 (izinli geçiş), veya 3 (izinsiz geçiş) değerlerini alabilen sabittir (Pankove, 1971; Mott ve Davis, 1971).

5.3. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde en sık kullanılan iki yöntem, iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi ve optik absorpsiyon yöntemidir. Yarıiletkenler üzerinde yapılan ilk çalışmalarda, iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde kullanılan standart bir yöntem olmakla birlikte, günümüzde yapılan çalışmalarda ise yasak enerji aralıkları, çoğu kez optik yöntemlerle belirlenmektedir (Omar, 1975).

İletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı, has bölgenin iletkenliği için denklem (2-29)'da verilmiştir. Bu durumda elektron konsantrasyonu sıcaklıkla eksponansiyel olarak artar (Omar, 1975). Böylece sıcaklık ile iletkenlik arasındaki bağıntı,

$$\sigma_i = f(T) e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (5-18)$$

ile verilir Burada $f(T)$ yalnız sıcaklığa zayıf bağlı olan bir fonksiyondur (Ayrıca parçacıkların etkin kütlelerine ve mobilitelerine de bağlıdır). Bu denklem yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarını belirlemede kullanılır. Eğer bu denklemin her iki tarafının logaritması alınırsa;

$$\log \sigma_i = \log f(T) - 0,217 (E_g / kT) \quad (5-19)$$

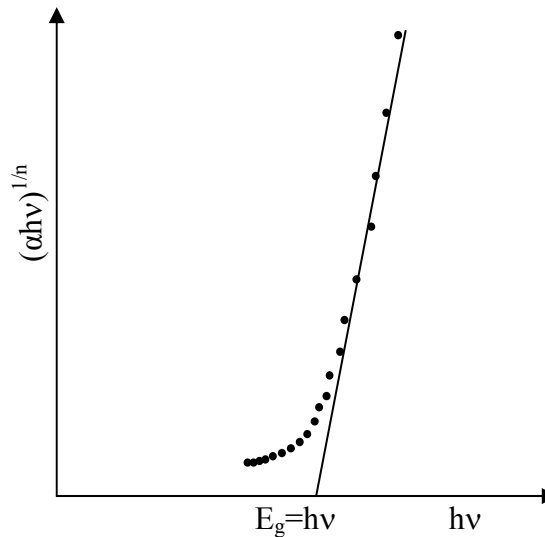
bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıda $f(T)$ ihmal edilerek, $\log \sigma_i$ 'nin $(1/T)$ 'ye göre grafiği çizilirse bir doğru elde edilir, bu doğrunun eğimi ise $0,217 (E_g/k)$ 'ya eşittir ve yasak enerji aralığını belirler.

Optik yöntemde, yarıiletkenin temel absorpsiyon spektrumundan yararlanarak yasak enerji aralığı belirlenir. Bunun için absorpsiyon katsayısı ile yasak enerji aralığı arasındaki bağıntı,

$\alpha(h\nu) \approx (h\nu - E_g)^n$ denklemi ile belirlenmişti. Eğer bu denklemin her iki tarafının $1/n$ ' ninci üssü alınırsa,

$$(\alpha h\nu)^{1/n} \approx (h\nu - E_g) \quad (5-20)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı gerek yarıiletkenin bant türünün belirlenmesinde gerekse yasak enerji aralığının belirlenmesinde kullanılır. Yarıiletkenin bant türü belirlenirken $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'in grafikleri, direkt ve indirekt izinli geçiş için $1/2$ ve 2 olan n değeri yerine konularak çizilir. Grafiklerde doğrusal bölgelere bakılır. En doğrusal bölge hangisinde elde ediliyorsa n 'in değerine bakılıp bant türünün direkt veya indirekt olduğu belirlenir (Gaffar ve El-Fadl, 2003). Bant aralığı belirlenirken ise Şekil 5.4.'deki gibi $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'in grafiği çizilir. Elde edilen grafiğin linear kısmının $h\nu$ 'yü, $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 'da kestiği nokta yasak enerji aralığını verir.



Şekil 5.4. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının fotonun enerjisine göre değişiminden, yasak enerji aralığının belirlenmesi

5.4. CdO Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

Farklı taban sıcaklıklarda spray-pyrolysis yöntemiyle elde edilen CdO filmlerinin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumları 200-900nm tarama bölgesine sahip Shimadzu UV-2101 PC UV-VIS Scanning Spectrophotometer cihazından elde edilmiştir. Elde edilen CdO filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/n}$ grafikleri n yerine mümkün olan bütün değerler (1/2, 3/2, 2 ve 3) çizilmiştir. Elde edilen grafiklerde n yerine 1/2 konulduğunda en iyi lineerlik belirlenmiştir. Böylece CdO filmlerinin direkt bant geçişine sahip oldukları ve yasak enerji aralığı değerleri 2,30–2,62 eV arasında değiştiği belirlenmiştir.

