

**PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN ZnS  
FİMLERİNİN SANDVIÇ VE DÜZLEMSEL  
FORMLARDA ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ**

Evren TURAN

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz – 2007

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 031054**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Evren Turan'ın “Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen ZnS Filmlerinin Sandviç ve Düzlemsel Formlarda Elektriksel Özellikleri” başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi **21 Haziran 2007** tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. MUHSİN ZOR	.....
Üye : Prof. Dr. ÖNDER ORHUN	.....
Üye : Prof. Dr. H. HÜSEYİN ERKAYA	.....
Üye : Yard. Doç. Dr. SALİH KÖSE	.....
Üye : Yard. Doç. Dr. A. ŞENOL AYBEK	.....

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

Enstitü Müdürü

## ÖZET

**Doktora Tezi**

### **PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN ZnS FİMLERİNİN SANDVIÇ VE DÜZLEMSEL FORMLARDA ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ**

**Evren TURAN**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Muhsin ZOR**

**2007, 136 sayfa**

Polikristal ZnS yarıiletken filmleri planar ve sandviç yapılarında amorf ve ZnO kaplı cam tabanlar kullanılarak püskürtme yöntemiyle elde edilmiştir. Üretilen ZnS filmleri wurtzite yapıda kristallenmiştir ve 3.62 eV değerinde direkt bant aralığına sahiptir. Numunelerin elektriksel özellikleri, akım voltaj karakteristikleri ve 40–300 K sıcaklık bölgesinde, farklı ısıtma hızlarında ısı yolla uyarılmış akım ölçümü analizleri yardımıyla incelenmiştir. Isıtma hızı  $\beta_2=0.06$   $Ks^{-1}$  olmak üzere tuzaklardaki elektronların farklı başlangıç konsantrasyonları için elde edilen  $I(T)$  eğrileri, ZnS filmlerinin TSC eğrisinde gözlenen piklerin birinci-mertebeden özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. ZnS filminin tuzak parametrelerini belirlemek için, eğri uyumu yöntemi kullanılmıştır. Tuzakların frekans faktörü  $\nu$ , yakalama tesir kesiti  $S$  ve yoğunluğu  $N_t$  değerleri ZnS filmlerinin TSC eğrisinde gözlenen üç birinci-mertebeden pik için belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Isıl Yolla Uyarılmış Akım, Tuzak Parametreleri, Sandviç Yapı, Çinko Sülfür, Püskürtme Yöntemi

**ABSTRACT****PhD Dissertation****ELECTRICAL PROPERTIES OF ZnS FILMS PRODUCED BY SPRAY  
PYROLYSIS METHOD IN THE FORM OF SANDWICH AND PLANAR  
STRUCTURES****Evren TURAN****Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Muhsin ZOR****2007, 136 pages**

Polycrystalline ZnS semiconducting films have been prepared in planar and sandwich configurations by spray pyrolysis technique using amorphous and ZnO coated glass substrates. The produced ZnS films have been crystallized in a wurtzite structure and had a direct band gap energy of 3.62 eV. The electrical properties of the samples have been studied by an analysis based on current-voltage characteristics and the thermally stimulated current measurements performed in the temperature range of 40–300 K with various heating rates. A set of curves of  $I(T)$  for varying initial density of filled traps at a heating rate of  $\beta_2=0.06 \text{ K s}^{-1}$  indicate that the observed peaks in the TSC curve of ZnS films have first-order features. In order to evaluate the trap parameters of ZnS films, we have used the curve fitting method. The values of the frequency factor  $\nu$ , the capture cross section  $S$  and the concentration of the traps  $N_t$  have been determined for three first-order peaks in the TSC spectrum of ZnS.

**Keywords:** Thermally Stimulated Current, Trapping Parameters, Sandwich Structure, Zinc Sulphide, Spray Pyrolysis

## TEŞEKKÜR

Akademik çalışma hayatımın her aşamasında ve bu çalışmanın gerçekleşmesi süresince bilimsel katkılarını gördüğüm, tecrübelerinden yaralandığım ve öğrencisi olmaktan onur duyduğum saygıdeğer hocam Prof. Dr. Muhsin ZOR' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın her aşamasında bilgi birikimi ve bilimsel deneyimleri ile yardım ve desteklerini esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyelerinden çok değerli hocalarım Yard. Doç. Dr. A. Şenol AYBEK' e, Yard. Doç. Dr. Metin KUL' a, Yard. Doç. Dr. Sabiha AKSAY' a ve her zaman yanımda olduğunu bildiğim, bana güç veren en büyük desteğim, canım arkadaşım, çok değerli hocam Öğr. Gör. Tülay ÖZER' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Optik absorpsiyon spektrumlarının çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı' na, x-ışını kırınım deseninin çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanlığı' na teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim ve çalışmam süresince destek ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman evlatları olmaktan büyük onur ve mutluluk duyduğum canım Annem' e ve canım Babam' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın en zor günlerinde, en mutlu günlerinde ve en heyecanlı günlerinde varlığı ile bana güç veren, hayatını ailemize adayan, hayat arkadaşım, canım eşim Ali TURAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Evren TURAN

Temmuz 2007

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b>	<b>1</b>
1.1. Giriş .....	1
1.2. II-VI Grup Yarıiletken Bileşikler .....	3
1.3. ZnS Bileşiğinin Özellikleri.....	6
1.4. Amaç .....	7
<b>2. YARIİLETKENLER</b>	<b>9</b>
2.1. Giriş .....	9
2.2. Bant Yapısı .....	10
2.3. Taşıyıcı Yoğunluğu, Bant Aralığı ve Fermi Enerjisi .....	13
2.3.1. Has (intrinsic) yarıiletkenler.....	13
2.3.2. p ve n-tipi katkılama.....	19
2.3.3. Katkı bantları.....	21
2.4. Taşıyıcı İletimi .....	21
2.4.1. Sürüklenme akımı ve mobilite .....	22
2.4.2. Mobilite ve iletkenlik .....	23
<b>3. YARIİLETKEN FİMLERİN ELDE EDİLMESİ</b>	<b>25</b>
3.1. Giriş.....	25
3.2. Spray Pyrolysis Yöntemi.....	26
3.3. ZnS ve ZnO Filmlerinin Elde Edilmesi.....	28

3.3.1. Çözeltilerin hazırlanışı .....	29
3.3.2. Püskürtme kabini.....	31
3.3.3. Isıtıcı, sıcaklık kontrolü ve seçilen sıcaklıklar .....	31
3.3.4. Püskürtme başlığı .....	32
3.3.5. Püskürtme basıncı .....	33
3.3.6. Çözelti akış hızı.....	34
3.3.7. Deneyin yapılışı .....	34
3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları .....	37
<b>4. ZnS FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM ANALİZİ</b>	<b>38</b>
4.1. Giriş.....	38
4.2. X-ışını Kırınımı .....	39
4.3. ZnS Filmlerinin X-ışını Kırınım Deseni .....	42
<b>5. ZnS FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMU</b>	<b>46</b>
5.1. Giriş.....	46
5.2. Temel Absorpsiyon .....	47
5.2.1. Direkt bant geçişi .....	48
5.2.2. İndirekt bant geçişi.....	50
5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi.....	52
5.4. ZnS Yarıiletken Filmin Temel Absorpsiyon Spektrumu ve Yasak Enerji Aralığı.....	53
<b>6. DC İLETKENLİK</b>	<b>56</b>
6.1. Giriş.....	56
6.2. Metal – Yarıiletken Kontaklar.....	56
6.2.1. Omik kontak.....	57
6.3. Metal – Yarıiletken – Metal Yapıların Oluşturulması.....	60
6.4. Omik İletim ve Elde Edilen ZnS Yarıiletken Filmlerinin Akım – Voltaj Karakteristikleri .....	62
6.5. Sıcaklığa Bağlı DC İletkenlik.....	66

6.6. ZnO/Au/ZnS/Au Sandviç Yapıdaki Filmlerinin Sıcaklığa Bağlı Akım–Voltaj Karakteristikleri .....	69
<b>7. ZnS FİLMLERİNDE ISIL YOLLA UYARILMIŞ AKIM</b>	<b>73</b>
7.1. Giriş .....	73
7.2. Termoluminesans .....	74
7.3. Isıl Yolla Uyarılmış Elektron Emisyonu .....	75
7.4. Isıl Yolla Uyarılmış Depolarizasyon .....	76
7.5. Isıl Yolla Uyarılmış Akım .....	76
7.6. Diğer Isıl Yolla Uyarılmış Yöntemler .....	78
7.7. Adirovitch Teorisi .....	79
7.8. Isıl Yolla Uyarılmış Yöntemlerde Kinetik Denklemler .....	82
7.8.1. Birinci mertebeden kinetik .....	86
7.8.2. İkinci mertebeden kinetik .....	88
7.9. Isıl Yolla Uyarılmış İletkenlik Teorisi .....	89
7.10. Isıl Yolla Uyarılmış Eğrilerin Analizi .....	94
7.10.1. Akımdaki ilk artış yöntemi .....	96
7.10.2. Eğri uyumu yöntemi .....	100
7.10.3. Pik şekli yöntemi .....	104
7.10.4. Isıtma hızı yöntemi .....	108
7.11. ZnS Filmlerinin TSC Ölçümleri .....	110
7.12. ZnS Filmlerinde Isıl Yolla Uyarılmış Eğrilerin Analizi .....	115
<b>8. TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	<b>123</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>128</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. (a) yüzey merkezli kübik (fcc) yapı (b) zinc blende (sphalerite) kristal yapısı (Nag 1980) .....	4
1.2. (a) Hegzagonal kristal yapısı ve (b) Wurtzite kristal yapısı (Nag 1980).....	5
1.3. Wurtzite kristal yapıya sahip ZnS .....	7
2.1 (a) Yarıiletkenlerde bağ modeli ve (b) basit bant yapısı (Jenniches 2001).....	11
2.2. Silisyum (Si) ve Galyum Arsenik (GaAs) için gerçek bant yapıları (Jenniches 2001) .....	12
2.3. (a) Isıl dengede has, (b) n-tipi ve (c) p-tipi yarıiletkenler için soldan sağa doğru sırasıyla basit bant yapısı, durum yoğunluğu, Fermi-Dirac dağılımı ve yük konsantrasyonu (Jenniches 2001) .....	14
3.1. Spray pyrolysis yönteminde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği (Viguie ve Spitz 1975; Siefert 1984) .....	27
3.2. Spray pyrolysis deney seti.....	29
3.3. Spray-pyrolysis yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin gösterimi .....	33
4.1. Kristalde x-ışını kırınımı (Cullity ve Stock 2001; Ladd ve Palmer, 1978; Hammond 2001) .....	40
4.2. X-ışını spektrometresi (Cullity ve Stock 2001) .....	41
4.3. 490°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışını kırınım spektrumu.....	45
5.1. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu.....	47
5.2. Yarıiletkenlerde direkt bant geçişi (Pankove 1975).....	48
5.3. Yarıiletkenlerde indirekt bant geçişi (Pankove 1975).....	50
5.4. Yarıiletken materyalde absorpsiyon katsayısının foton enerjisine göre değişiminden yasak enerji aralığının belirlenmesi.....	52
5.5. 490°C taban elde edilen ZnS yarıiletken filmin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	54
5.6. 490°C taban elde edilen ZnS yarıiletken filmin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu.....	55

6.1. (a) Kontak öncesinde ve (b) kontak sonrası metal ve n-tipi yarıiletkenin enerji bant diyagramı ( $\phi_m \rangle \phi_s$ ) .....	58
6.2. (a) Kontak öncesinde ve (b) kontak sonrası metal ve n-tipi yarıiletkenin enerji bant diyagramı ( $\phi_m \langle \phi_s$ ) .....	60
6.3. Düzlemsel (a) ve sandviç formlarında (b) oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapıların kesit görünüşleri.....	61
6.4. Omik iletim için akım-voltaj karakteristiği.....	63
6.5. T=490°C taban sıcaklığında elde edilen Au-ZnS-Au planar yapıdaki yarıiletken filmin akım-voltaj karakteristiği .....	64
6.6. T=490°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmin akım-voltaj karakteristiği .....	65
6.7. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi (Bar-Lev 1993) .....	67
6.8. ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmin 100-300 K sıcaklık aralığında akım-voltaj karakteristiği.....	70
6.9. ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmin sabit voltaj değerleri için akım-sıcaklık değişimi .....	71
7.1. Yarıiletkenin yasak enerji aralığında enerji seviyeleri. $n$ , $m$ ve $n_c$ sırasıyla merkezlerde tuzaklanmış elektronların hollerin ve iletim bandındaki serbest elektronların yoğunluğudur. N tuzakların toplam yoğunluğu (dolu ve boş) (Chen ve Kirsh 1981; Furetta 2003) .....	79
7.2. Yarıiletkenin yasak enerji aralığında $N_1$ , $N_2$ ... elektron tuzakları serisi ve $M_1$ , $M_2$ ... hol merkezleri serisi (Chen ve Kirsh 1981; Furetta 2003) .....	83
7.3. Eşitlik (7.31) kullanılarak hesaplanan $n_c$ (T) piki. $E=0.4$ eV, $s_1= 10^{10} s^{-1}$ ve $\beta=0.5$ Ks <sup>-1</sup> (Chen 1969; Chen ve Kirsh 1981).....	93
7.4. Eşitlik (7.32) kullanılarak hesaplanan normalize TL $n_c$ (T) eğrileri. $E=0.1$ eV, $s = 10^5 s^{-1}$ $A_m=10^5$ cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ve $\alpha= 10^{-3}$ (Chen 1970; Chen ve Kirsh 1981) .....	94
7.5. GaAs için ısı yolla uyarılmış akım pikinden akımda ilk artış yöntemi ile tuzak seviyesinin belirlenmesi (Milnes 1973) .....	98
7.6. İki farklı tuzak enerji seviyesine sahip materyal için TSC eğrisi (Micocci ve Tepore 1996).....	99

7.7. Isıl temizleme işlemi sonucunda elde edilen TSC eğrisi (Micocci ve Tepore 1996) .....	100
7.8. Eğri uyumu tekniği uygulanmış bir TSC eğrisi ( $T_m=341$ K) (Cowell ve Woods 1967) .....	102
7.9. Eğri uyumu tekniği uygulanmış kompleks bir TSC eğrisi (Cowell ve Woods, 1967) .....	103
7.10. Pik şekli yönteminde eğri analizi için kullanılan noktaların şematik olarak gösterimi (Chen ve Kirsh 1981).....	105
7.11. (a) Isıl yolla uyarılmış akım deney sistemi ve (b) kriyostat cihazının kesit görünüşü (Zor 2003).....	111
7.12. ZnS numunelerde kontak materyal olarak kullanılan Au elektrotun transmittans spektrumu .....	113
7.13. Au-ZnS-Au planar yapıdaki yarıiletken film için ısıl yolla uyarılmış akım-sıcaklık grafiği .....	114
7.14. ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken film için ısıl yolla uyarılmış akım-sıcaklık grafiği .....	115
7.15. ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken film için farklı voltaj değerleri için ısıl yolla uyarılmış akım-sıcaklık eğrileri .....	117
7.16. Eğri uyumu yöntemi ile ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmin TSC eğrisinde ayırt edilen (deconvoluted) üç first order pik .....	120

## ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. ZnS ve ZnO yarıiletken filmlerin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilme özellikleri .....	35
4.1. 490°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS yarıiletken filmi için gözlenen ve standart $d$ değerlerinin karşılaştırması.....	43
6.1. Oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapılarda $d$ , $S$ ve $w$ değerleri.....	62
6.2. Elde edilen Au-ZnS-Au düzlemsel yapıdaki ve ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmlerinin elektriksel özellikleri.....	66
7.1. Pik şekli yöntemi ile aktivasyon enerjisini hesaplamada eşitlik (7.48)' de verilen katsayı değerleri (Chen ve Kirsh 1981) .....	108
7.2. ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki numune için eğri uyumu yöntemi ile hesaplanan tuzak parametreleri değerleri.....	121

## SİMGELER DİZİNİ

$T$	: Mutlak sıcaklık
$E_g$	: Yasak enerji aralığı
$m_c^*$	: Elektron etkin kütlesi
$m_v^*$	: Hol etkin kütlesi
$E_F$	: Fermi enerji seviyesi
$E_c$	: İletim bandı enerji seviyesi
$E_v$	: Valans bandı enerji seviyesi
$N_c$	: İletim bandı etkin durum yoğunluğu
$N_v$	: valans bant için etkin durum yoğunluğu
$n_i$	: Has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu
$E_d$	: Donör enerji seviyesi
$\epsilon_r$	: Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti
$E_H$	: Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi
$v_d$	: Sürüklenme hızı
$\tau_d$	: Ortalama çarpışma zamanı
$\mu$	: Mobilite
$J$	: Akım yoğunluğu
$\sigma$	: Elektriksel iletkenlik
$t$	: Film kalınlığı
$\Delta m$	: Filmin kütlesi
$S$	: Filmin yüzey alanı
$\rho_f$	: Film yoğunluğu
$\lambda$	: Gelen ışının dalgaboyu
$\theta$	: Bragg açısı
$d$	: Kristal düzlemleri arası uzaklık
$L$	: Kristal boyutu
$B$	: X-ışını kırınım piki yarı genişliği
$\alpha$	: Absorpsiyon katsayısı
$E_i$	: İlk durum enerji seviyesi

$E_s$	: Son durum enerji seviyesi
$E_{fn}$	: Fonon enerjisi
$e\phi_m$	: Metalin iş fonksiyonu
$e\phi_s$	: Yarıiletkenin iş fonksiyonu
$e\chi_s$	: Elektron afinitesi
$eV_{bi}$	: Built-in voltajı
$W$	: Kıtık bölgesinin genişliği
$\epsilon_r$	: Yarıiletkenin permitivitesi
$\epsilon_0$	: Serbest uzayın permitivitesi
$N_D$	: Yarıiletkendeki donör konsantrasyonu
$e\phi_B$	: Engel yüksekliği
$k$	: Boltzmann sabiti
$\Delta E$	: Aktivasyon enerjisi
$\beta$	: Lineer ısıtma hızı
$n$	: Merkezlerde tuzaklanmış elektronların yoğunluğu
$m$	: Merkezlerde tuzaklanmış hollerin yoğunluğu
$n_c$	: İletim bandındaki serbest elektron yoğunluğu
$n_0$	: Tuzaklardaki elektronların başlangıç konsantrasyonu
$m_0$	: Merkezlerdeki hollerin başlangıç konsantrasyonu
$n_{c0}$	: İletim bandındaki elektronların başlangıç konsantrasyonu
$A_m$	: Yeniden birleşme olasılığı
$\sigma_m$	: Yeniden birleşme (recombination) için yakalama tesir kesiti
$\sigma_n$	: Yeniden tuzaklanma (retrapping) için yakalama tesir kesiti
$s$	: Frekans faktörü (frequency factor)
$v$	: Serbest taşıyıcıların ısıtma hızı
$N$	: Tuzak konsantrasyonu
$A_n$	: Yeniden tuzaklanma olasılığı
$n_i$	: $i$ inci tuzak durumundaki elektron yoğunluğu
$m_j$	: $j$ inci yeniden birleşme merkezindeki hol yoğunluğu

- $\tau$  : Taşıyıcı ömürü (lifetime)  
 $S$  : Bir elektronun tuzaklanması için yakalama tesir kesiti  
 $\mu_g$  : Şekil faktörü (shape factor)  
 $T_m$  : Maksimum pik sıcaklığı  
 $I_m$  : Maksimum ısı yolla uyarılmış şiddet  
 $N_t$  : Tuzak yoğunluğu  
 $G^*$  : Fotoiletkenlik kazanç (photoconductive gain)  
 $J_{TSC}$  : Isıl yolla uyarılmış akım yoğunluğu  
 $\Phi$  : Foton akısı

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

### 1.1. Giriş

Teknolojik uygulamalarda yarıiletkenlerin önemi oldukça büyüktür. Elektronikte ve bilgisayar bilimindeki ilerlemeler yarıiletkenlerin özelliklerinin araştırılması ile mümkün olmuştur ve böylece teknolojik gelişmeler hız kazanmıştır.

1838 yılında elektroliz yoluyla ilk yarıiletken film elde edilmiş, daha sonra 1852 yılında Bunsen kimyasal tepkime ve yine aynı yıl Grove glow-discharge sputtering yöntemi ile metal filmler elde etmişlerdir. Bu gelişmeleri izleyen çalışmalar şu şekilde özetlenebilir: 1857'de Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma ile ilk metal filmi, 1887'de Nahrwold Joule ısıtması ile Pt ince filmleri elde etmek için vakum kullandı ve 1888'de Kundt yine aynı yöntemi kullanarak metal filmler elde etti. Vakum cihazlarının gelişmesine kadar, buharlaştırılan ince filmler akademik araştırmalar olarak kalmış ve bilimsel çekiciliğini korumuştur (Zor 1982).

Son yirmi yılda çeşitli yöntemler ile elde edilen yarıiletken filmler, katıların yapısı ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi araştırmada ve entegre devreler, optik ile ilgili aletler, anahtarlama ve magnetik bilgi depolayan aletler gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

Yarıiletken filmler tek katlı epitaksiyel (homoepitaxial) filmler, çok katlı epitaksiyel (heteroepitaxial) filmler ve polikristal filmler olmak üzere üç farklı yöntem ile elde edilmektedirler. İlk iki yöntem ile elde edilen filmler, gelişmiş teknoloji gerektirmesi nedeniyle maliyeti oldukça yüksektir. Polikristal filmler daha düşük maliyetli yöntemlerle elde edilebilirler ve elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle güneş pili, yarıiletken fotodetektörler gibi bir çok uygulama alanlarına sahiptirler. Bu nedenle polikristal filmler akademik araştırmalarda da yaygın olarak kullanılırlar.

Çağımızın ekonomik ve sosyal yaşantısının ayrılmaz bir parçası haline gelen yarıiletkenler, periyodik tabloda Si, Ge gibi IV. grup elementlerinden, GaAs ve InSb gibi III-V grup bileşiklerinden ve kısmen de ZnS, CdS ve ZnO gibi II-VI



grup bileşikleri ile bu bileşiklerin üçlü, dörtlü bileşiklerinden oluşacak şekilde geniş bir yelpaze oluşturmaktadırlar.

IV. grup elementleri genellikle kovalent bağ yapısına sahiptirler. Günümüzde özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan IV. grup yarıiletkenler silisyum (Si) ve germanyum (Ge) materyalleridir.

Bir diğer önemli yarıiletkenleri III-V grup ikili (binary) bileşikleri oluşturur. Bu gruptaki yarıiletken bileşiklere GaAs, GaP, InSb ve InAs gibi örnekler verilebilir. Bu grup bileşikler kübik (sphalerite) kristal yapısına sahiptirler ve atomlar arası bağ genellikle kovalent bağlıdır.

Periyodik tabloda IVA grubu elementlerinden III-V ve II-VI grup yarıiletkenlere doğru ilerlediğimizde, iyonik bağ karakteri artar. Artan iyonik bağ karakteri, enerji bant aralığının artmasına neden olur. Yüksek iyonik bağlanma elektronların pozitif-iyon çekirdeklerine daha sıkı bir biçimde bağlanmasına yol açar, ve böylece II-VI bileşikleri, III-V bileşikleri ile karşılaştırıldığında daha geniş bant aralıklarına sahiptirler.

II-VI grup yarıiletken bileşiklerinden olan ZnS yarıiletken filmleri elektrolüminesans aletlerinde (EL) geniş uygulamaları nedeniyle araştırmalarda oldukça ilgi çekmektedir. Cihazın dört esas tipi ac veya dc sürüş şekline ve aktif tabakanın kalınlığına bağlı olarak (toz veya ince film) ayırt edilmektedir. Yaygın olarak çalışılan ilk elektrolüminesans aleti 1936' da geliştirilen ZnS:Cu ac toz aletidir. Araştırmalarda ac ince film elektrolüminesans aletleri (ACTFEL) ve ac toz elektrolüminesans aletleri üretilmektedir. Literatürde ZnS yarıiletken bileşiğine Mn, Cu, Al gibi metal atomları katılarak elde edilen ince filmlerin elektriksel ve optik özellikleri detaylı olarak araştırılmıştır (Thornton 1962; Zavyalova ve ark. 1997; Ruffner ve ark. 1997; Waldrip ve ark. 2001; Sharma ve ark. 2006). Geniş enerji aralıklı yarıiletkenlerde derin seviyeler oluşturan metal atom katkılarının valans ve etkin atomik yükünün lüminesans karakteristikleri üzerine etkisi iyi bilinmektedir. Ac thin film EL aletleri laptop kişisel bilgisayarlarda düz ve pürüzsüz ekran yapımında ve ac toz EL aletleri ise LCD ekranlarda fon aydınlatması olarak kullanılmaktadır. İnce film EL ekranlar, dünyada %83 satış oranına sahip LCD ekranlara oranla yüksek maliyetli olmalarına rağmen bazı önemli avantajları nedeniyle tercih edilirler. Bu avantajlar

mükemmel görüntü özellikleri, hızlı cevap zamanı ve geniş bir sıcaklık bölgesinde (0-40°) hemen hemen sabit lüminesans özelliğidir. Bu nedenle ACTFEL aletleri ile ilgili araştırmalar son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir.

## 1.2. II-VI Grup Yarıiletken Bileşikler

Farklı elementlerden oluşan en önemli ikili yarıiletken bileşiklerden birisi de II-VI grup yarıiletken bileşiklerdir. Bu grup yarıiletken bileşikler genel olarak, M gibi daha elektropozitif bir element ile X gibi daha elektronegatif bir elementin oluşturduğu MX formundaki bileşikleridir. II-VI grup bileşikler Zn, Cd ve Hg gibi periyodik tablonun II A grubu elementlerini (M) ve S, Se ve Te gibi VI A grubu elementlerini (X) içerir (Smith 1990).

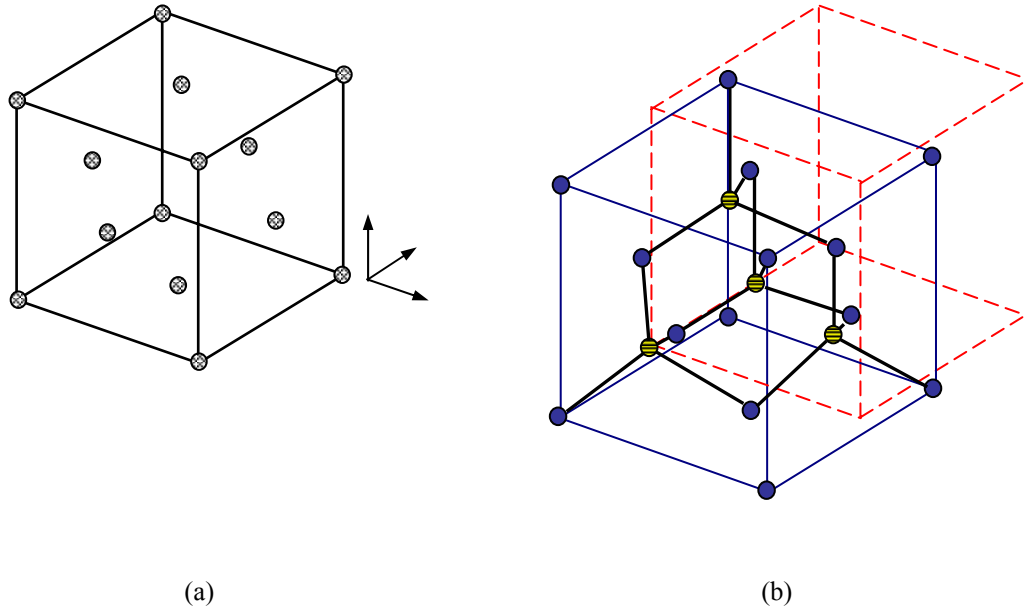
II-VI grup ikili bileşikler, 1.8 – 4 eV aralığında olmak üzere oldukça geniş enerji bant aralığına sahiptirler. Bu nedenle, geniş bant aralıklı yarıiletken materyaller olarak bilinirler ve farklı optiksel dalga boylarına sahip laserlerin yapımında kullanılmaktadırlar (Nag 1980). Bu grup materyaller iki önemli sebepten dolayı araştırmalar için ilgi çekmektedirler. Bu sebeplerden birincisi, gelişmiş optoelektronik aletlerin yapımında bu materyallere özgü özellikler ve diğeri ise elde edilmelerinde kullanılan hızlı ve gelişmiş tekniklerdir.

II-VI grup yarıiletken bileşikler, molecular beam epitaxy, kimyasal buhar depolama (CVD), sputtering, elektrodepozisyon, vakumda buharlaştırma, püskürtme (spray pyrolysis) gibi çeşitli yöntemlerle elde edilebilmektedirler.

II-VI grup bileşikler, yarıiletkenlerin ve yarıiletken aletlerin üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptirler. Bu bileşikler katot ışını tüplerinde pencere materyali olarak, elektrolüminesans cihazlarda, fotoiletkenlerde, güneş pillerinde, laser diyotlarda, ince film transistörlerinde, flash ve ultraviyole dedektörlerde kullanılmaktadırlar.

Bu grup yarıiletken bileşikler zinc-blende (sphalerite), wurtzite ya da sodyum klorür yapılarında kristalize olmaktadır. II-VI grup yarıiletken bileşiklerinden çinko sülfür (ZnS) zinc-blende veya wurtzite kristal yapılarına sahip olabilir.

Zinc-blende yapının uzay örgüsü yüzey merkezli kübik (face centered cubic, fcc) yapıdır. Kübik yapıda bir atom ikinci tür dört atomdan eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleşmiştir. Atomlar tetrahedral olarak birbirine bağlanmışlardır. Kübik zinc-blende kristal yapı, elmas yapının birbirinden çeyrek cisim köşegeni uzunluğu kadar ötelenmiş iki yüzey merkezli kübik yapı şeklindedir. Elmas yapıda her komşu iki atomun orta noktasına göre inversiyon simetri olmasına karşın, zinc-blende kristal yapısında inversiyon simetri yoktur. Elmas yapıya sahip yarıiletkenler genellikle elemental yarıiletkenler olarak adlandırılırlar. Bununla birlikte, zinc-blende yapıdaki yarıiletkenler, bileşik yarıiletkenler olarak adlandırılırlar. Şekil 1.1. (a)' da yüzey merkezli kübik yapı ve Şekil 1.2. (b)'de zinc-blende kristal yapı gösterilmektedir.

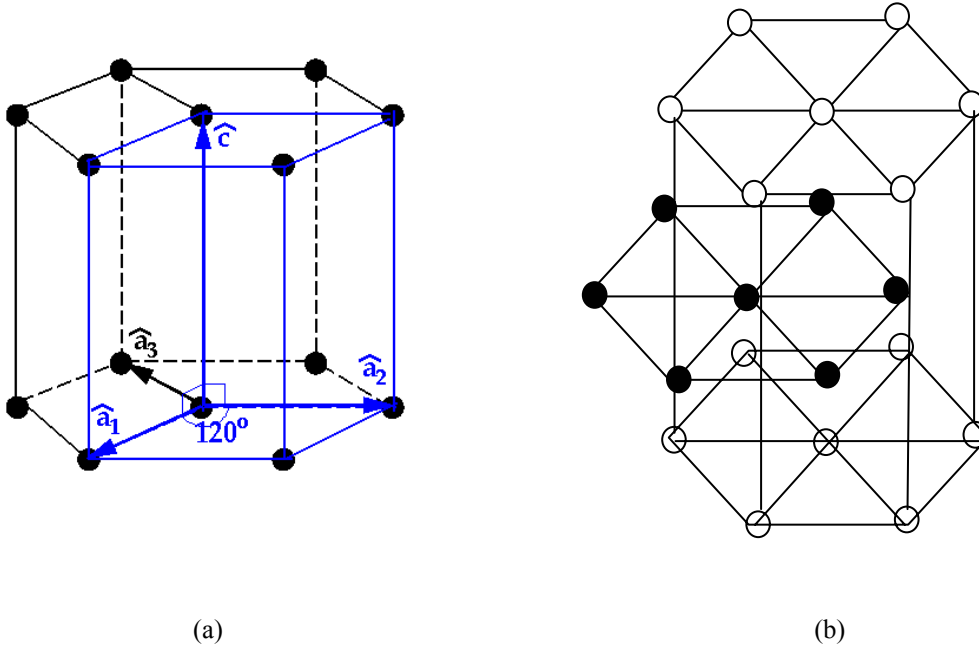


**Şekil 1.1.** (a) Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı (b) Zinc-blende (sphalerite) kristal yapı  
(Nag 1980)

Wurtzite kristal yapıda atomların dizilişi sphalerite yapıya benzerlik gösterir. Bu kristal yapıda bir cins atom diğer ikinci tür dört atom tarafından tetrahedral olarak çevrilmektedir. Ancak tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki atomların yerleşimi iç içe geçmiş iki sıkı paketlenmiş hegzagonal örgülere uygundur. Bu nedenle wurtzite yapı iki atomlu sıkı paketlenmiş hegzagonal yapı

olarak tanımlanabilir. Şekil 1.2.(a)' da hegzagonal yapı ve Şekil 1.2.(b)' de ise wurtzite yapı gösterilmektedir (Nag 1980).

Kübik ve hegzagonal kristal yapıları birbirlerine oldukça benzemektedirler. Her iki yapıda da örgü boşluğu hemen hemen aynı olmasına rağmen, özellikle piezoelektrik ve pyroelektrik özellikleri açısından farklılıklar vardır. Ancak hegzagonal ve kübik yapıların enerji bant yapıları benzer özellik gösterirler.



Şekil 1.2. (a) Hegzagonal kristal yapı ve (b) Wurtzite kristal yapı (Nag 1980)

ZnS, ZnSe, ZnTe ve CdTe gibi II-VI grup bileşikleri oda sıcaklığında zinc-blende yapıda kristallenirler. Yapılan teorik ve deneysel çalışmalar sonucunda, bu materyallerin kristal yapılarının kübik olması nedeniyle etkin kütlelerinin ve bunun sonucu olarak da elektron mobilitelerinin izotropik olduğu gözlenmiştir (Nag 1980).

Bununla birlikte, ZnO, CdS ve CdSe gibi II-VI grup yarıiletken bileşikler ise genellikle hegzagonal wurtzite kristal yapısına sahip bileşiklerdir. 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. Mobilitedeki bu anizotropik durum hem deneysel hem de teorik çalışmalar ile saptanmıştır (Nag 1980).