Şekil 5.6.'de $T=150\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşdede $(\alpha h\nu)^2$ 'nin fotonun enerjisi ($h\nu$)'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans 645 nm dalga boyundan başlayarak 445nm dalga boyuna kadar hızlı biçimde artmaktadır. Bu absorpsiyon sınırının dışında 645 nm dalga boyundan daha büyük dalga boylarında materyal hemen hemen geçirgen ve 445 nm dalga boyundan küçük dalga boylarında ise kuvvetli absorplayıcı özellik göstermektedir (Şekil 5.5.a.). Şekil 5.6.b'deki değişimin lineer kısmının foton enerjisi $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği nokta materyalin yasak enerji aralığı değeridir. Bu yasak enerji aralığı değeri $E_g=2,30\text{eV}$ olarak belirlenmiştir.

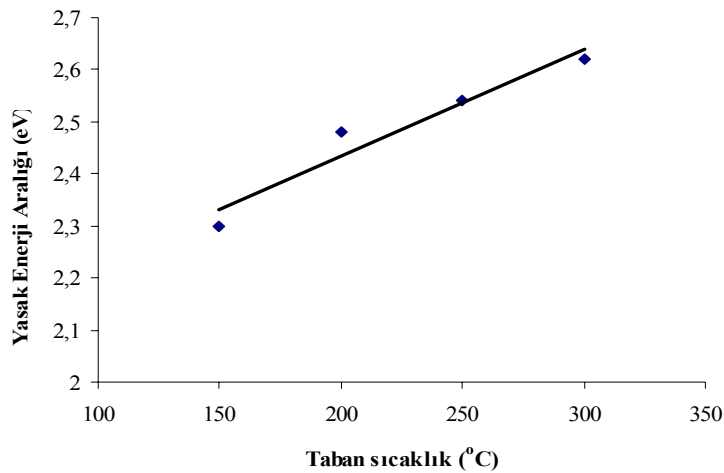
Şekil 5.7.'de $T=200\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşdede $(\alpha h\nu)^2$ 'nin fotonun enerjisi ($h\nu$)'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans 600 nm dalga boyundan başlayarak 450 nm dalga boyuna kadar hızlı biçimde artmaktadır. Şekil 5.7.b'deki değişimin lineer kısmının foton enerjisi $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği nokta materyalin yasak enerji aralığı değeridir. Bu yasak enerji aralığı değeri $E_g=2,48\text{eV}$ olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.8.'de $T=250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşdede $(\alpha h\nu)^2$ 'nin fotonun enerjisi ($h\nu$)'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans

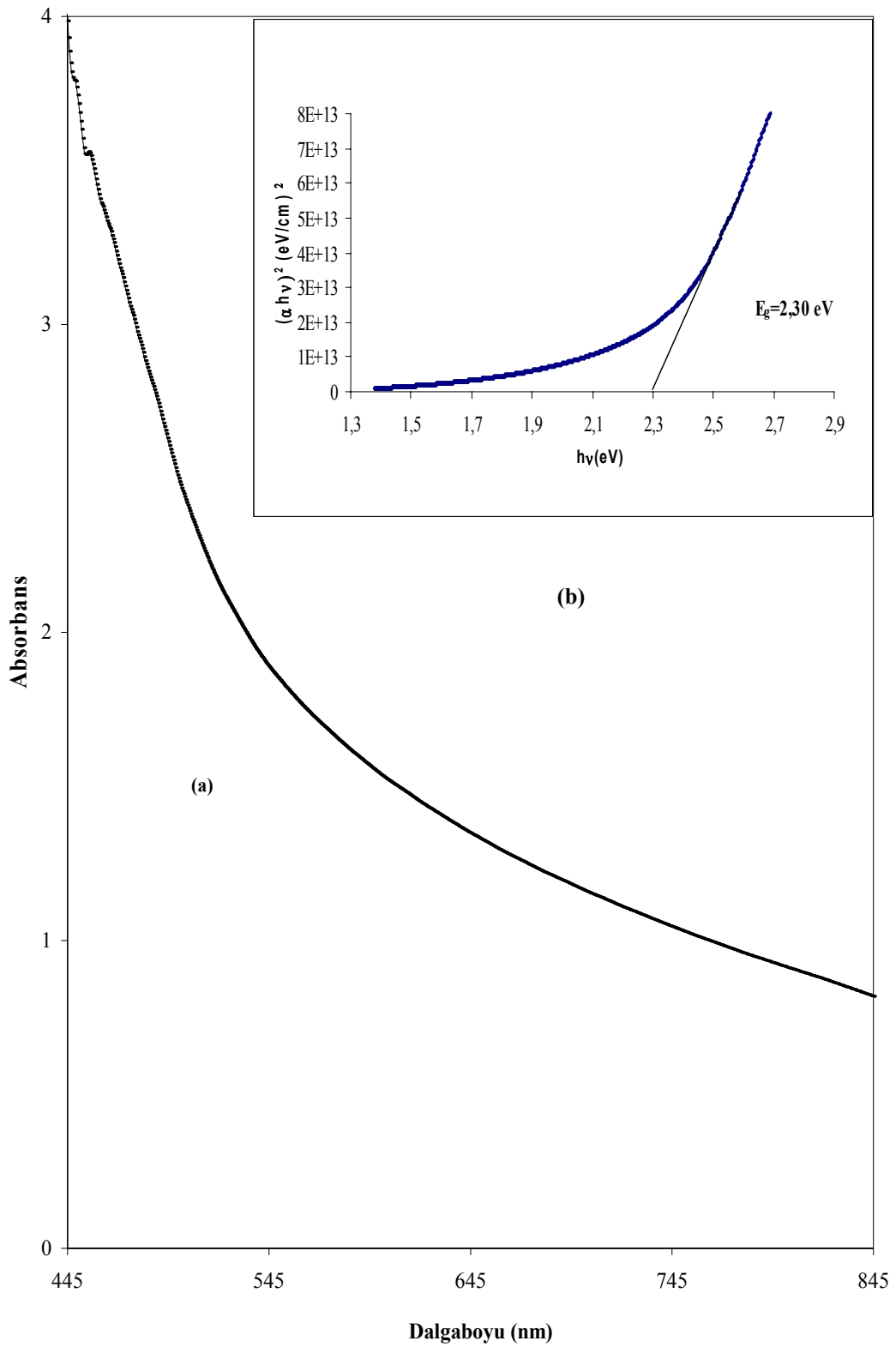
590 nm dalga boyundan başlayarak 440 nm dalga boyuna kadar hızlı biçimde artmaktadır. Şekil 5.8.b'deki değişimin lineer kısmının foton enerjisi $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği nokta materyalin yasak enerji aralığı değeridir. Bu yasak enerji aralığı değeri $E_g=2,54\text{eV}$ olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.9.'de $T=300\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu (a) ve sağ üst köşede $(\alpha h\nu)^2$ 'nin fotonun enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişimi (b) görülmektedir. Absorbans 575 nm dalga boyundan başlayarak 425 nm dalga boyuna kadar hızlı biçimde artmaktadır. Şekil 5.9.b'deki değişimin lineer kısmının foton enerjisi $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği nokta materyalin yasak enerji aralığı değeridir. Bu yasak enerji aralığı değeri $E_g=2,62\text{ eV}$ olarak belirlenmiştir.

Elde edilen CdO yarıiletken filmleri için, taban sıcaklığın artmasıyla yasak enerji aralıklarının arttığı tespit edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla filmlerdeki kristallenme iyileşmektedir. Filmlerin yasak enerji aralıklarındaki artış bu iyileşmeye bağlı olabilir. Bu sonuç literatürdeki çalışmalarla uyum içindedir. (Subramanyam ve Rao, 2001; Lokhande ve Uplane, 2001). Lokhande ve Uplane 350, 400 ve 450°C taban sıcaklığında elde ettikleri CdO yarıiletken filmi için yasak enerji aralığı değerlerini 2,25-2,37 eV arasında hesaplamışlardır. CdO filmi ile yapılan başka bir çalışmada taban sıcaklığa bağlı olarak yasak enerji aralığının azaldığı gözlenmiştir(Reddy ve Sravani, 1998). CdO filmlerinin taban sıcaklığa bağlı olarak, yasak enerji aralıklarındaki değişim Şekil 5.5.'de gösterilmiştir.