### 1.3. ZnS Bileşiminin Özellikleri

II-VI grup yarıiletken bileşiklerinden olan ZnS, yaklaşık olarak 3.6-3.7 eV yasak enerji aralığına sahip bir yarıiletkendir. Geniş bant aralığına sahip olması bu yarıiletkeni görünür bölgede transparan özellik gösteren bir materyal olarak uygun hale getirir.

ZnS yarıiletken filmleri daha önce belirtilen depolama yöntemlerin hemen hemen hepsi ile elde edilebilirler. Literatürde ZnS yarıiletken filmleri, molecular beam epitaxy (Zhang ve ark. 2004), RF sputtering (Shao ve ark. 2003), MOCVD (Abounadi ve ark. 1994), MOVPE (Briot ve ark. 1994), pulsed-laser-deposition (McLaughlin ve ark. 1993; Yano ve ark. 2003), chemical bath deposition (Cheng ve ark. 2003) ve spray pyrolysis (Ashour ve ark. 1994; Afifi ve ark. 1995; Elidrissi ve ark. 2001; Turan ve ark. 2007a,b) yöntemleri yardımıyla elde edilmektedir.

ZnS filmleri de diğer sülfürlü bileşik yarıiletken filmler gibi fotoiletkenler ve güneş pilleri, ince film transistörleri ve elektrolüminesans aletleri gibi bir çok yarıiletken cihazların yapımında kullanılmaktadırlar. Oda sıcaklığında ZnS bileşiği oldukça geniş yasak enerji aralığına sahip olması nedeniyle oldukça iyi lüminesans özellik gösterir.

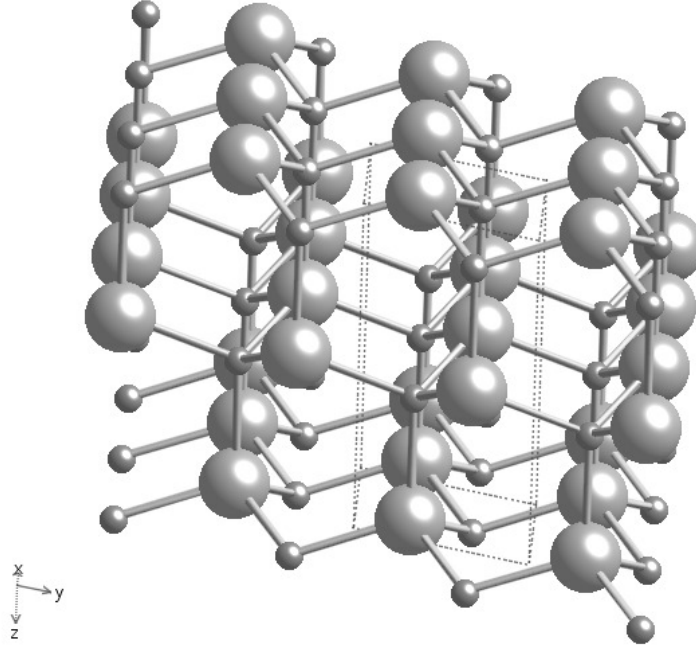
Diğer II-VI grup bileşiklerde olduğu gibi ZnS de hem hegzagonal wurtzite yapıda hem de zinc-blende yapıda kristalize olur. Her iki yapı için de valans bandın maksimumu kristal alanı ve spin-orbit etkileşmesi nedeniyle A, B ve C olmak üzere üç seviyeye yarılr. Her iki yapının da bant yapıları birbirlerine çok benzemektedir (Madelung 1996).

Kübik ZnS (zinc-blende) yapıda bulunan iki yüzey merkezli kübik yapıların (fcc) birisinde Zn atomları diğerinde ise S atomları bulunur. S atomları fcc birim hücresi atom durumlarını doldurur, Zn atomları ise fcc birim hücrenin yarı tetrahedral durumlarında bulunurlar ve birim hücrede dört ZnS molekülü bulunmaktadır.

Kübik ZnS yapıda, Pauling eşitliğine göre, Zn-S bağı %87 kovalent bağ karakterindedir ve böylece ZnS kristal yapısı tetrahedral kovalent bağ yapısına

sahiptir. Zn ve S atomlarının koordinasyon sayısı 4'tür, her atomun çevresinde karşı cinsten dört atom düzgün bir dörtgenin köşelerinde bulunurlar.

ZnS bileşiği aynı zamanda wurtzite yapıda kristallenmektedir (Şekil 1.3). Wurtzite kristal yapıda, Zn atomları yarı tetrahedral durumları doldururken S atomları sıkı paketlenmiş hegzagonal düzende bulunmaktadır.



Şekil 1.3. Wurtzite kristal yapıya sahip ZnS

Hegzagonal yapıda kristalize olan ZnS bileşiğinin oda sıcaklığında yasak enerji aralığı 3.67 eV, yoğunluğu ise 4.09 gr/cm<sup>3</sup> ve örgü sabitleri a=3.8140 Å ve c=6.2576 Å' dur. Kübik yapıdaki ZnS için yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 3.68 eV, elektron mobilitesi 180 cm<sup>2</sup>/Vs, hol mobilitesi 5 cm<sup>2</sup>/Vs (400°C' de), örgü sabiti 5.4093 Å ve yoğunluğu 4.079 gr/cm<sup>3</sup> 'tür (Kittel 1986; Lide 1998).

#### 1.4. Amaç

Bu çalışmadaki amacımız, pratik ve ekonomik bir yöntem olan spray pyrolysis yöntemini kullanarak II-VI ikili yarıiletken bileşiklerinden olan ZnS yarıiletken filmlerini elde etmektir. Elde edilen filmin x-ışını kırınım deseninden

kristal yapısını ve oda sıcaklığındaki optik absorpsiyon spektrumundan yasak enerji aralığı değerini belirlemektir.

ZnS yarıiletken filminin elektriksel özelliklerini Au-ZnS-Au düzlemsel (planar) ve ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapılarda ve hem akım-voltaj karakteristikleri hem de ısı yolla uyarılmış akım (thermally stimulated current, TSC) ölçümleri yardımıyla incelemektir.

ZnS yarıiletken filmin elektriksel özelliklerinin incelenmesi sonucu, materyalin yasak enerji aralığında bulunan tuzak seviyelerinin kaynağını belirlemektir.

## 2. YARIİLETKENLER

### 2.1. Giriş

Katı maddeler elektriksel özelliklerine göre yalıtkanlar, iletkenler ve yarıiletkenler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Yarıiletkenler, metallerin ve yalıtkanların iletkenlik değerlerinin arasında,  $10^2 - 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  iletkenlik bölgesine sahip materyaller olarak tanımlanırlar. Bu tanım yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin geniş bir bölgede değişebildiğini göstermektedir.

Yarıiletkenler düşük sıcaklıklarda yalıtkan özellik gösteren ve daha yüksek sıcaklıklarda ölçülebilir elektriksel iletkenliğe sahip katı materyallerdir. Yarıiletken materyallerde iletkenlik, yük taşıyıcı konsantrasyonu ve bu yük taşıyıcılarının mobilitesi ile belirlenmektedir. Yük taşıyıcıları elektronlar olduğu durumda, bir katıda elektronların sayısını neyin belirlediğinin ve katı içindeki bağlarda bulunan elektronların dışında (serbest veya hemen hemen serbest elektronlar) ne kadar elektronun elektriksel akımı ilettiğinin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle iletkenlik atomik seviyede yapısal bağların çeşidi ve bu bağlar nedeniyle serbest (lokalize olmayan) yük taşıyıcılarının bulunması ile açıklanmaktadır.

Periyodik tabloda elementler elektronik ve çekirdek yapılarına göre sınıflandırıldıklarına göre, bir elementin elektriksel akımı iletmesi için veya diğer elementlere bağlanması için ne kadar elektron elde edilebilir bilinmektedir. Boş (incomplete) ya da dış elektron kabuklarındaki elektronlar *valans elektronları* olarak adlandırılırlar ve valans elektronlarının sayısı bağ tipini tanımlar. Periyodik tablonun orta kısmında, metaller ve yalıtkanların arasında IV. grupta yer alan elementler temel yarıiletkenlerdir. Bu gruptaki elementler atom başına dört valans elektronuna sahiptirler. Bu durum kısmen dolu dört elektron kabuğu doldurulabilir anlamına gelmektedir. Bu nedenle bu gruptaki elementler diğer elementlerle bağ yapabilirler. Diğer bir deyişle dört valans elektronuna sahip elementler aynı gruptaki diğer elementlerle kovalent bağ oluştururlar. Kovalent bağlar bağ başına iki elektronun bulunduğu kuvvetli bağlardır. Bu bağlardaki elektronlar serbest değildirler fakat lokalize olmuşlardır. Bununla birlikte ışık veya ısı gibi enerji



materyal tarafından absorplandığında, bu bağ kırılabilir ve bir elektron serbest kalarak iletme katkıda bulunabilir. Bu durum bir yarıiletkenin nasıl çalıştığını ifade etmektedir.

En önemli IV grup yarıiletkenler silisyum ve germanyumdur. Bununla birlikte yarıiletkenler yalnızca IV. grup elementlerin oluşturduğu bir materyal değildir. Yarıiletkenler GaAs ve InP gibi III. ve V. grup elementleri ile veya ZnS, CdTe gibi II. ve VI. grup elementleri ile ikili bileşikler ya da üçlü alaşımlardan oluşabilir. Bu materyallerin kovalent bağlarında bağlı elektronlarının sayısı aynı olduğunda, bu materyaller katı durumlarında aynı veya oldukça benzer kristal yapıya sahip olma eğilimindedirler. Örneğin karbon ile aynı grupta bulunan Si ve Ge için kristal yapı elmas yapısıdır. İkili yarıiletkenlerin kristal yapıları GaAs, InP için zinc-blende yapı örnek olarak verilebilir.

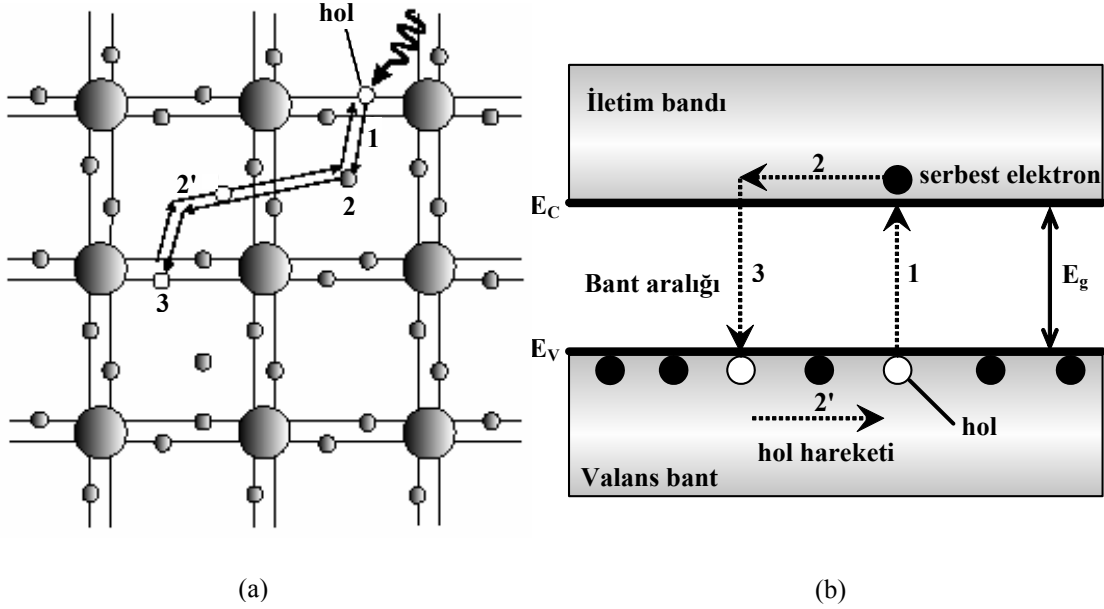
Mutlak sıfır sıcaklıkta ( $T=0$  K), bütün elektronlar kendi atomlarına bağlıdır. Elektriksel akımı mümkün kılan serbest elektronlar yoktur.

## 2.2. Bant Yapısı

Şekil 2.1' de basit bağ modeli ve şematik bant yapısı gösterilmektedir. Şekil 2.1 (a)' da verilen bağ modelinde, kovalent bağ ile bağlı olan bütün valans elektronları Şekil 2.1. (b)' de valans bant ile gösterilmektedir.

$T=0$  K mutlak sıcaklıkta valans banttaki bütün durumlar doludur ve iletim bandı tamamen boştur. Bir yarıiletkende mutlak sıfır sıcaklığında valans bandın tamamen elektronlar ile dolu olması nedeniyle bu durumda elektriksel iletim söz konusu değildir. Bu durumda yarıiletken yalıtkan özellik gösterir. Daha yüksek sıcaklıklarda elektronlar tarafından enerji absorbe edilmesi ile elektron-elektron bağı kırılabilir ve elektron serbest yük taşıyıcısı olarak elektriksel iletme katkıda bulunur. İletim bandına geçen elektronlar geride *hol* (*hole*) adı verilen boşluklar (boş bağlar) bırakırlar. Diğer bağlardaki valans elektronları tarafından bu boşluklar doldurulurken yeni boşluklar oluşur. Boşluklar sanki hareket ediyor olurlar. Böylece holler de pozitif yüklü serbest yük taşıyıcıları olarak değerlendirilir. Serbest elektron meydana gelmesi işlemi *elektron-hol çifti oluşumu* olarak adlandırılır. Bu durumda bir yarıiletkende elektriksel iletme hem

iletim bandındaki elektronlar hem de valans banttaki holler katkıda bulunurlar (Jenniches 2001).



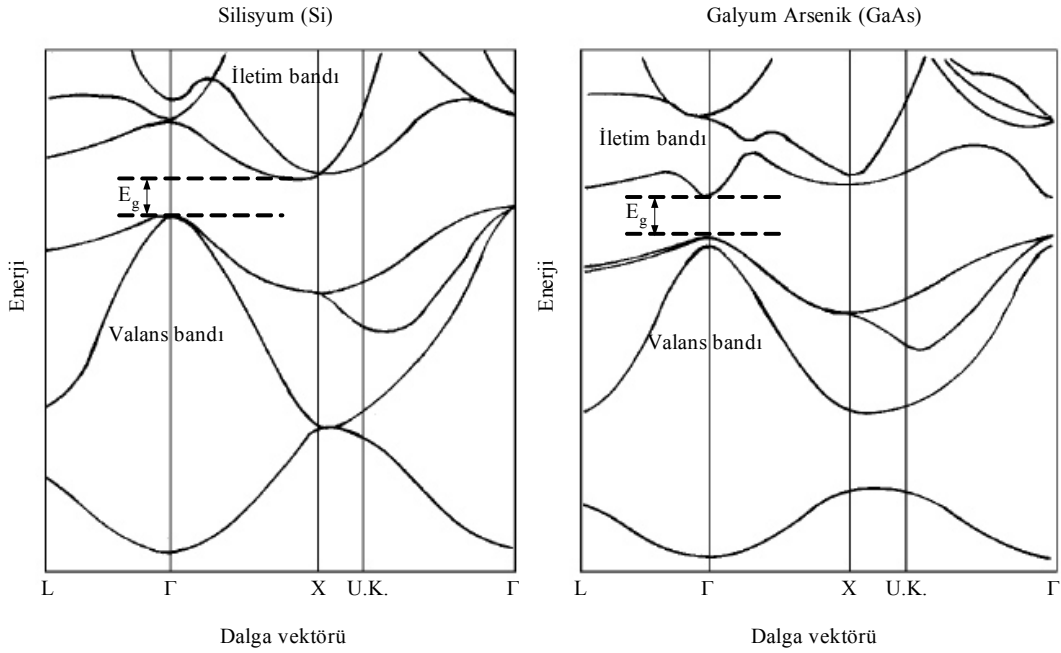
Şekil 2.1 (a) Yarıiletkente bağ modeli ve (b) basit bant yapısı (Jenniches 2001)

Şekil 2.1' de 1 durumu ile elektron-hol çifti oluşumu gösterilmektedir. Bu mekanizma ile büyük oranda ısıl olarak üretilmiş elektron-hol çiftleri meydana getirilir ve böylece yarıiletken materyalin elektriksel iletkenliği artar. İletim bandına uyarılan serbest elektron daha önce ardında bıraktığı hol ile birleşmeden kristal boyunca hareket ederek (2 durumu), kristaldeki bir diğer kırılmış bağa geçer. Bu durum *elektron-hol birleşimi* olarak adlandırılır (durum 3).

Şekil 2.1 (b)' de verilen enerji diyagramında bir elektronun valans banttan iletim bandına geçmesi ile serbest elektron oluşumu gösterilmektedir. İletim bandının alt sınırındaki elektron yalnızca potansiyel enerjiye sahiptir. Elektrik alan uygulanması durumunda elektron kinetik enerji kazanır ve akım gözlenir. Kinetik enerjinin artması, elektronun iletim bandı sınırından yukarı doğru hareketi ile temsil edilir. Valans bantta ise, kinetik enerjideki artma, valans bant içinde aşağı doğru hol hareketi ile temsil edilir. Valans ve iletim bantları arasındaki enerji farkı *yasak enerji bölgesi* veya *enerji aralığı* olarak adlandırılır

ve yük taşıyıcılarının üretilmesi için ne kadar enerji absorbe edilmesi gerektiğini belirleyen en önemli parametredir.

Yukarıda anlatılan basit bant modeli elektronlara yalnızca enerji olarak bir yer tayin eder. Bununla birlikte elektronların yalnızca enerjiye değil aynı zamanda madde içinde hareket doğrultusunu ifade eden momentuma sahip olmaları nedeniyle, bir yarıiletkenin gerçek bant yapısı biraz daha farklıdır. Gerçek bant yapısı, bir yarıiletkende elektronların özelliklerini tanımlayan dalga fonksiyonu ile ilişkilidir. Dalga fonksiyonu bir elektronu meydana getiren etkileri hesaplama yolu sağlar.



**Şekil 2.2.** Silisyum (Si) ve Galyum Arsenik (GaAs) için gerçek bant yapıları (Jenniches 2001)

Kristal uzayda periyodik olduğu için bant yapıları  $k$ -ekseni boyunca periyodiktir. Enerji ve momentum diyagramında genellikle birinci *Brillouin bölgesi (zone)* olarak adlandırılan ilk  $k$  aralığı gösterilir. Yarıiletken için enerji - momentum ( $E - k$ ) diyagramları belirli kristalografik doğrultular için spesifiktir ve

aynı zamanda Şekil 2.1' de verilen basit bant yapısından daha karmaşık bir yapıya sahiptir.

Şekil 2.2' de en önemli iki yarıiletken Si ve GaAs için gerçek bant yapıları gösterilmektedir. Si ve GaAs için verilen her iki enerji diyagramında dört valans bant ve dört iletim bandı bulunmaktadır. Bu durumda yapılardaki düzensizlik nedeniyle enerji aralığını belirlemek basit bant yapısına göre daha zordur. Bant aralığı iletim bandı ve valans bant arasındaki en küçük aralık olarak belirlenir.

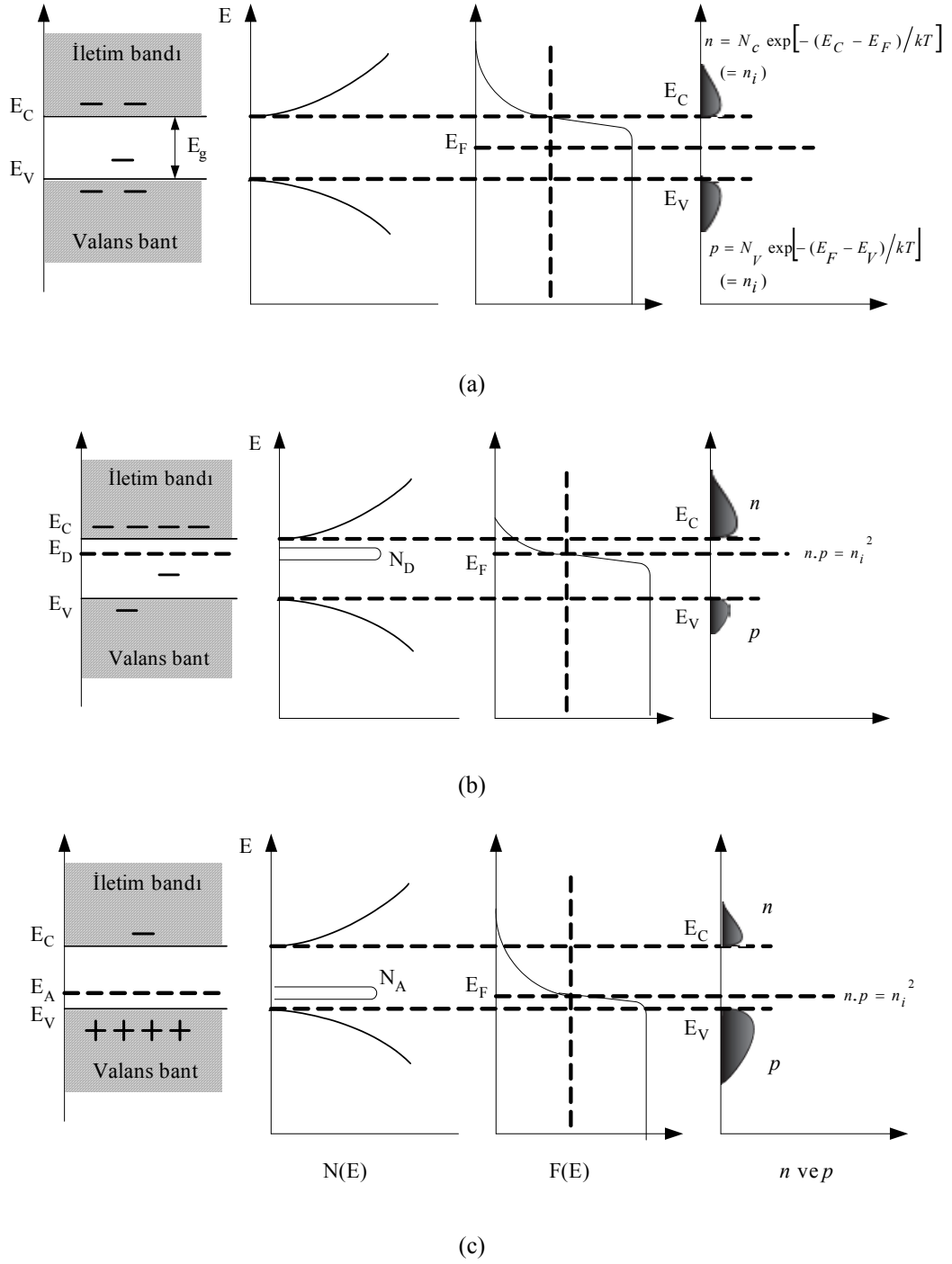
Kristal yapıdaki katıların bant yapısı, kristalin içerisindeki serbest bir elektronun ya da serbest bir holün davranışı hakkında bilgi verir. Böylece, bir katının bant yapısının bilinmesi, o katının elektriksel ve optik özellikleri hakkında bilgi vermesi açısından oldukça önemlidir.

### 2.3. Taşıyıcı Yoğunluğu, Bant Aralığı ve Fermi Enerjisi

#### 2.3.1. Has (intrinsic) yarıiletkenler

İlk kesimlerde yarıiletkenler ve yarıiletkenler için önemli terimler ele alınmıştır. Yarıiletken materyalin iletkenliğini veya herhangi bir etki durumunda, örneğin sıcaklık ile davranışını belirlemede yük taşıyıcılarının yoğunluğu hesaplanmalıdır. Elektron ve hol yoğunlukları,  $n$  ve  $p$ , sırasıyla elektron ve hol yoğunluğu eğrileri altında kalan alan olarak Şekil 2.3 (a)' da (sağ tarafta) gösterilmektedir. Taşıyıcı yük dağılımı, *durum yoğunluğu* olarak bilinen birim hacim başına, birim enerji başına elektron durumlarının sayısı ve Fermi fonksiyonu ile verilen her bir enerjide işgal edilmiş durum miktarı çarpımı olarak tanımlanır.

Bir yarıiletken için durum yoğunluğu, elektron enerjisinin fonksiyonu olarak Şekil 2.3 (a)' da sağ taraftaki şekilde gösterilmektedir. Durum yoğunluğu, bant aralığında sıfır ve diğer bölgelerde hesaplanabilir bir şekle sahiptir. Elektronlar ve holler, sırasıyla  $m_c^*$  ve  $m_v^*$  etkin kütleli parabolik dağılım bağıntılarına sahip bant kenarları yakınındaki durumları işgal ederler. İletim bandı alt sınırı yakınındaki elektronlar için durum yoğunluğu  $D(E)$



**Şekil 2.3.** Isıl dengede (a) has, (b) n-tipi ve (c) p-tipi yarıiletkenler için soldan sağa doğru sırasıyla basit bant yapısı, durum yoğunluğu, Fermi-Dirac dağılımı ve yük konsantrasyonu (Jenniches 2001)

$$D_c(E) = \frac{8\sqrt{2\pi}(m_c^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \quad (2.1)$$

ifadesi ile ve benzer şekilde valans bant kenarı yakınındaki holler için

$$D_v(E) = \frac{8\sqrt{2\pi}(m_v^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E_v - E} \quad (2.2)$$

olarak verilmektedir.

Elektronlar fermiyonlar olmaları nedeniyle sistemin ısıl dengede olması koşulu ile Pauli dışarlama ilkesine ve Fermi-Dirac istatistiğine uyarlar. Elektronlar ve holler için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonları

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_{Fn}}{kT}\right]} \quad (2.3)$$

$$f_p(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E_{Fp} - E}{kT}\right]} \quad (2.4)$$

eşitlikleri ile verilir.

*Fermi enerjisi* veya *Fermi seviyesi*  $E_F$ , bir elektron veya hol tarafından işgal edilmiş bir durumun olasılığının  $\frac{1}{2}$  olduğu enerjidir. Bu durum Şekil 2.3 (a)'da açık olarak görülmektedir. Fermi fonksiyonu, Fermi seviyesi civarında simetrik ve büyük pozitif enerjiler için sıfıra ve büyük negatif enerjiler için bire yaklaşır. Elektronlar ve holler için Fermi enerjileri  $E_{Fn}$  ve  $E_{Fp}$ , denge koşulları altında eşittir;  $E_{Fn} = E_{Fp} = E_F$ . Bu durumda,

$$f_p(E) = 1 - f_n(E) \quad (2.5)$$

olarak verilir. Eğer elektronun enerjisi Fermi seviyesine göre çok büyük ise  $(E - E_F) \gg kT$  Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu Maxwell-Boltzmann dağılımına yaklaşabilir ve bu durumda elektronlar klasik bilardo topları gibi davranırlar:

$$f_n(E) = \exp\left[-\frac{E - E_F}{kT}\right] \quad (2.6)$$

Bu durumda sadece hollerin dikkate alınması ve söz konusu enerji, Fermi seviyesi  $E_F$ ' nin altında olmak koşulu ile holler için işgal edilmemiş durumlar

$$f_p(E) = \exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right] \quad (2.7)$$

ile verilir. Bu ifadeler işaretleri ters olmak üzere eşittirler ve ayrıca hollerin pozitif yük taşıyıcıları olduklarının bir göstergesidir.

İletim bandındaki elektronların ve valans banttaki hollerin dağılımları aşağıdaki ifadeler ile tanımlanır;

$$dn(E) = D_c(E) f_n(E) dE \quad (2.8)$$

$$dp(E) = D_v(E) f_p(E) dE \quad (2.9)$$

ve elektronlar için  $E_c$  iletim bandı alt sınırı ve holler için  $E_v$  valans bandı üst sınırı dikkate alınarak, bu dağılımların integre edilmesiyle elektron ve hol yoğunlukları elde edilir. Böylece birim hacim başına elektronların ve hollerin toplam sayısı

$$n = \frac{1}{4} \left( \frac{2m_c^* kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{E_c - E_F}{kT}\right] \quad (2.10)$$

$$p = \frac{1}{4} \left( \frac{2m_v^* kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{E_F - E_v}{kT} \right] \quad (2.11)$$

ifadeleri ile verilir. Bu eşitliklerde exponansiyel ifadeler dışındaki terimleri sırasıyla  $N_c$  ve  $N_v$  sembolleri ile tanımlarsak  $n$  ve  $p$  için daha sade bir ifade elde edebiliriz:

$$n = N_c \exp \left[ -\frac{E_c - E_F}{kT} \right] \quad (2.12)$$

$$p = N_v \exp \left[ -\frac{E_F - E_v}{kT} \right] \quad (2.13)$$

Bu ifadelerde  $N_c$  ve  $N_v$  sırasıyla iletim bandı ve valans bant için *etkin durum yoğunluğu* olarak adlandırılır. Etkin durum yoğunlukları, bütün durumlar tek bir enerji seviyesinde olduğunda  $n$  (veya  $p$ ) için aynı değeri vermeyi gerektirecek olan durumların sayısı olarak düşünülebilir.  $N_c$  ve  $N_v$  etkin durum yoğunluğu sıcaklıkla değişir buna karşın gerçek durum yoğunluğu oldukça az değişir.

Denge durumunda elektron ve hol konsantrasyonlarının çarpımı,

$$n p = N_c N_v \exp \left[ -\frac{E_c - E_v}{kT} \right] \quad (2.14)$$

olarak yazılır ve bu ifadede yarıiletkenler için en önemli parametre olan bant aralığı  $E_g = E_c - E_v$  olarak tanımlanır. Böylece enerji aralığı

$$E_g = kT \ln \left[ \frac{N_c N_v}{np} \right] \quad (2.15)$$

olarak ifade edilebilir.  $n$  ve  $p$  çarpımı yalnızca sıcaklığa ve yarıiletkenin tipine bağlıdır, hol ve elektron konsantrasyonlarına bağlı değildir. Herhangi bir katkının



yapılmadığı has (intrinsic) yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu hol yoğunluğuna eşittir. Has yarıiletkenler için taşıyıcı yoğunluğu  $n_i$  ile gösterilir ve

$$np = n_i^2 \quad (2.16)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitlik yarıiletken çalışmasında oldukça önemlidir ve *mass action* yasası olarak bilinir.

Denklem (2.12) ve (2.13) ile tanımlanan elektron ve hol yoğunluğu ifadeleri birbirine oranlandığında,

$$p/n = \frac{N_v}{N_c} \exp\left[\frac{E_c + E_v - 2E_F}{kT}\right] \quad (2.17)$$

elde edilir ve bu ifade, Fermi enerji seviyesini belirlemek için

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} - \frac{kT}{2} \ln\left[\frac{p}{n}\right] - \frac{3}{4} kT \ln\left[\frac{m_c^*}{m_v^*}\right] \quad (2.18)$$

olarak yeniden yazılabilir. Bu eşitlik, has yarıiletkenler ( $\ln(p/n) = 0$ ) durumunda ve  $m_c^* = m_v^*$  olduğunda Fermi enerji seviyesinin  $E_c$  ve  $E_v$  'nin başka bir ifadeyle enerji aralığının ortasında yer aldığını göstermektedir. Bununla birlikte  $p \neq n$  olduğu durumda ise Fermi enerji seviyesi çoğunluk (majority) taşıyıcıların bulunduğu banda doğru kayar.

Denklem (2.16) ile verilen mass action ifadesi, ısı dengesi koşulu tanımlandığı sürece  $p$  ve  $n$  'nin herhangi bir değeri için sabittir. Bununla birlikte,  $p$  ve  $n$  bazı materyallerde dış koşullar yardımıyla kontrol edildiği durumda ısı dengesinden uzaklaşılabilir. Denklem (2.14)' te açıkça görüldüğü gibi, has taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi;

- (i) taşıyıcıların etkin kütlelerinin değişimi,
- (ii) exponansiyel öncesi  $T^{3/2}$  terimi,

- (iii) bant aralığı  $E_g$ ' nin değişimi ve
- (iv) exponansiyel fonksiyonun paydasında  $kT$  terimi

ile sonuçlanabilir. Taşıyıcıların etkin kütlelerinin değişimi, küçük sıcaklık değişimleri için ihmal edilebilir. Bu nedenle, sabit olarak varsayılır. Küçük sıcaklık değişimleri için bant aralığının değişimi lineer bir fonksiyon ile tanımlanabilir. Bant aralığı ve sıcaklık arasında bir ifade belirli bir sıcaklık bölgesi için gerektiğinde bu lineerlik oldukça yaygındır ve logaritmik bir eğride lineer katsayı kullanılarak elde edilebilir. Bu katsayı bütün bilinen yarıiletkenler için aynı büyüklüğe sahiptir. Bant aralığı ve örgü sabiti arasında bir ilişki vardır, örneğin bir çeşit faz diyagramı çizilebilir. Belirli limitler içinde bant aralığı, azalan örgü sabiti ile genişler. Bazı uygulama alanlarında farklı ikili veya üçlü yarıiletken bileşikler oluşturularak istenilen bir bant aralığı değeri elde edilebilir.

### 2.3.2. p ve n-tipi katkılama

Yarıiletkenlerin bant aralığını ve elektriksel özelliklerini istenilen şekilde düzenlemek için bir diğer yol *katkılama (doping)* işlemi olarak adlandırılır. Has yarıiletkenlerde materyalin özellikleri kendisine özgüdür. Bir yarıiletken materyale safsızlık (impurity) atomları katkılı olduğunda elektriksel özelliklerinde değişim gözlenir. Katkı yapılan yarıiletkenler *katkılı (extrinsic) yarıiletkenler* olarak adlandırılırlar. Elektron konsantrasyonunun artmasına yol açan safsızlık atomları *donör (elektron verici)* olarak adlandırılır. Elektron konsantrasyonunun hol konsantrasyonundan daha yüksek olduğu bir yarıiletken materyal *n-tipi yarıiletken* olarak bilinir. Silisyum ve germanyum yarıiletken materyallerine fosfor (P) ve arsenik (As) gibi beş valans elektronuna sahip elementler katkılanarak elektron konsantrasyonu artırılabilir. Bu elementlerin beş valans elektronlarından yalnızca dördü, ev sahibi (host) yarıiletken ile kovalent bağ oluşturmada gereklidir. Bu durumda ekstra elektron, katkılanan atoma zayıf bir biçimde bağlı olacak ve katkı atomundan koparmak için oldukça küçük bir enerji (iyonlaşma enerjisi) yeterli olacaktır. Böylece beşinci elektron katkı atomundan ayrıldığında donör atomu bir pozitif (donör) iyon halini alır. Oda sıcaklığında bu

iyon, yarıiletken kristalde “donmuş (frozen)” olarak nitelendirilir ve akıma katkıda bulunmaz. Donör katkı atomunun bulunması, enerji aralığında iletim bandına oldukça yakın kesikli durumlar ile gösterilir.