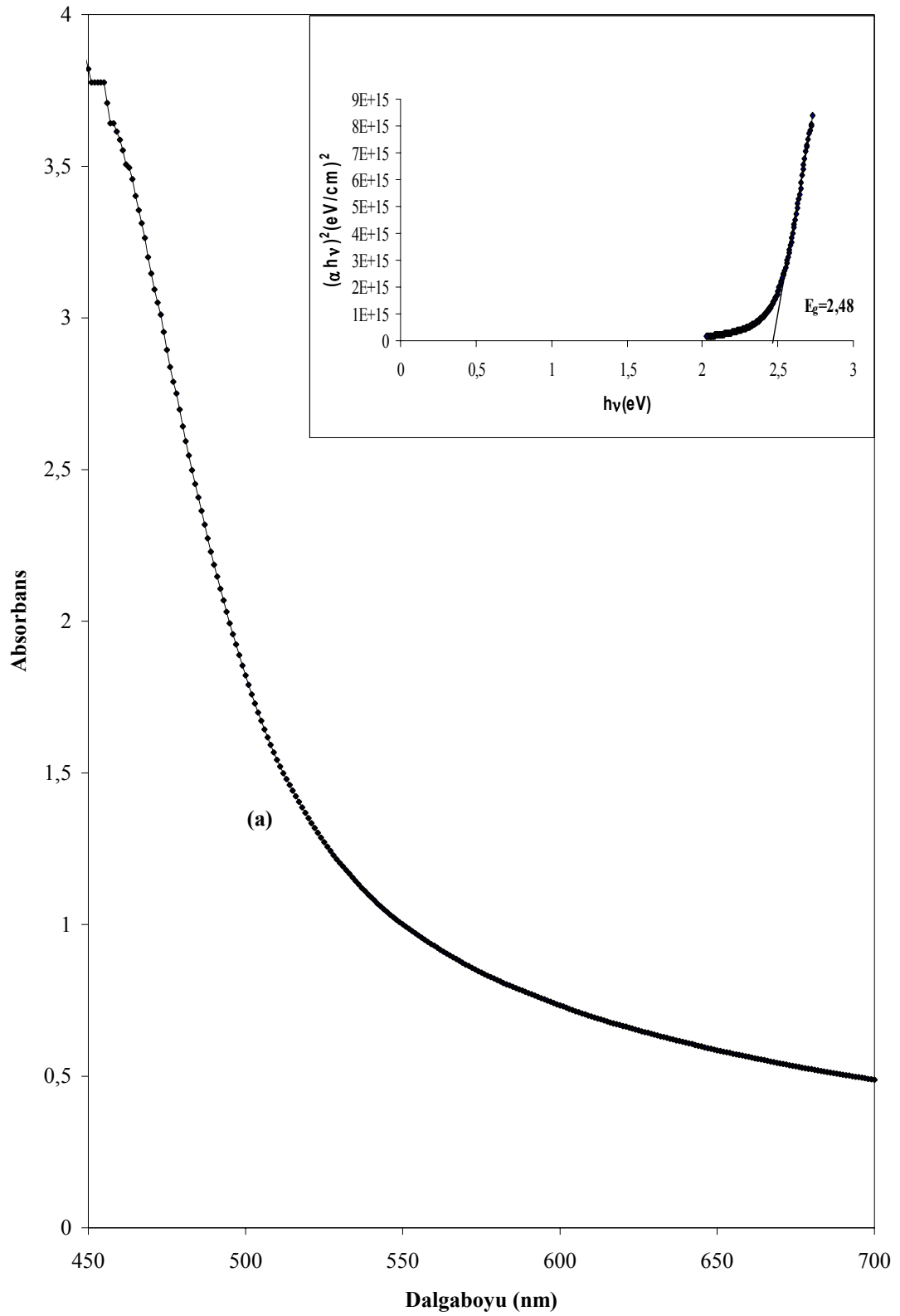


Şekil 5.5. CdO Yarıiletken filmlerinin taban sıcaklığına göre yasak enerji aralığının değişimi