Hol konsantrasyonunun elektron konsantrasyonundan daha büyük olduğu *p-tipi yarıiletken* materyal, *akseptör (elektron alıcı)* safsızlık atomları katkılanması ile elde edilir. Silisyum ve germanyumda, akseptörler bor (B) gibi üç valans elektronuna sahip elementlerdir. Bu elementlerin üç valans elektronları olmaları nedeniyle ev sahibi (host) yarıiletken atomları ile kovalent bağları tamamlamak için yalnızca bir elektron eksiktir. Bu nedenle, böyle bir atom valans bandından iletim bandına geçecek olan bir elektrona bağlanacaktır ve böylece bir elektron-hol çifti oluşumu önlenecektir. Bir elektronun yakalanmasıyla, akseptör atomu negatif olarak yüklü iyon halini alır. Bu nedenle akseptörler ardında hareketli bir hol bırakarak valans banttan bir elektron alır. Akseptör katkıları enerji aralığında valans bandına oldukça yakın enerji durumları ile gösterilir. Donör ve akseptörlerin iyonlaşma enerjileri oldukça küçüktür (10-50 meV) ve oda sıcaklığında hemen hemen bütün katkılar iyonlaşmıştır.

Bileşik yarıiletkenler, galyum arsenik (GaAs) veya galyum fosfor (GaP) gibi üç valans elektronuna ve beş valans elektronuna sahip (III-V bileşikleri) elementlerden ya da çinko sülfür (ZnS) gibi iki valans elektronuna ve altı valans elektronuna sahip (II-VI bileşikleri) elementten oluşur. Kimyasal bağ, elektron ya da elektronlarını veren daha yüksek valanslı bileşik ile daha düşük valanslı bileşik arasında oluşur. Bileşik yarıiletkenlerde donör katkıları, yerine geçtikleri bileşikten daha yüksek valansa sahip elementlerdir. Akseptör katkıları ise yerine geçtikleri bileşikten daha düşük valansa sahip elementlerdir. Silisyum ve germanyum gibi dört valanslı bir elementin her ikisi de III-V bileşğinde bir donör katkısı (eğer üç valanslı bileşik yerine geçiyorsa) ya da bir akseptör katkısı (eğer beş valanslı bileşik yerine geçiyorsa) olabilirler.

Sığ (shallow) donörler ya da akseptörler yarıiletkende elektron ya da hol konsantrasyonunu gerçekte arttıran katkılardır. Buna karşın derin seviyedeki katkılar kristale bağlandıkları bağ yapıları nedeniyle taşıyıcı konsantrasyonunu azaltırlar. Bu durumda kristal yapıda ve bağlanmada değişiklik/pertürbasyon olabilir.

### 2.3.3. Katkı bantları

Yarıiletken materyal donör ya da akseptör atomları ile katkılandıkları zaman yasak enerji aralığında katkı enerji seviyeleri (veya katkı bantları) oluşur [Şekil 2.3 (b) ve (c)]. Bir donör seviyesi elektron tarafından doldurulmuş ise nötr ve boş ise pozitif yüklüdür. Akseptör seviyesi boş olduğu durumda nötr ve bir elektron tarafından doldurulmuş ise negatif olarak yüklüdür.

Katkı enerji seviyelerinin hesabı, hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi ifadesi yardımıyla belirlenebilir. Bir donörün iyonlaşması için gerekli enerji

$$E_d = \left( \frac{1}{\epsilon_r} \right)^2 \left( \frac{m_e^*}{m_e} \right) E_H \quad (2.19)$$

olarak verilir. Bu eşitlikte  $\epsilon_r$  yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti ve  $E_H$  hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir.

İyonlaşma enerjisi, beşinci valans elektronun donör atomundan serbest kalması için ya da akseptör atomunun dördüncü elektronu yakalaması için gerekli enerji olarak tanımlanır. Donör katkısı için, iyonlaşma enerjisi bant aralığının üst sınırından itibaren donör katkı seviyesi aralığına eşittir. Akseptör katkısı için, iyonlaşma enerjisi bant aralığının alt sınırından itibaren akseptör katkı seviyesi aralığına eşittir.

Genellikle katkılama işlemi bant aralığında birden fazla enerji seviyeleri oluşturur. Örneğin, germanyuma altın katkılanması bant aralığında üç akseptör seviyesi ve bir donör seviyesi gözlenir. Katkılama işlemi ilave enerji seviyeleri yaratarak yarıiletken materyalin elektriksel özelliklerini değiştirir. Bu nedenle yarıiletken aletlerin üretilmesinde en yüksek saflığa ihtiyaç duyulur.

## 2.4. Taşıyıcı İletimi

Katkılı yarıiletkenlerin uygulama alanlarından birisi p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler birleştirilerek p-n eklemi (yarıiletken diyot) olarak bilinir. Ancak n- ve p-tipi katkılı yarıiletken arasındaki ara yüzey ele alındığında, bu ara yüzey

civarında oldukça fazla bir taşıyıcı yoğunluğu gradientinin olduğu gözlenir. Bu gradient tek tipteki yük taşıyıcıların diğer tipteki yarıiletkenlere doğru difüzyonuna yol açar. Böylece bir difüzyon akımı oluşur.

Yarıiletken materyalde hollerin ya da elektronların hareketinin yani akımın sebepleri;

- (i) elektriksel potansiyel gradient  $dV/dx$ ,
- (ii) taşıyıcı sayısı yoğunluğu gradient  $dn/dx$ ,
- (iii) sıcaklık gradienti  $dT/dx$

olarak verilir. Elektriksel gradient nedeniyle oluşan akım, *sürüklenme (drift) akımı* olarak adlandırılır. Taşıyıcı sayısı yoğunluğu gradienti nedeniyle gözlenen akım, *difüzyon akımıdır*. Üçüncü olarak verilen sıcaklık gradienti nedeniyle akım ve difüzyon akımı bu kesimde ele alınmayacaktır. Sıcaklık gradienti nedeniyle oluşan akım termoelektrik soğutma sistemleri ve güç jeneratörleri gibi uygulamalarda, difüzyon akımı ise p-n eklemleri gibi uygulamalarda ele alınabilir.

#### 2.4.1. Sürüklenme akımı ve mobilite

Bir elektrik alan,  $q$  yüküne ve  $m^*$  etkin kütlesine sahip taşıyıcıyı ivmelendirdiğinde, taşıyıcının ivmesi

$$a = \frac{qE}{m^*} \quad (2.20)$$

ifadesi ile verilir. Bu ivme ile  $E$  elektrik alan doğrultusunda hareket eden her bir taşıyıcının aldığı yol  $\frac{1}{2} a \tau^2$  olacaktır. Burada  $\tau$ , çarpışmalar arasında geçen zaman olarak verilir. Ortalama sürüklenme hızı  $v_d$ ,

$$v_d = \frac{q\tau_d E}{m^*} \quad (2.21)$$

olarak yazılır. Burada  $\tau_d$  ortalama çarpışma zamanıdır ve  $q\tau_d/m^*$  ifadesi taşıyıcıların mobilitesi olarak bilinir. Bu durumda sürüklenme hızı,

$$v_d = \mu E \quad (2.22)$$

olarak yazılabilir. Bu ifadeden de anlaşılacağı gibi holler ve elektronlar üzerine uygulanan aynı elektrik alan nedeniyle taşıyıcıların sürüklenmesi ters doğrultulardadır. Bununla birlikte, hem holler hem de elektronlar nedeniyle gözlenen sürüklenme akımları toplanır ve sürüklenen taşıyıcılar ile oluşan akım yoğunluğu  $j$

$$j = n q v_d = n q \mu E \quad (2.23)$$

ifadesi ile tanımlanır. Bu ifadede  $n$ , sürüklenen yük taşıyıcılarının yoğunluğu olarak tanımlanmaktadır.

#### 2.4.2. Mobilite ve iletkenlik

Bir önceki kesimde *mobilité*  $\mu$ , eşitlik (2.22) ile tanımlanmıştı. Bu eşitlikte mobilite, basit olarak sürüklenme hızı ve elektrik alan arasındaki bağıntı sabiti olarak düşünülebilir. Bir başka açıdan, aynı düşünce ile mobilite, birim elektrik alan başına sürüklenme hızı olarak da tanımlanabilir. Yüksek mobilite değeri elde etmek için, yük taşıyıcıları arasındaki çarpışma zamanı  $\tau_d$ 'nin oldukça büyük ve etkin kütlelerin küçük değerde olması gereklidir.

Taşıyıcılara elektrik alan etkisi tartışmasında mobilite kavramı kullanılır. Verilen bir taşıyıcı ve materyal için mobilitenin sabit olduğunu varsaymak yaygın olarak kullanılan bir yaklaşımdır. Bununla birlikte, gerçekte mobilite sıcaklığa ve büyük bir değerde olduğunda katkı yoğunluğuna bağlıdır. Mobilite aynı zamanda elektrik alana da bağlıdır: yüksek elektrik alanlarda mobilite azalır ve böylece bazı materyallerde sürüklenme hızı limit durumuna yaklaşır. Silisyum için maksimum

sürüklenme hızı hem holler hem de elektronlar için  $10^5$  m/s dir. Elektronların bu hıza erişebilmeleri için gerekli elektrik alan yaklaşık  $2 \times 10^6$  V/m dir. Bununla birlikte, elektrik alan yeteri kadar küçükse mobilite hemen hemen bütün yarıiletken aygıtlarda sabit olarak varsayılır.

Bir numunenin *iletkenliği*  $\sigma$ , iki yüzeyi arasındaki elektrik alan ve böylece voltaj bir birim olduğu zaman, birim küpten geçen akım olarak tanımlanır. Yarıiletken materyalde hem holler hem de elektronlar elektriksel ilettime katkıda bulduklarına göre iletkenlik

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h \quad (2.24)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitlikte  $e$  elektronik yük ve  $e$  ve  $h$  alt indisleri sırasıyla elektronları ve holleri tanımlamaktadır. Bu ifadeden de anlaşıldığı gibi, elektriksel iletkenlik taşıyıcıların yoğunluklarına ve mobilitelerine bağlıdır.

### 3. YARIİLETKEN FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ

#### 3.1. Giriş

Teknolojik uygulamalarda II-VI yarıiletken bileşikler en çok ilgi çeken materyallerdir. Çinko sülfür (ZnS), oda sıcaklığında 3.6-3.7 eV civarında geniş bant aralığına sahip bir II-VI yarıiletken bileşiktir. ZnS, geniş yasak enerji aralığına sahip olması nedeniyle, elektrolüminesant aygıtlar, güneş pilleri ve diğer optoelektronik aygıtlar gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. ZnS yarıiletken filmlerin elde edilmesinde, molecular beam epitaxy (Zhang ve ark. 2004), RF sputtering (Shao ve ark. 2003), MOCVD (Abounadi ve ark. 1994), MOVPE (Briot ve ark. 1994), pulsed-laser-deposition (McLaughlin ve ark. 1993; Yano ve ark. 2003), chemical bath deposition (Cheng ve ark. 2003) ve spray pyrolysis (Ashour ve ark. 1994; Afifi ve ark. 1995; Elidrissi ve ark. 2001; Turan ve ark. 2007a,b) olmak üzere literatürde bilinen yöntemler kullanılmaktadır.

Spray pyrolysis yöntemi, vakum koşullarını ve karmaşık donanımları gerektiren yöntemler ile karşılaştırıldığında kolaylığı nedeniyle önemli ölçüde ilgi çekici bir yöntemdir. Spray pyrolysis, hızlı, ekonomik ve kitle üretimi için oldukça uygun bir yöntem olarak bilinir. Özellikle geniş ve düzlemsel olmayan alanlarda istenilen stokiyometriye (stoichiometry) sahip yarıiletken filmler üretmede uygun bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Mooney ve Radding 1982).

Spray pyrolysis yöntemi kimyasal püskürtme, çözelti püskürtme veya sıcak püskürtme yöntemi olarak da adlandırılmaktadır (Pamplin 1979). Çeşitli yarıiletken bileşiklerin elde edilmesi için kullanılan bu yönteminin çalışma prensibi, oluşturulacak bileşiğin uygun çözelti karışımlarının ısıtılmış bir taban üzerine taşıyıcı gaz yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir (Mooney ve Radding 1982; Zor 2000).

Bu yöntem özellikle oksitlerin elde edilmesinde ve transparan iletken  $\text{SnO}_x$  uygulamaları için oldukça yaygın olarak kullanılmıştır. Chamberlin ve Skarman (1966) önderliğinde güneş pili uygulamalarında CdS filmleri ile olmak üzere bu alanda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar arasında, Sanz



Maudes ve Rodrigues (1980) tarafından transparan iletkenler üzerine incelemeler ve Pamplin (1979) tarafından spray pyrolysis konulu bir konferans yer almaktadır.

Bu çalışmada, II-VI ikili yarıiletken bileşiklerinden olan ZnS yarıiletken filmleri spray pyrolysis tekniği kullanılarak Au-ZnS-Au düzlemsel ve ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapılarda elde edilmiştir.

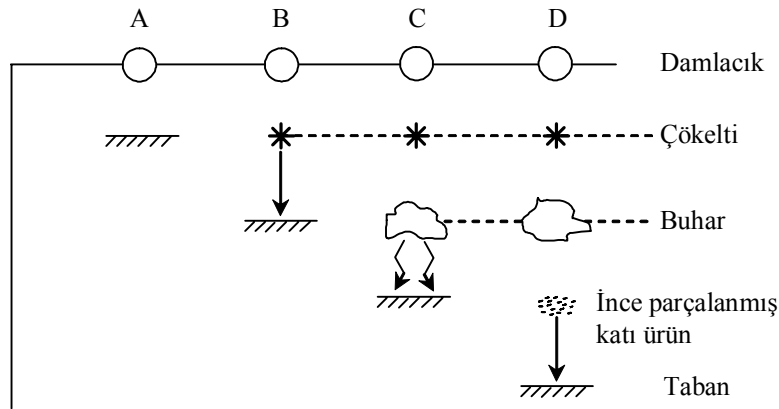
ZnS yarıiletken filmlerinin spray pyrolysis tekniği ile elde edilmesi, literatürde araştırmacılar tarafından yaygın olarak çalışılmaktadır ve üretim parametreleri, istenilen özelliklere sahip numune elde etmek amacıyla en iyi şekilde belirlenmiştir. Bununla birlikte, spray pyrolysis yöntemi kullanılarak transparan iletken ZnO filmleri üzerine, alt ve üst elektrot arasında sandviç formda ZnS filmlerinin elde edilmesi ilk olarak çalışılmaktadır.

### 3.2. Spray Pyrolysis Yöntemi

Bir önceki kesimde de açıklandığı gibi spray pyrolysis tekniğinde elde edilmesi istenilen yarıiletken film için uygun çözeltiler hazırlanarak, bu çözelti sıcak cam tabanlar üzerine azot gazı ( $N_2$ ) ya da hava yardımıyla atomize edilerek belirli bir sürede püskürtülür.  $100^\circ C$ ' den daha yüksek taban sıcaklıklarında filmlerin sulu çözeltileri kullanılır. Hazırlanacak çözeltilerde çözücü olarak deiyonize su ile bazı durumlarda da etil alkol (ethanol) kullanılabilir. Taban sıcaklığı aralığına göre çözücü seçimi yapılır. Etil alkol  $200^\circ C$  taban sıcaklığına kadar kullanılabilir. Bununla birlikte, daha yüksek taban sıcaklığı değerleri için çözücü olarak deiyonize su kullanılmalıdır (Bougnot ve ark. 1986). Taşıyıcı gaz seçiminde filmlerin yapısında meydana gelecek oksitlenme göz önünde bulundurulmalıdır. Bu nedenle oksitlenmeyi önlemek ya da en aza indirebilmek amacıyla, püskürtme gazı olarak azot gazı tercih edilmektedir.

Püskürtme tekniği ile elde edilen yarıiletken filmlerin fiziksel özelliklerini çeşitli parametreler etkiler. Bu parametreler taban sıcaklığı, püskürtme hızı ve zamanı, taban ile püskürtme başlığı (atomizer) arasındaki uzaklık, püskürtme başlığı tarafından püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği, etrafı çeviren atmosfer (taşıyıcı gaz), depozisyon sonrası soğutma hızı ve başlangıç çözeltisinin anyon-kasyon oranlarıdır (Aybek 1996; Kul 1996).

Bu teknikte püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği oldukça önemlidir. Çözelti damlacıkları tabana yaklaştıklarında tamamen buharlaşmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır. Damlacıkların ısıl davranışları kütlelerine bağlı olması nedeniyle, damlacıkların boyutuna göre farklı birikim (depozisyon) durumları olacaktır. Şekil 3.1’ de artan taban sıcaklığı ile püskürtülen damlacıkların aerodinamiği gösterilmektedir.



**Şekil 3.1.** Spray pyrolysis yönteminde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği (Viguie ve Spitz 1975; Siefert 1984)

A durumunda, damlaların boyutu oldukça büyüktür, ancak çevreden absorplanan ısı, damlacığın tabana ulaşmaya kadar buharlaşması için yeterli olmayacaktır. Bu durumda damlacık buharlaşmadan tabana çarpar ve tabanda çökelti oluşur. Böylece filmin oluşması için gerekli kimyasal reaksiyon oluşmaz.

B durumunda, damlacık boyutu A durumundaki damlacık boyutundan daha küçüktür. Damlalar tabana ulaşmadan önce kurur ve yüzeye çarpar. Damlacıkların bir kısmı buharlaşır ve bir kısmı da yoğunlaşır. Parçacıkların buharlaşması ısı kaybına yol açar, ancak bu ısı kaybı A sürecindeki gibi aynı miktarda değildir. Bununla birlikte, tabana ulaşmadan önce de parçacıkların buharlaşması söz konusudur ve böylece parçacıklar öncekilerle reaksiyona girerler. Bu süreçte yüzeyde delikler, çatlaklar ya da kavlamalar oluşur.

C sürecinde parçacıkların boyutu A ve B durumlarındakilere göre daha da küçüktür. Bu süreç en iyi filmin elde edilmesini sağlayan kimyasal buhar depolama yöntemidir. Damlacıklar yüzeye ulaşmadan önce buharlaşarak heterojen

bir reaksiyon oluştururlar ve yüzeye yapışırlar. Bu heterojen reaksiyon yüzeyde oluşan moleküllerin difüzyonu, yüzeyde bazı moleküllerin adsorbe (yüzeye yapışma) veya desorbe (yüzeyden bırakılma) edilmesi, örgü içerisinde yerleşim ve difüzyon gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.

D durumu, en küçük damlacıkların davranışını açıklar. Bu durumda damlacıklar tabana ulaşmadan önce buharlaşırlar. Buhar fazında homojen bir reaksiyon meydana gelir. Moleküller tabana toz halinde tutunurlar. Ancak, bu tutunma filmlerin fiziksel olarak yapılarını bozar.

Polikristal film elde edilen bu dört süreç içerisinde en ideal film C durumunda oluşmaktadır. Fakat C durumu için kesin olarak koşullardan emin olmak mümkün değildir. Burada homojen reaksiyondan heterojen reaksiyona bir geçiş vardır. Çünkü çözeltilerin atomizasyonu iyi değildir. Çoğu damlacıklar yüksek bir depozisyon verimine erişmek amacıyla C sürecine maruz kalmalıdır (Viguie ve Spitz 1975; Siefert 1984).

Spray pyrolysis tekniğinde, üzerinde film oluşturulmak üzere silisyumlu camlar ve çelik, titanyum gibi metal tabanlar kullanılmaktadır. Ayrıca payreks cam, seramik, plastik ve polimer tabanlar da kullanılmaktadır (Köse 1993).

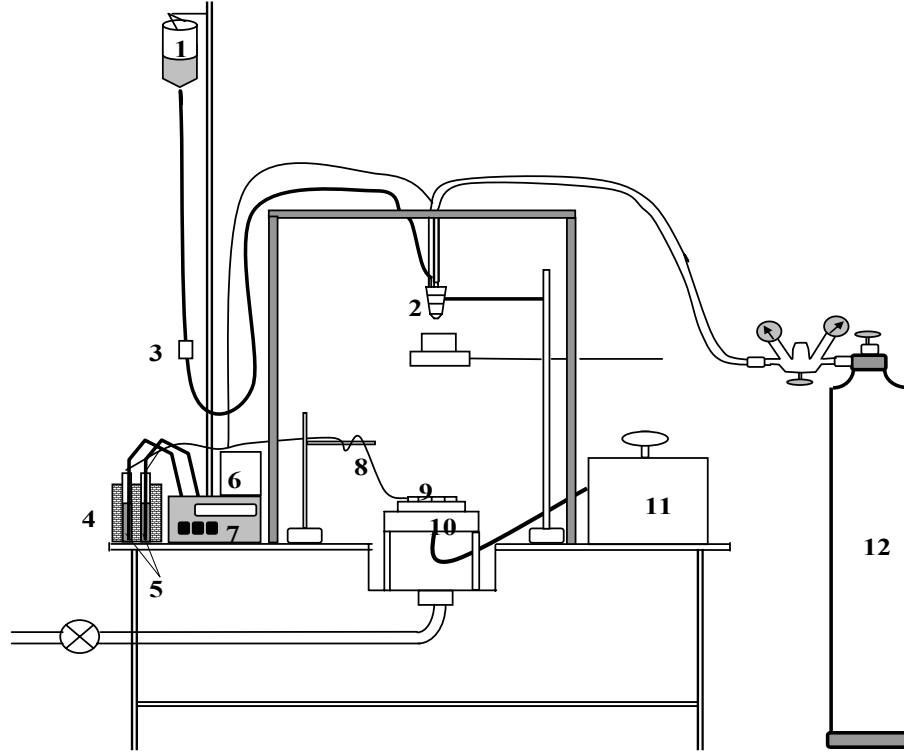
Bu çalışmada, Au-ZnS-Au düzlemsel yapıda oluşturulan filmler amorf cam tabanlar üzerine üretilmiştir. Bununla birlikte, ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki filmlerin üretilmesinde amorf cam tabanlar yerine çinko oksit kaplı (ZnO-coated) tabanlar kullanılmıştır. ZnS ve taban olarak kullanılan ZnO yarıiletken filmleri spray pyrolysis yöntemi ile aşağıda belirtilen aşamalar izlenerek elde edilmiştir.

### 3.3. ZnS ve ZnO Filmlerinin Elde Edilmesi

ZnS yarıiletken filmleri spray pyrolysis tekniği kullanılarak düzlemsel (planar) ve sandviç yapılarda, Şekil 3.2' de görülen spray pyrolysis deney setinde elde edilmiştir. Sandviç yapıda ZnS oluşturmak için taban olarak kullanılan ZnO yarıiletken filmi aynı yöntem ile elde edilmiştir.

Şekil 3.2' de (1) çözelti kabı, (2) ultrasonik püskürtme başlığı (spray head), (3) ayarlanabilir flow-metre, (4) referans sıcaklığı için buz-su banyosu, (5)

thermocouple telleri, (6), ultrasonik kontrol ünitesi, (7) thermocouple sıcaklık dönüşümleri için voltmetre, (8) iron-constantan thermocouple, (9) cam tabanlar, (10) ısıtıcı, (11) akım kaynağı ve (12) azot gazı tüpü gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Spray pyrolysis deney seti

### 3.3.1. Çözeltilerin hazırlanışı

ZnS yarıiletken filmleri spray pyrolysis yöntemi ile elde etmede, püskürtülecek çözelti olarak Zn ve S elementlerini içeren bileşiklerin ayrı ayrı çözeltileri hazırlanmıştır. Zn kaynağı olarak çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ve S kaynağı olarak ise thiourea [ $(NH_2)_2CS$ ] kullanılmıştır (Afifi ve ark. 1995; Kawaguchi ve Maruyama 1989; Elidrissi ve ark. 2001).

ZnO tabanların bu yöntem ile hazırlanmasında, çinko asetat tuzu [ $Zn(CH_3COO)_2$ ] kullanılmıştır (Ashour ve ark. 2007; Kaid ve Ashour 2006; Studenikin ve ark. 1998).

### i) Çinko klorür çözeltisinin hazırlanışı

Zn kaynağı olarak kullanılan % 98 saflıkta  $ZnCl_2$  tuzu suda çözünebilen ve formül ağırlığı 136.29 g/mol olan bileşiktir. Çözelti, 0.1 M konsantrasyonunda ve 1000 ml deiyonize su içerisinde 13.9071 g  $ZnCl_2$  tuzu çözülecek şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti bir gün süreyle bekletilmiş ve çökelti olup olmadığı gözlenmiştir. Bu süre sonunda çözeltide çökelmelerin olduğu görülmüştür. Bu durumda, çözelti ısıtılarak karıştırıldığında tam olarak çözünme sağlanmıştır.  $ZnCl_2$  çözeltisi beyaz renkte ve mat bir görünüme sahiptir.

### ii) Thiourea çözeltisinin hazırlanışı

S kaynağı olarak kullanılan % 99 saflıkta  $(NH_2)_2CS$  (thiourea) tuzu suda kolay çözünebilen bir bileşiktir. Formül ağırlığı 76.11 g/mol olan  $(NH_2)_2CS$  tuzunun çözeltisi saydam ve parlak bir görünüme sahiptir. Çözelti 0.1 M konsantrasyonunda ve 1000 ml deiyonize su içerisinde 7.7663 g  $(NH_2)_2CS$  tuzu çözülecek şekilde hazırlanmıştır. Bekletilen çözeltide herhangi bir renk değişimi ya da çökelti olmadığı gözlenmiştir.

### ii) Çinko asetat çözeltisinin hazırlanışı

ZnO yarıiletken filmleri elde etmede % 98 saflıkta  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (çinko asetat) tuzu kullanılmıştır. Formül ağırlığı 219.49 g/mol olan  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  tuzunun sulu çözeltisi, 0.1 M konsantrasyonunda ve 500 ml çözücü içerisinde 11.1985 g tuzu çözülecek şekilde hazırlanmıştır.  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  çözeltisi, önce 1:3 oranında deiyonize su ve metil alkol olmak üzere 100 ml çözücüde çözüldükten sonra 400 ml deiyonize su ilave edilerek hazırlanmıştır. Bekletilen çözeltide herhangi bir renk değişimi ya da çökelti olmadığı gözlenmiştir.

Yukarıdaki her üç çözeltinin hazırlanmasında, tartım işlemi 0.1 mg hassasiyetli ve maksimum 220 g tartabilen SHIMADZU marka AY220 model

elektronik terazi kullanılmıştır. Ayrı ayrı hazırlanan  $ZnCl_2$  ve  $(NH_2)_2CS$  çözeltileri daha önceden yıkama çözeltisi ve saf su ile temizlenmiş olan şişelerde muhafaza edilmişlerdir. ZnS bileşiği çözeltisi oluşturmak için 0.1 M konsantrasyonunda hazırlanan  $ZnCl_2$  ve  $(NH_2)_2CS$  çözeltileri bir beherde süzülerek birleştirilmiş ve tekrar karıştırılmıştır. Püskürtülmeye hazır duruma gelen çözeltide de herhangi bir çökelme ya da kimyasal bir değişimin olmadığı gözlenmiştir.

### 3.3.2. Püskürtme kabini

Şekil 3.2’de görülen püskürtme (spray) kabini  $80 \times 80 \times 80$  cm<sup>3</sup> boyutlarında profil iskelet ile etrafı 2 cm kalınlıklı suntadan yapılmıştır. Paslanmaz çelikten yapılmış profil ayaklı bir masa üzerinde sabitlenmiştir. Püskürtme kabinin ön yüzeyi kanatlı pencereden oluşmaktadır. Kabinin iç yüzeyi dışarıya olabilecek ısı kaybını azaltmak için parlak alüminyum folyo ile tamamen kaplanmıştır. Püskürtme kabininin tabanında lavabo çıkışından, püskürtme süresince içeride oluşan atık gazlar, bir aspiratör yardımıyla dışarıya atılmaktadır. Kabinin yan duvarlarından birisinde çözelti ve gaz için hortum girişi diğerinde ise damlaları önlemek istendiğinde kullanılmak üzere sürgülü kap için giriş yerleri bulunmaktadır. Isıtıcı ve aydınlatma kablosu girişleri de bu deliklerden içeri alınmaktadır.

### 3.3.3. Isıtıcı, sıcaklık kontrolü ve seçilen sıcaklıklar

Isıtıcı olarak direnç teli ve 5 kW gücünde akım kaynağı kullanılmıştır. Direnç teli üzerine yerleştirilen bir bakır blok yardımıyla cam tabanlara ısı aktarımı sağlanmıştır. Cam taban olarak mikroskop camları kullanılmıştır. Üzerine film büyütülecek olan bu cam tabanlar,  $11 \times 13 \times 1.5$  mm<sup>3</sup> ebadında kesilip, bakır bloğun alanına düzgün ve aralıksız olarak yerleştirilmişlerdir.

Cam tabanların yüzey sıcaklığını ölçmek için ısıtıcıya bağlı olan iron-constantan thermocouple kullanılmıştır. Sıcaklık okumalarından kaynaklanacak olan hataları azaltmak için, payreks cam taban ile thermocouple arasındaki temas

indiyum (In) konularak daha iyi bir şekilde sağlanmıştır. Ayrıca, thermocouple' in ucu yanmaz teflon bant ile tamamen kapatılmıştır ve çözelti damlacıklarından korumak amacıyla üzerine küçük bir cam konulmuştur.

ZnS yarıiletken filmleri bu yöntem ile üretmede yüksek taban sıcaklıkları ile çalışılmaktadır. Bu nedenle daha önceki yıllarda yaptığımız çalışma (Arabacı 2001) ve literatürdeki bilgiler (Afifi ve ark. 1995; Kawaguchi ve Maruyama 1989; Elidrissi ve ark. 2001) göz önünde bulundurularak, ZnS yarıiletken filmi, 490°C taban sıcaklığında elde edilmiştir. Bununla birlikte ZnO yarıiletken film için taban sıcaklığı 350°C olarak belirlenmiştir (Ashour ve ark. 2007; Kaid ve Ashour 2006; Studenikin ve ark. 1998).

### 3.3.4. Püskürtme başlığı

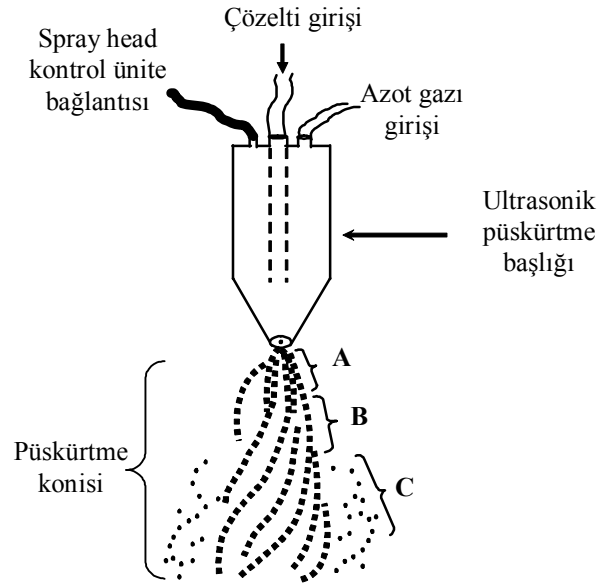
Püskürtme işleminde çözeltinin atomize olması için püskürtme başlığı (spray head) kullanılmaktadır. Spray pyrolysis yönteminde cam veya paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlığı (atomizer) kullanılabilir. Bu çalışmada paslanmaz çelikten yapılmış ultrasonik püskürtme başlığı kullanılmıştır. Şekil 3.3' te püskürtme başlığı ve aerodinamiği gösterilmektedir.

Püskürtücüden çıkan damlacıklar sıcak cam tabana ulaşınca kadar, aşağıda belirtilen A, B ve C süreçlerinden geçmektedirler.

A bölgesinde, çözelti, taşıyıcı gaz olan azot ( $N_2$ ) gazı tarafından püskürtme başlığının ucundan ivmelendirilir. Bu bölgede akış girdaplı ve koni şeklindedir. Çözelti damlacıkları bu bölgede sıkışık haldedirler.

B bölgesinde taşıyıcı gaz girdaplı akış yapan çözeltiliye kesme kuvvetleri uygular ve böylece damlacıklar atomize hale gelir. Bu damlacıklar hızlarını bir miktar kaybederek sıcak tabana doğru hareketlerine devam ederler.

C bölgesi istenmeyen bir durumdur ve bu bölgenin oluşumu püskürtücü ucundaki mekanik aşınma veya çözelti tortularından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle çözeltinin akıtıldığı hortumda ve püskürtme başlığında oluşan tortuları önlemek için, her püskürtme işleminden sonra deney düzeneğinden saf su ve alkol geçirilerek püskürtücü temizlenmelidir.



**Şekil 3.3.** Spray-pyrolysis yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin gösterimi

Damlacıklar sıcak tabana ulaştığı anda kimyasal ayrışmanın olduğu pyrolysis meydana gelir.

ZnS ve ZnO yarıiletken filmleri elde edilirken, püskürtme başlığı ile sıcak taban arasındaki mesafe, en iyi film oluşumu için, sırasıyla 29 ve 28 cm olarak belirlenmiştir.

### 3.3.5. Püskürtme basıncı

Püskürtme başlığının çıkışına kadar gelen çözeltiyi atomize etmek için basıncı  $0.20 \text{ kg/cm}^2$  olan azot ( $\text{N}_2$ ) gazı kullanılmıştır. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda, basınç değerinin arttırılması, 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  $0.2 \text{ kg/cm}^2$  'lik azot gazı basıncı uygun bir basınç değeri olarak belirlenmiştir. Azot gazı basıncı azot tüpü üzerinde bağlanmış ve el ile kontrol edilebilen  $0-1 \text{ kg/cm}^2$  aralıklı bir manometre ile istenilen değer ayarlanarak sabit tutulmuştur. Azot gazı miktarı ise



yine azot tüpüne bağlı olan 0-300 kg/cm<sup>2</sup> aralıklı bir diğer manometreden kontrol edilmiştir.

### 3.3.6. Çözelti akış hızı

şekil 3.2' de belirtilen flowmetre kullanılarak püskürtülecek olan çözeltinin akış hızı istenilen değerlere ayarlanmıştır. ZnO elde etmede akış hızı değeri 4 ml/dk olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, ZnS numune elde edilirken sandviç yapı oluşumu dikkate alınarak çözelti akış hızı, 0.5, 1, 2 ve 2.5 ml/dk olmak üzere yavaş yavaş arttırılmıştır.