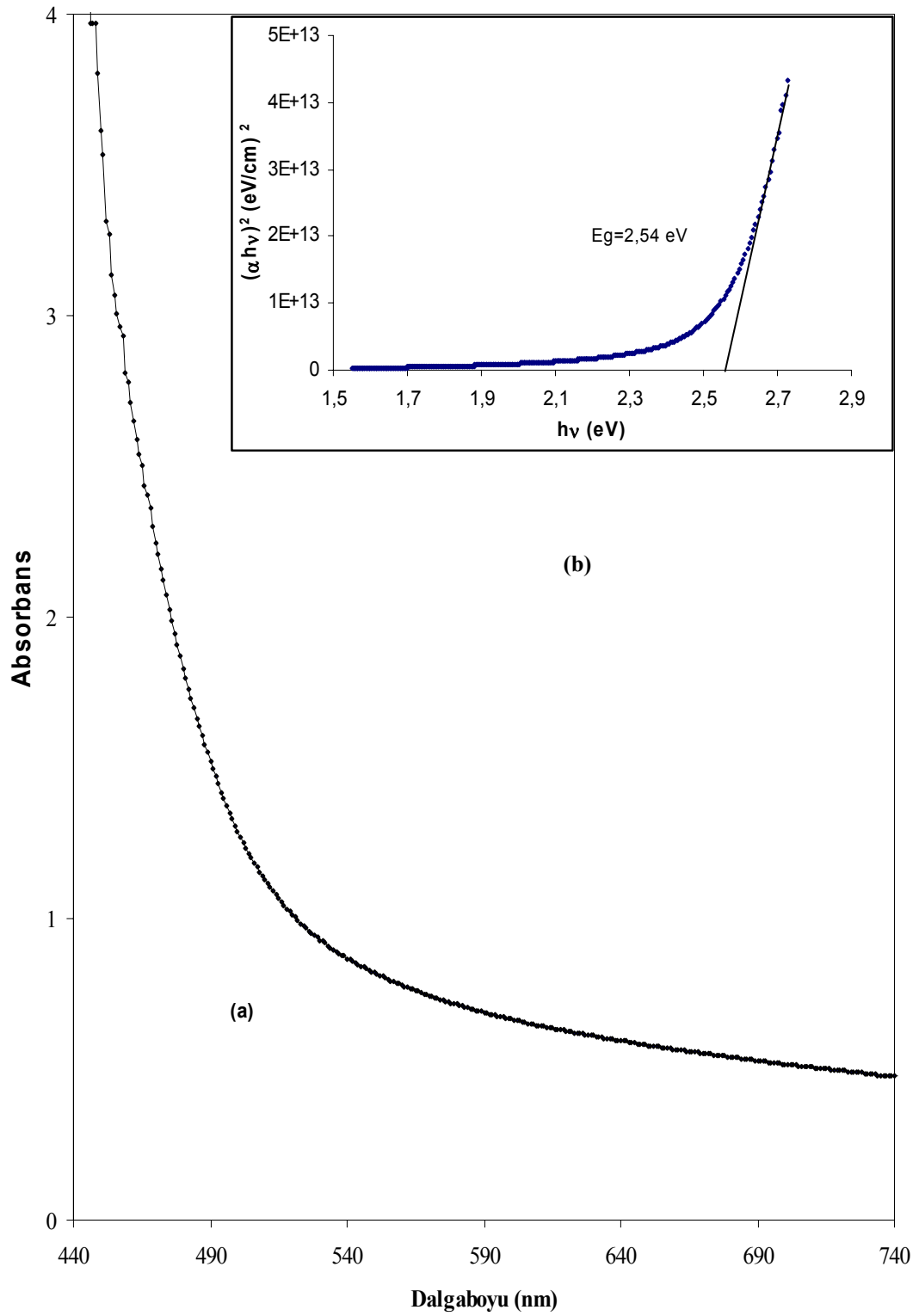
Şekil 5.6. 150±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin oda sıcaklığında