### 3.3.7. Deneyin yapılışı

Bu çalışmada spray pyrolysis yöntemi ile yarıiletken filmler elde etmede daha önce belirtilen ebatlarda kesilen amorf cam tabanlar ve ZnO kaplı cam tabanlar kullanılmıştır. İstenilen ebatlarda kesilen amorf cam tabanlar önce saf su ile yıkanarak deterjanlı saf suda kaynatılmış ve daha sonra kromik asitten geçirilerek temiz hale getirilmiştir. Böylece üretilecek numunenin temiz cam yüzeye birikmesi sağlanmıştır. Tabanların  zerine yerleştirildiği bakır blok yüzeyi, püskürtmeden önce aseton ile temizlenir ve temizlenen tabanlar bütün yüzeyi kaplayacak şekilde düzgün ve aralıksız olarak dizilir.

Püskürtme başlığı ile tabanlar arasındaki yükseklik püskürtme işleminden önce bir cetvel yardımıyla istenilen değere ayarlanarak bir şak l ile de merkezlenmiştir. Püskürtülecek çözeltiyi merkezlemenin kontrolünü yapmak amacıyla tabanlar ısıtılmadan önce, camları koruyacak biçimde kurutma kağıdı ile kapatılarak bir deneme püskürtmesi yapılmıştır.

Numunenin üretilme sıcaklığını ayarlamak amacıyla, blok üzerine dizilmiş cam tabanlardan bir tanesinin üzerine demir-constantan thermocouple yerleştirilmiştir. Thermocouple ile cam arasına ısı iletimini sağlamak için indiyum konmuştur ve püskürtme işlemi süresi boyunca sıçrayan parçacıklardan korunması, ısıya dayanıklı bir bant ile sağlanmıştır.

Isıtıcı çalıştırılarak cam tabanların ısıtma işlemine başlanmıştır. Sıcaklık kontrolü, deney düzeneğinde belirtilen voltmetre kullanılarak sıcaklık-voltaj dönüşüm tablosu yardımıyla sağlanmıştır. Cam tabanlar, daha önceden belirlenen taban sıcaklıklarından 25°C-30°C daha yüksek olan sıcaklıklara kadar ısıtılmıştır. Bunun nedeni taban sıcaklığı ile püskürtülecek çözelti sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkı nedeniyle ani sıcaklık düşmelerine engel olabilmektir.

Tabanların ısıtılması işleminde belirlenen sıcaklık değerine 50°C' lik artışlar ile başlanarak her ara değerlerde 30 dakikalık süreler ile beklenilmiştir. İstenilen taban sıcaklığına ulaşıldıktan sonra taşıyıcı azot gazı istenilen basınç değerine ve flowmeter istenilen akış hızı değerine ayarlanarak püskürtme işlemine başlanmıştır.

Püskürtme işlemi, ZnO filmi için 60 dakika ve ZnO kaplı cam tabanlar kullanılarak altın elektrot üzerine üretilen ZnS yarıiletken film için 250 dakika sürelerle yapılmıştır. Püskürtme işlemi süresince çözelti akış hızı, gaz basıncı ve taban sıcaklığı sürekli olarak kontrol edilmiştir. Püskürtme süresince gaz basıncı ve akış hızında küçük değişmelerin olduğu gözlenerek tekrar daha önce ayarlanan değerlerde sabitlenmiştir.

**Çizelge 3.1.** ZnS ve ZnO yarıiletken filmlerin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilme özellikleri

Materyal	Taban sıcaklığı (°C)	Azot gazı basıncı (kg/cm <sup>2</sup> )	Çözelti akış hızı (ml/dk)	Püskürtme yüksekliği (cm)	Püskürtme süresi (dk)
ZnS	490	0.2	2.5	29	250
ZnO	350	0.2	4	28	60

Püskürtme işlemi tamamlandıktan sonra çözelti akışı durdurulmuş ve tabanlar yavaş yavaş soğutulmuştur. Elde edilen filmler daha sonra üzerlerine elektrot kaplanmak üzere toplanarak petri kaplarında muhafaza edilmişlerdir. Çizelge 3.1' de ZnS ve ZnO numunelerinin elde edilme özellikleri verilmektedir.

ZnS filmi 490°C ve ZnO filmi 350°C taban sıcaklıklarında elde edilmiştir. Üretilen filmlerin yüzeye tutunmalarının oldukça iyi olduğu belirlenmiştir.

Bununla birlikte, bu çalışma ile ilk olarak spray pyrolysis tekniği kullanılarak sandviç yapıda ZnS filmleri elde edilmiştir. Alt ve üst elektrotlar arasında sandviç formunda ZnS filmleri oluşturmada, ZnO kaplı cam tabanlar kullanılmıştır. Sandviç yapıya sahip ZnO/Au/ZnS/Au filmleri dört-aşamalı bir işlem yardımıyla hazırlanmıştır (Turan ve ark. 2007b). İzlenen bu aşamalar:

- (i) transparan iletken oksit (transparent conducting oxide, TCO) materyal olan ZnO filmlerinin cam tabanlar üzerine spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi,
- (ii) alt elektrot materyalinin daha önce oluşturulan ZnO filmleri üzerine buharlaştırılması,
- (iii) alt elektrot üzerine ZnS yarıiletken filminin yapıda üçüncü tabaka olarak spray pyrolysis ile üretimi ve
- (iv) elde edilen ZnS filmin üzerine üst elektrot materyalinin buharlaştırılması olarak verilir.

Yukarıda ifade edilen aşamalar gerçekleştirilmeden önce, spray pyrolysis yöntemi kullanılarak sandviç yapı oluşturmada önemli bir problem ile karşılaşmıştır. Daha önceki sandviç yapı oluşturma çalışmalarında, amorf cam tabanlar üzerine buharlaştırılan altın elektrot üzerine ZnS üretilmesi denenmiştir. Numunenin yüksek taban sıcaklıklarında spray pyrolysis ile üretimi sürecinde, alt elektrot materyalinde çatlaklar ve kavlamalar olduğu gözlenmiştir. Bu durumun, altın elektrot ve cam tabanlar arasındaki farklı ısıl genleşme katsayıları nedeniyle oluşabileceği gibi yüksek sıcaklıkta püskürtülen çözeltinin tabana tanecik şeklinde çarparak, elektrodun tabandan koparılmasına ve parçalanmasına da neden olduğu düşünülmektedir (Turan ve ark. 2007b). Bu sorunu gidermek amacıyla, sandviç yapı oluşturmada amorf cam tabanlar yerine ZnO kaplı cam tabanlar kullanılmıştır. Öncelikle ZnO yarıiletken filmler cam tabanlar üzerine 350°C taban sıcaklığında spray pyrolysis yöntemiyle üretilmiştir. Daha sonra alt elektrot materyali, ZnO kaplı cam tabanlar üzerine kimyasal buhar depolama yöntemi ile oluşturulmuştur. Bu durumda, ZnS yarıiletken filmin üretimi sürecinde yüksek

taban sıcaklığı değerleri ile çalışılmasına karşın, alt elektrot altının tabanlardan kavlaması gözlenmemiştir.

ZnO yarıiletken bileşiği, altın elektrot ile karşılaştırıldığında cam tabanlar için daha uygun ısıl genleşme katsayısına sahip olması ve altın elektrot ile kimyasal uygunluğu nedeniyle taban olarak seçilmiştir. ZnO yarıiletken filmin bu kullanım avantajlarına ek olarak, aynı zamanda transparan iletken oksit bir materyal olması nedeniyle ve altın elektrodun cam gibi bir yüzeyden daha etkin olarak ZnO kaplı pürüzlü bir yüzeye daha iyi tutunacağı düşünülerek tercih edilmiştir.

### 3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerine elde edilen filmlerin kalınlığı, tartı yöntemi ile hesaplanmıştır. Bu yöntemde, elde edilen filmlerden seçilen örnekler cam tabanlarla birlikte 0.1 mg hassasiyetli ve maksimum 220 g tartabilen SHIMADZU marka AY220 model elektronik terazi ile tartılmıştır. Daha sonra filmler, cam tabanlar üzerinden nitrik asitte tamamen çözüldükten sonra saf su ile temizlenerek tekrar tartılmıştır. Bu iki tartım sonuçları arasındaki fark, bize filmin kütlesini vermektedir. Filmin cam yüzeyinde homojen dağılıma sahip olduğu kabul edilerek, cam boyutları belirlenmiş ve filmin yüzey alanı hesaplanmıştır. Böylece film kalınlığı  $t$ ,

$$t = \frac{\Delta m}{S \rho_f} \quad (3.1)$$

eşitliği yardımıyla belirlenmiştir. Bu eşitlikte,  $\Delta m$  filmin kütlesi,  $S$  filmin yüzey alanı ve  $\rho_f$  yarıiletken bileşiğinin yoğunluğunu göstermektedir (ZnS için  $\rho_f = 4.09 \text{ g/cm}^3$  ve ZnO için  $\rho_f = 5.61 \text{ g/cm}^3$ ). Elde edilen ZnS ve ZnO filmlerinin kalınlıkları, sırasıyla 1  $\mu\text{m}$  ve 4.09  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir.

## 4. ZnS FİLMLEİNİN X-IŞINI KİRİNİM ANALİZİ

### 4.1. Giriş

Katı cisimler, amorf ve kristal olmak üzere doğada iki şekilde bulunurlar. Atom, molekül veya atom ve molekül gruplarının uzayda üç boyutta periyodik olarak düzenlenerek birikmiş hallerine *kristal* adı verilir. Eğer katı madde içinde böyle periyodik bir dizilme yoksa, bu durum *amorf* olarak adlandırılır.

Bir kristal madde birçok kez çözümlü yeniden kristallense bile iç yapısında bir değişiklik olmaz. Diğer bir ifadeyle, moleküllerin diziliş düzenini sağlayan simetri öğeleri ve bu öğelerin birbirine göre durumları değişmez. Moleküllerin birbirine göre konum, yönelme ve aralıkları aynı kalır. Bu yığılma düzeni için o kristalde harcanan enerji minimumdur.

Cisimlerin kristal yapısı ilk olarak kar tanelerinde ve buzda gözleendiği zaman Yunanlılarca kristal (crystal) adı verilmiştir. Daha sonra kristal kelimesi kuvars için kullanılmıştır. Elmas gibi düzgün yüzeyli maddelerin kullanımı arttıkça bunların ortak yanları dikkati çekmiş ve hepsine kristal denmiştir. Kristallerin düzgün ve belli açılarla birbirine bağlı dış yüzeyleri vardır. Bu özellikleri jeologlarca minerallerin tanınmasında kullanılmıştır. Tuğlalar gibi bir takım yapı birimlerinin düzenli bir şekilde yığılmaları sonucunda kristalin gördüğümüz düzgün yüzeylerinin meydana geldiği 1784' te Abbe Haüy tarafından bulunmuştur (Kabak 2004). Haüy, kristalleri belirli geometrik şekillere göre matematiksel olarak sınıflandırmıştır. Christian (1746-1823), kristalleri bugün hala kullanılmakta olan farklı kristal sistemlerine ayırmıştır. Bu düzgün yapı birimlerinin ne olduğu 20. yüzyılın başlarına kadar anlaşılamamıştır. 1895' te Röntgen ışınlarının (x-ışınlarının) keşfi ile kristallerin incelenmesinde yeni bir yöntem kazanılmıştır. 0.1 Å ile 100 Å arasında olan x-ışınlarının dalga boylarının kristal yapıdaki birim hücre boyutları ile aynı boyutta olması katıların kristal yapısı hakkında bilgi edinmeyi mümkün kılar. 1912' de Max van Laue, kristallerin x-ışını demeti karşısında üç boyutlu bir optik ağ gibi davrandığını önce teorik olarak ve daha sonra deneysel olarak göstermiştir. Böylece, bu optik ağın

üç doğrultudaki ağ sabitleri ve örgü parametreleri adı verilen bu sabitlerle teşkil edilen birim hücre içerisindeki atomların konumları belirlenmiş oldu.

#### 4.2. X-ışını Kırınımı

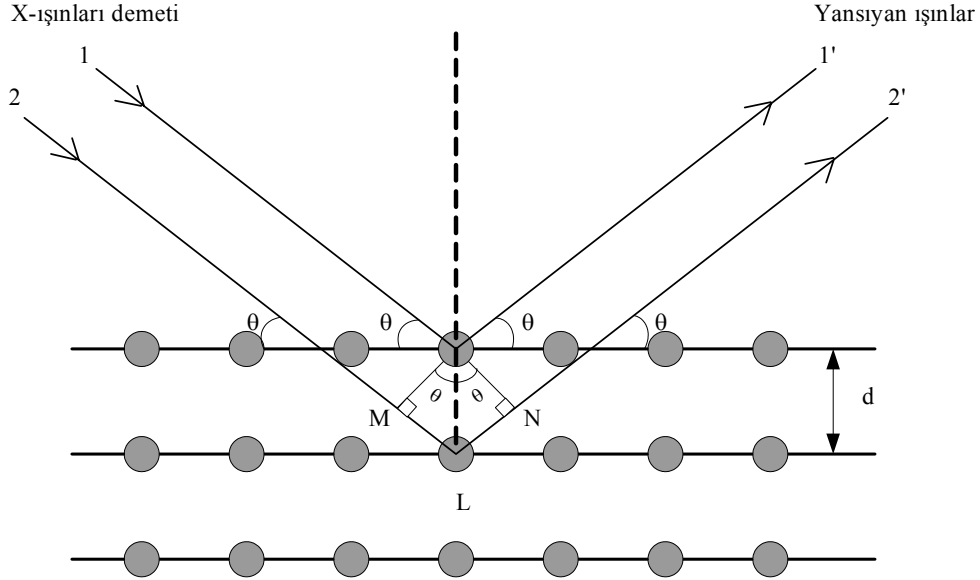
X-ışınları, hasarsız muayene, kristal yapı belirleme ve sağlık alanı gibi bilim ve teknolojinin bir çok dalında kullanılmaktadır. Kristal üzerine gelen x-ışınları, kristal tarafından soğurulur. X-ışınlarının kristaldeki atomlar tarafından soğurulması sonucu, yansıyan x-ışınlarının şiddetinde azalma gözlenir. X-ışınları şiddetlerinin soğurulma miktarı, kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan x-ışınları arasındaki açığa bağlıdır. Kristaldeki farklı (*hkl*) düzlemlerinden saçılan x-ışınları, kristal içinde farklı yol alırlar ve kristal tarafından farklı şekilde soğurulurlar (Kabak 2004).

Kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılan x-ışınları, katı yüzeyinden görünür ışığın bir aynanın yüzeyindeki yansımasına benzer olarak yansımaya uğrarlar. Ancak x-ışınlarının katılardaki saçılması ve görünür ışığın aynadan yansıması benzer olmalarına rağmen bazı fiziksel farklılıklar söz konusudur. Kristal yapıda oluşan saçılmalar *kırınım* (diffraction) olarak adlandırılır. Kırınım, çok sayıda atomu içeren saçılma olayı olarak tanımlanır. Katı içerisinde bulunan atomlar periyodik olarak yerleşmiş olduklarından saçılan ışınlar arasında belirli faz bağlantıları vardır. Bu faz bağlantıları nedeniyle saçılma doğrultularının çoğunda yıkıcı girişim fakat çok az doğrultuda ise yapıcı girişim meydana gelir ve kırınım demetleri oluşur. Burada önemli olan girişimi oluşturan x-ışınları ve periyodik olarak yerleşmiş saçıcı merkezlerdir (Cullity ve Stock 2001; Ladd ve Palmer 1978; Hammond 2001; Kabak 2004).

X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Yasası ile açıklanır. Bragg yasası, paralel örgü düzlemleri tarafından saçılan x-ışınlarının yapıcı girişimi için gerekli olan koşulu öngörür.

Şekil 4.1' de gösterildiği gibi aralarındaki mesafe  $d$  olan birbirine paralel bir atomik düzlem takımına  $\lambda$  dalgaboyuna sahip x-ışınlarının  $\theta$  açısında geldiğini düşünelim. Ancak x-ışınlarının kırılmadığını kabul edelim. Bu durumda kristal düzleminden yansıyan ışın, gelen ışın gibi, düzlem ile aynı  $\theta$  açısı yapacaktır.

Paralel düzlemlerden yansıyan ışınların girişimleri sonucu yol farkından dolayı, birbirlerini ya kuvvetlendirir ya da zayıflatırlar.