(a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi



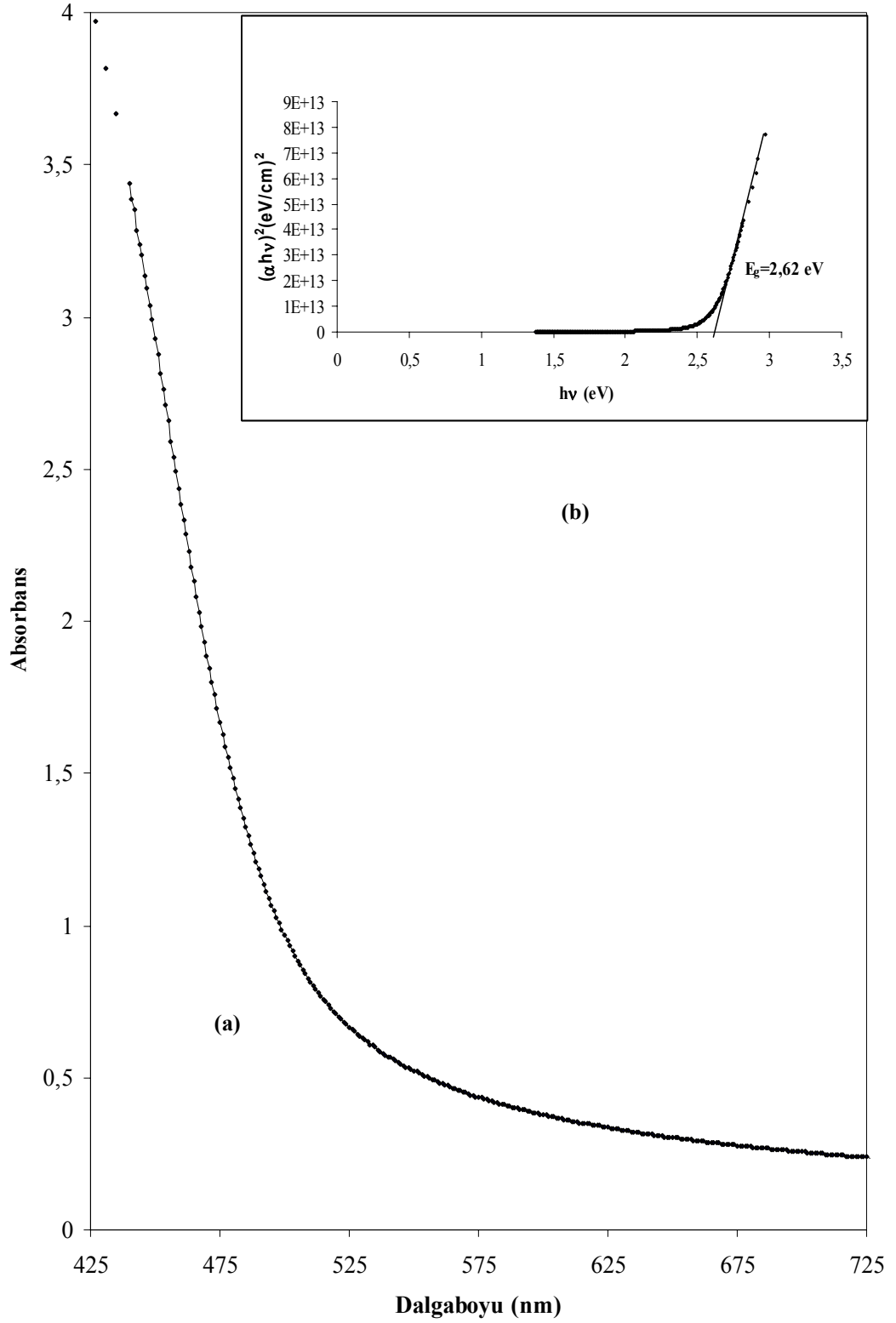
Şekil 5.7. $200 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin oda sıcaklığında

(a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi



Şekil 5.8. 250±5°C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin oda sıcaklığında

(a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi



Şekil 5.9. $300 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin oda sıcaklığında

(a) temel absorpsiyon spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi

6. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada CdO yarıiletken bileşiği spray pyrolysis yöntemi ile cam tabanlar üzerine $150\pm 5^\circ\text{C}$, $200\pm 5^\circ\text{C}$, $250\pm 5^\circ\text{C}$ ve $300\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin x- ışını spektrumları incelenmiş ve belirlenen taban sıcaklıklardaki yasak enerji aralıkları bulunmuştur.

Elde edilen CdO yarıiletken filmlerin kalınlıkları tartı metodu kullanarak $1,02\text{-}1,465\ \mu\text{m}$ arasında değiştiği hesaplanmıştır.

Elde edilen CdO filmlerin elektriksel türü sıcak-uç (hot probe) yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Filmler n-tipi iletim özelliği göstermektedir.

CdO filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinden, kübik (NaCl) ve polikristal yapıda kristallendikleri belirlenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinde CdO bileşiğine ait pikler ASTM kartları yardımıyla tespit edilmiştir. CdO bileşiğine ait pikler her taban sıcaklığında yaklaşık aynı derecelerde rastlanmıştır. Elde edilen filmlerin kırınım desenlerindeki fark, piklerin şiddetlerinin zayıf veya kuvvetli olması ve yarı pik genişliğinin dar veya geniş olmasıdır. Kırınım desenindeki piklerin şiddetleri büyük ve genişlikleri küçük ise filmlerde kristallenmenin iyi olduğu, piklerin şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük ise filmlerde kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Ayrıca kırınım desenlerindeki piklere bakıldığında 150°C hariç kristaldeki atomların tercihli yöneliminin (200) düzlemi olduğu gözlenmiştir. Çeşitli taban sıcaklıklarda elde edilen filmler arasında cam taban üzerine en iyi tutunmanın daha ekonomik ve verimli olması sebebiyle $250\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığı olduğu gözlenmiştir.

CdO filmlerin oda sıcaklığında elde edilen temel absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre değişimleri çizilmiştir. Bu değişimlerden filmlerin direkt bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. CdO filminin yasak enerji aralığı $2,30\text{-}2,62\ \text{eV}$ olarak bulunmuştur. Artan taban sıcaklığına bağlı olarak, filmlerin yasak enerji aralıklarında artış gözlemlenmiştir. Bulunan değerlerin literatürdeki sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir (Subramanyam ve Rao, 2001; Ferro ve Rodriguez, 2001; Ma, Ye ve Wang, 2003).

CdO yarıiletken filmlerinin taban sıcaklığına bağlı olarak yasak enerji aralıklarındaki artışın sebepleri aşağıdaki nedenlere bağlı olduğu düşünülmektedir:

CdO yarıiletken filmi geçirgen iletken oksit (TCO) olduğu için iletkenliğin büyük kısmı; oksijen eksikliği ve metal (Cd) atomlarının örgü içerisindeki interstitial pozisyonları işgal etmesi gibi kristal kusurlarından kaynaklanır. CdO dejenere yarıiletkenidir. Dolayısıyla Fermi enerji seviyesi iletim bandının içindedir. Donör gibi davranan oksijen boşlukları dejenereliği artırabilir. Aynı şekilde Cd interstitialler taban sıcaklığa bağlı olarak safsızlık atomu gibi davranıp dejenereliği artırabilir. Ayrıca film kalınlığının artışı, oksijen boşluklarının artmasına yol açabilir. Bu sebeplerden dolayı iletim bandının alt sınırı doludur. Dolayısıyla valans bandından bir elektronun iletim bandının dolu olan en alt sınırına değil, boş olan daha üst enerji seviyesine çıkması için yasak enerji aralığından daha büyük bir enerjiye ihtiyaç vardır. Bu nedenle CdO yarıiletken filmlerinin taban sıcaklığına bağlı olarak yasak enerji aralıklarında bir artış gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Afify, H.H., Nasser, S.A. ve Demian S.E. (1991), *Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray-pyrolysis*, Journal of materials Science: Materials in Electronics , **2**, 152-156.
- Ashrafi, A.B.M.A ve Kumana, H. (2002), *CdO epitaxial layers grown on (001) GaAs surfaces by metalorganic molecular-beam epitaxy*, Journal of Crystal Growth, 237-239.
- Aybek, A.Ş. (1996), *Zn(In₂S₃)S Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Baban, C., Rusu, G.G., Nicolaescu, I.I., Rusu, G.I. (2000), *Optical Properties of CdSe Films Deposited by the Quasi- Closed Volume Techique*, J. Phys.: Condens. Mater,**12**, 7687-7697.
- Barret, G., Massalski. (1980), Structure of Metals, **204** (Oxford; Pergamon).
- Bar-Lev, A. (1984), *Semiconductors and Electronic Devices*, Prentice-Hall International, London.
- Bar-Lev, A. (1993), *Semiconductors and Electronic Devices*, Prentice Hall, UK.
- Beiser, A. (1997), *Modern Fiziğin Kavramları*, (çev. G. ÖNENGÜT), Akademi Yayınları, İstanbul, Türkiye.
- Benramdane, N., Murad, W.A., Mısho, R.H., Zıane, M. ve Kebbab, Z. (1997), *A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO*, Materials Chemistry and Physics, **48**, 119-123.
- Chynoweth, T.A. ve Bube, R.H. (1980), *Electrical transport in ZnCdS films deposited by spray-pyrolysis*, Journal of Applied Physics , **51**, 1844-1846.
- Cullity, B.D. (1996), *X-Işınları Difraksiyonu*, (Çev.A.SÜMER), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye.
- Dikici, M. (1993), *Katıhal Fiziğine Giriş*, Ondokuz Mayıs Üniv. Yayınları, Samsun.
- Durlu, T.N. (1992), *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim Yayınları, Ankara.

- Edamura, T. ve Muto, J. (1993) , *Preparation and Properties of Electrodeposited Ternary CdS_xSe_{1-x} and Zn_xCd_{1-x}S Films*, Thin Solid Films, **226**, 135-139.
- Farag, B.S. ve Khodier, S.A. (1991), *Spectral Dependence of the Absorption Coefficient of Thin Films of Non Stoichiometric Cu_{2-x}Te*, Thin Solid Films, **205**, 52-56.
- Ferro, R. ve Rodriguez, J.A. (1999), *Some physical properties of F-doped CdO thin films deposited by spray pyrolysis*, Thin Solid Films, **347**, 295-298.
- Ferro, R. ve Rodriguez, J.A. (2000), *Influence of F- doping on the transmittance and electron affinity of CdO thin films suitable for solar cells technology*, Solar Energy Materials & Solar Cells **64**, 363-370.
- Ferro, R. ve Rodriguez, J.A. ve Vigil, O. (2001), Chemical composition and electrical conduction mechanism for CdO:F thin films deposited by spray pyrolysis, Materials Science and Engineering **B87**, 83-86.
- Gaffar, M.A., El-Fadl, A.A. ve Anooz, S.B. (2003), *Electron irradiation-induced effects on optical spectra of (NH₄)₂ZnCl₄:x Sr⁺² single crystals*, Crystal Resorce Technology, **38**, 83-99.
- Gezci, S. (1991), *Katıhal Fiziğine Giriş* İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul.
- Goyal, D.J ve Agashe, C. (1992), *Developmend of Transparent and Conductive ZnO Films by Spray Pyrolysis*, Journal of Materials Sience, **27**, 4705-4708.
- Jayakrishan, R. Ve Hodes, G. (2003), *Non-aqueous electrodeposition of ZnO and CdO films*, Thin Solids Films **440**, 19-25.
- Kittel, C. (1996), *Katıhal Fiziğine Giriş*, (Çev. B. KARAOĞLU), Güven Yayınları, İstanbul.
- Köse, S. (1993), *Spray pyrolysis metodu ile elde edilen Cd_{1-x}Zn_xS filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi*, Doktora tezi, Osmangazi Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Lı, X. ve ark. (2001), *A comparison of composite transparent conducting oxides based on the binary compound CdO and SnO₂*, NCPV Program Review Meeting, Conference Paper, National Renewable Energy Laboratory, Colarado, USA.
- Lokhande, B.J. ve Uplane, M.D. (2001), *Effect of deposition temperature on spray deposited cadmium oxide films*, Materials Research Bulletin, **36**, 439-447.

- Ma, D. ve Ye, Z. ve Wang, L. (2003), *Deposition and characteristics of CdO films with absolutely (200)-preferred orientation*, Materials Letters **58**, 128-131.
- Madelung, O. (1996), *Semiconductors-Basic Data*, Springer-Verlag, Berlin.
- Mott, N.F. ve Davis, E.A. (1971), *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Pres, London.
- Nag, B.R. (1980), *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Springer Verlag, New York.
- Omar, M.A. (1975), *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing Company Inc, Menlo Park, California.
- Oral, M. (1979), *Güneş Pilleri*, Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir.
- Pankove, J.I. (1971), *Optical Processes in Semiconductors*, Princeton Pres, New Jersey.
- Peker, D. (1999), *CuAlxIn1-xS2 Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Reddy Ramakrishna, K.T. ve Sravani, C. ve Miles, R.W. (1998), *Characterisation of CdO thin films deposited by activated reactive evaporation*, Journal of Crystal Growth **184/185**, 1031-1034.
- Rose, R. ve Wulff, J. (1986), *Malzemenin Yapı ve Özellikleri*, İTÜ Yayınları (Çeviri; K. Onaran ve S. Altıntaş), Cilt IV, İstanbul.
- Seeber, W.T., Abou-Helal, M.O., Barth, S., Beil, D., Höche, T., Afify, H.H. ve Demaian, S.E. (1999), *Transparent semiconducting ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis*, Materials Science Semiconductor Processing, **2**, 45-55.
- Siefert, W. (1984), *Properties of Thin In₂O₃ and SnO₂ Films Prepared by Corona Spray-Pyrolysis and a discussion of the Spray-Pyrolysis Process*, Thin Solid Films, **121**, 275-282.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A. (1998), *Enstrümental Analiz İlkeleri*, (Çev.E.KILIÇ, F.KÖSEOĞLU, H.YILMAZ), Bilim Yayınları, Ankara.
- Solmar, L. ve Walsh, D. (1970), *Lectures on the electrical properties of materials*, Oxford.

- Subramanyam, T.K. ve Rao Mohan, G. (2001), *Process parameter dependent property studies on CdO films prepared by DC reactive magnetron sputtering*, *Materials Chemistry and Physics*, **69**, 133-142.
- Sze, S. M. (1981), *Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, USA.
- Tabet-Derraz, H., Benramdane, N., Nacer, D., Bouzidi, A., Medles, M. (2002), *Investigations on ZnxCd1-xO thin films obtained by spray pyrolysis*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **73**, 249-259.
- Vigil, O., Cruz, F., ark. (2002), *Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis*, *Materials Chemistry and Physics*, **68**, 249-252.
- Zhao, Z., Morel, D.L. and Ferekides, C.S. (2002), *Electrical and optical properties of tin-doped CdO films deposited atmospheric metalorganic chemical vapor deposition*, *Thin Solid Films*, **413**, 203-211.
- Zor, M. (1982), *Spray-Pyrolysis ile elde edilen AgInS₂ Bileşiminin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Zor, M. (2000), *Bileşik Yarıiletkenlerin Elde Edilmesi ve Özelliklerinin Sıcaklığa Bağlı Olarak İncelenmesi*, Anadolu Üniversitesi ve Devlet Planlama Teşkilatı, Proje No: 97K120390, Eskişehir.