**Şekil 4.1.** Kristalde x-ışını kırınımı (Cullity ve Stock 2001; Ladd ve Palmer, 1978; Hammond 2001)

Yapıcı girişimi düzlemlerden yansıyan aynı fazdaki ışınlar meydana getirir. Bu şartların sağlanabilmesi koşulu, Şekil 4.1'den görülebileceği gibi gelen 1 ve 2 no' lu ışınlar arasındaki yol farkının  $\lambda$  dalgaboyunun tam katları olmasıdır. Böylece 1 ve 2 gelen ışınlar arasındaki yol farkı,

$$\text{yol farkı} = \overline{ML} + \overline{LN} = d \sin \theta + d \sin \theta \quad (4.1)$$

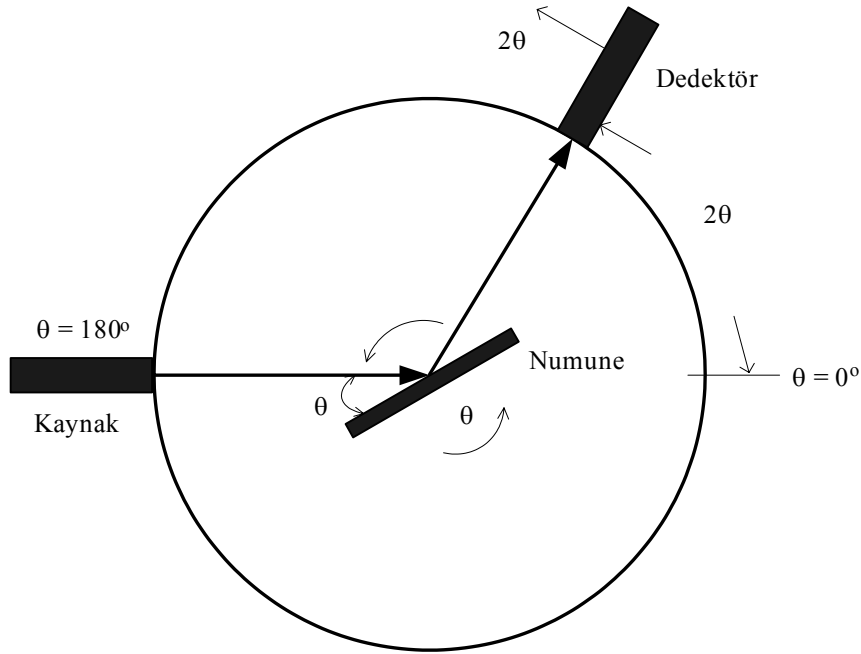
şeklindedir. Buradan,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4.2)$$

yazılır. Burada,  $d$  kristal düzlemleri arası uzaklık ve  $n$  1,2,3... değerleri alabilen bir tamsayıdır ve yansıtma mertebesi olarak bilinir.  $\lambda$  gelen ışının dalgaboyu ve  $\theta$

kristal düzlemleri üzerine düşen ışınların düzlemler ile yaptığı açıdır. Denklem (4.2) ifadesi *Bragg Yasası* olarak bilinir.

Deneysel olarak Bragg yasasından iki şekilde yararlanılabilir.  $\lambda$  dalgaboyu bilinen bir x-ışını kullanılarak  $\theta$  açısı ölçülür ve kristal yapıdaki düzlemler arası uzaklık tayin edilebilir. Diğer taraftan, düzlemler arası bilinen bir kristal yardımıyla  $\theta$  açısı ölçülerek kullanılan radyasyonun  $\lambda$  dalgaboyu belirlenebilir. Şekil 4.2’ de bir x-ışını spektrometresinin genel yapısı görülmektedir. Spektrometrenin merkezinden geçen bir eksen etrafında döndürülerek, gelen demete göre istenilen açıda yerleştirilebilen numune üzerine kaynaktan çıkan x-ışınları gönderilir. Dedektör, bir iyonizasyon odası veya difraksiyona uğramış x-ışınlarının şiddetini ölçen herhangi bir sayıcıdır ve istenilen açısal duruma getirilerek merkez etrafında dönebilir. Numune, yansıtıcı düzlemleri ile gelen demet arasındaki açı  $\theta$  olacak şekilde yerleştirildiğinde, dedektör  $2\theta$  konumuna yerleştirilir. Böylece, difraksiyona uğramış ışının şiddetine karşı kristal düzlemleri arası uzaklık değişen  $2\theta$  açılarında ölçülür.



Şekil 4.2. X-ışını spektrometresi (Cullity ve Stock 2001)



Bragg koşulunun sağlanması ile kırınım meydana gelir. Denklem (4.2), herhangi bir kristal için  $\lambda$  ve  $\theta$  için sınırlayıcı şartlar oluşturur. Monokromatik bir radyasyonla bir tek (single) kristalin bir x-ışını demeti içinde keyfi olarak konulması durumunda, genel olarak hiç kırınım demeti oluşmaz. X-ışını kırınım desenleri çeşitli yöntemler kullanılarak belirlenir. Bunlar, Laue Metodu, Döner Kristal Metodu ve Toz Metodu'dur.

İlk kullanılan yöntem olan Laue yönteminde, dalga boyu  $\lambda$  değişkendir ve Bragg açısı  $\theta$  sabit tutulur. Bu yöntemde 0.2 Å' dan 2 Å' a kadar dalga boylu x-ışınları bir tek kristal üzerine düşürülür.

Döner kristal yönteminde ise sabit dalga boylu ışınlar yine tek kristal üzerine değişen açılarda düşürülür. Silindirik bir film kristalin etrafına eksenleri çakışacak şekilde konur ve kristal sabit bir eksen etrafında ve sabit dalga boylu ışın altında döndürülür. Döner kristal metodu ve değişik şekilleri özellikle bilinmeyen kristal yapıları belirlemede kullanılır.

Toz yönteminde, incelenecek kristal polikristal yapıdadır ve çok ince toz haline getirilir. Bu yöntemde de, döner kristal yönteminde olduğu gibi, dalga boyu  $\lambda$  sabittir ve  $\theta$  açısı değişkendir. Polikristal yapıları belirlemede kullanılan tek yöntemdir. Toz yöntemi ile elde edilen kırınım desenleri, ışınların şiddetine ve değişen açılara bağlı olarak elde edilir. Elde edilen piklerin açı değerine göre, d mesafesi hesaplanarak kristal yapı belirlenir. Kristallenmenin iyi olması keskin ve dar pik şiddetleri ile belirlenir.

Spray pyrolysis yöntemi ile 490°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS yarıiletken filminin kristal yapısı, toz yöntemi ile oluşturulan x-ışını kırınım deseni yardımıyla belirlenmiştir.

### 4.3. ZnS Filmlerinin X-Işını Kırınım Deseni

ZnS filmlerinin x-ışını kırınım desenleri, Rigaku X-Ray Spektrophotometresinde  $\lambda=1.541$  Å dalga boylu  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ışını kullanılarak ve 20-60° tarama açısı ( $2\theta$ ) aralığında elde edilmiştir.

Polikristal yapıyı oluşturan küçük tek kristallerin boyutları yaklaşık olarak 1  $\mu\text{m}$ ' den daha küçük olduğunda, x-ışını kırınım çizgileri fark edilir

derecede geniş olarak gözlenir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri ve genişlikleri, kristallenme hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Kırınım desenlerindeki pik şiddetlerinin çok keskin ve dar olması, kristallenmenin iyi olduğu ve diğer taraftan pik şiddetlerinin küçük ve genişliklerinin büyük olması ise kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir.

Şekil 4.3' te 490°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Kırınım deseninde, yedi belirgin pik gözlenmektedir. Pik genişliklerinin küçük olması, numunenin polikristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Daha önceki yıllarda yaptığımız çalışmada (Arabacı 2001) ve literatürde yer alan çalışmalarda (Ashour ve ark. 1994; Afifi ve ark. 1995; Elidrissi ve ark. 2001), polikristal ZnS yarıiletken filmlerinin 450-550°C taban sıcaklığı aralığında elde edildiği belirlenmiştir.

**Çizelge 4.1.** 490°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS yarıiletken filmi için gözlenen ve standart d değerlerinin karşılaştırması

Gözlenen açı değeri (2θ)	Standart d değerleri (Å) (JPDF 036-1450)	Gözlenen d değerleri (Å)	(hkl) düzlemi
27.060	3.3099	3.2925	(100)
28.623	3.1292	3.1162	(002)
30.680	2.9259	2.9118	(101)
39.799	2.2734	2.2631	(102)
47.658	1.9103	1.9066	(110)
51.920	1.7642	1.7597	(103)
56.617	1.6303	1.6244	(112)

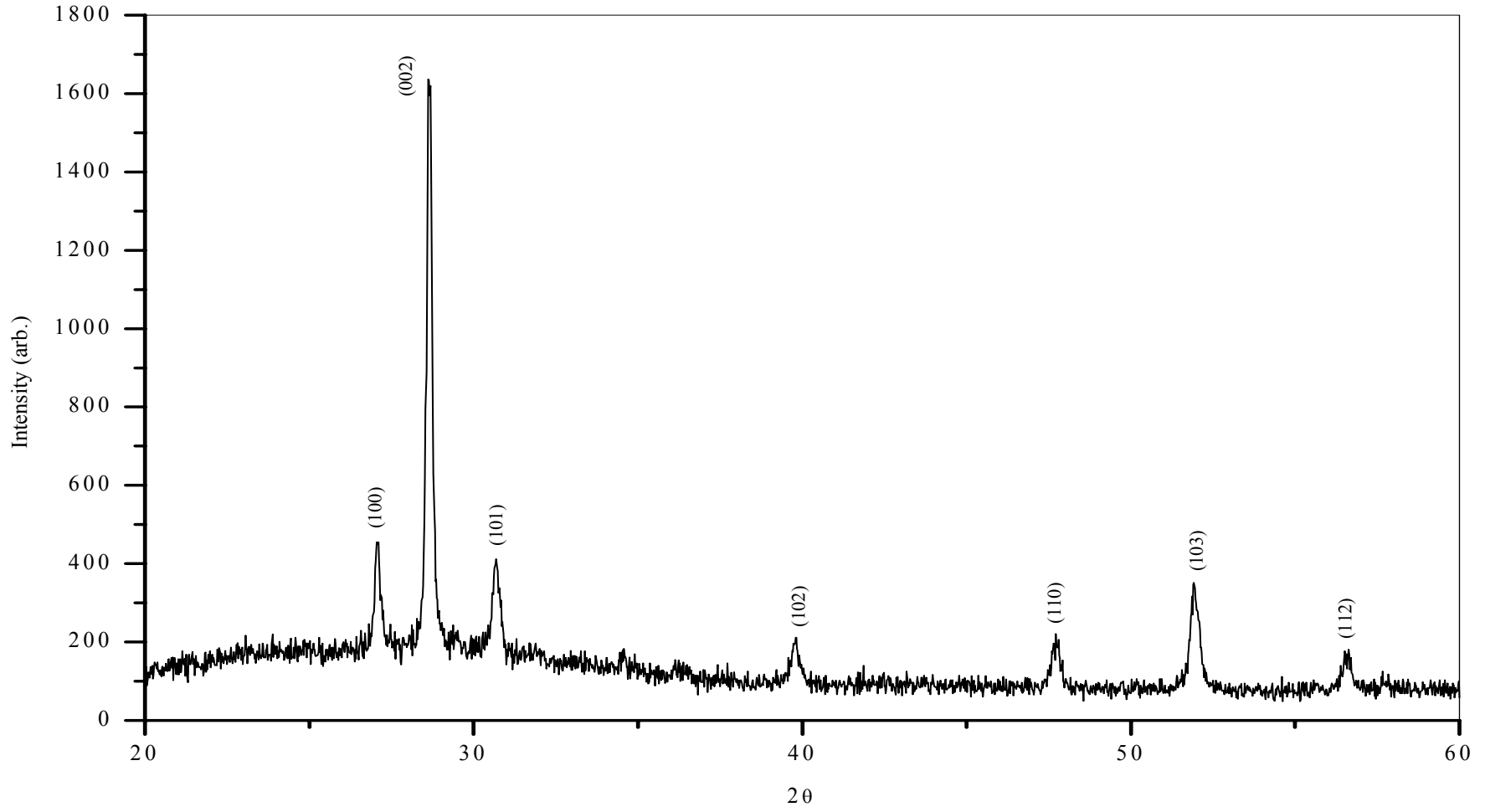
Gözlenen piklerin, wurtzite ZnS yapısına ait (100), (002), (101), (102), (110), (103), ve (112) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir. Çizelge 4.1' de, 490°C taban sıcaklığında üretilen ZnS için x-ışını kırınım deseninden belirlenen d değerleri ile wurtzite kristal yapıya sahip ZnS için

standart  $d$  değerleri (JPDF kart no 036-1450) verilmektedir. Gözlenen ve standart  $d$  değerleri karşılaştırıldığında, spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen ZnS filminin wurtzite kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir.

X-ışını kırınım spektrumunda gözlenen piklerin yarı genışliklerinden yararlanılarak, kristallerin *tane boyutu* (*grain size*) Debye Scherrer eşitliği ile hesaplanabilir (Cullity ve Stock 2001). Debye Scherrer formülünde kristal boyutu,

$$L = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4.3)$$

olarak verilir. Bu ifadede  $\lambda$  kullanılan x-ışınının dalgaboyu,  $B$  maksimum yarı şiddet genışliği (full width at half maximum intensity, FWHM) ve  $\theta_B$  pikin gözlendiği açı (Bragg açısı) değeridir. Şekil 4.3' te 490°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışını kırınım deseninde gözlenen pikler için, ortalama tane boyutu değeri 66.3 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.3. 490°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin x-ışını kırınım spektrumu

## 5. ZnS FİMLERİNİN TEMEL ABSORPSİYON SPEKTRUMU

### 5.1. Giriş

Bir numuneden yayınlanan bir karakteristik çizginin dalgaboyu bu materyale has bir özellik olması gibi, absorpsiyon sınırının dalgaboyu da absorplayıcı numunenin bir karakteristiğidir. Bu nedenle, eğer bir materyal absorplayıcı olarak kullanılırsa ve bu materyalin absorbe ettiği dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak ölçülürse absorpsiyon sınırı belirlenir (Cullity ve Stock 2001).

Yarıiletkenlerin bant yapılarının araştırılmasında en doğrudan ve yaygın yöntem optik absorpsiyon spektrumunu ölçmektir. Absorpsiyon yönteminde, enerjisi bilinen bir foton bir elektronu düşük enerjili bir durumdan yüksek enerjili bir duruma uyarır. Böylece bir monokromatörün çıkışına yarıiletkenin yerleştirilmesi ile ve yarıiletkenden geçen ışının incelenmesi ile bir elektronun yapabileceği mümkün bütün geçişler belirlenebilmektedir (Pankove 1975).

Absorpsiyon, bir materyale gelen elektromagnetik dalga ile bu materyalde bulunan elektriksel yüklerin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olarak adlandırılır. Bu enerji kaybı materyalin atomları tarafından kullanılır.  $x$  kalınlıklı herhangi bir materyal elektromagnetik dalga ile etkileştiğinde, absorpsiyon

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

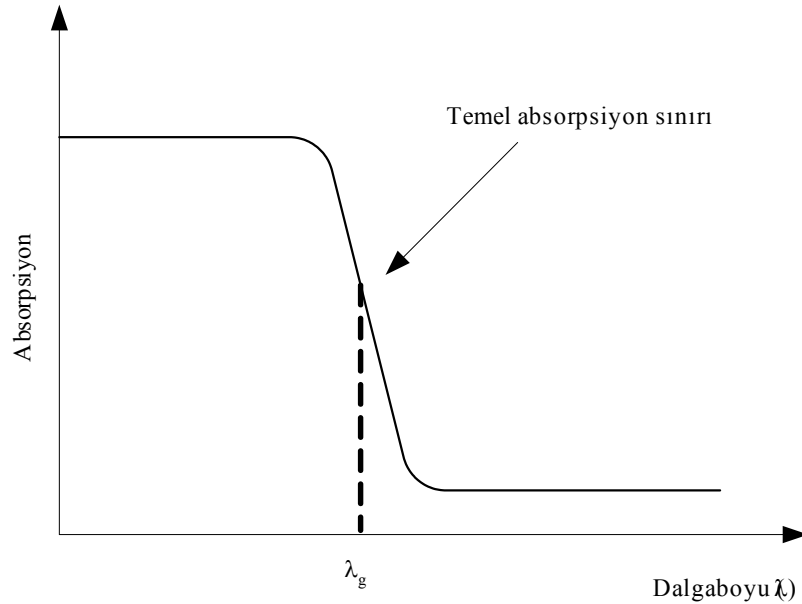
bağıntısı ile verilir (Cullity ve Stock 2001). Burada,  $I_0$  materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddetini,  $I$  yüzeyden  $x$  kadar mesafedeki elektromagnetik dalganın şiddetini ve  $\alpha$  absorpsiyon katsayısını ifade etmektedir. Absorpsiyon katsayısı elektromagnetik dalganın dalgaboyuna ve materyalin yapısına bağlıdır. Denklem (5.1)'den de görüldüğü gibi absorpsiyon katsayısının ve/veya kalınlığın artması materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddetini azaltacaktır.

## 5.2. Temel Absorpsiyon

Elektromagnetik dalgalar (fotonlar) ile en önemli uyarılma işlemi elektronların valans bandından iletim bandına geçmeleri ile meydana gelir. En önemli absorpsiyon olayı olması nedeniyle *temel absorpsiyon* olayı olarak adlandırılır. Temel absorpsiyon olayı, bir elektron materyale gelen ışıktan bir foton absorplayarak valans bandından iletim bandına geçmesi olarak tanımlanır. Bu durumda absorbe edilen fotonun enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da bu değerden daha büyük olmalıdır. Bu durumda, dalgaboyu  $\lambda_g$  olan bir fotonun enerjisi

$$\frac{hc}{\lambda_g} \geq E_g \quad (5.2)$$

ifadesi ile verilir.  $\lambda_g$  dalgaboyu değerinden daha küçük dalgaboylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalgaboylu fotonlar soğurulmadan geçerler (Şekil 5.1).



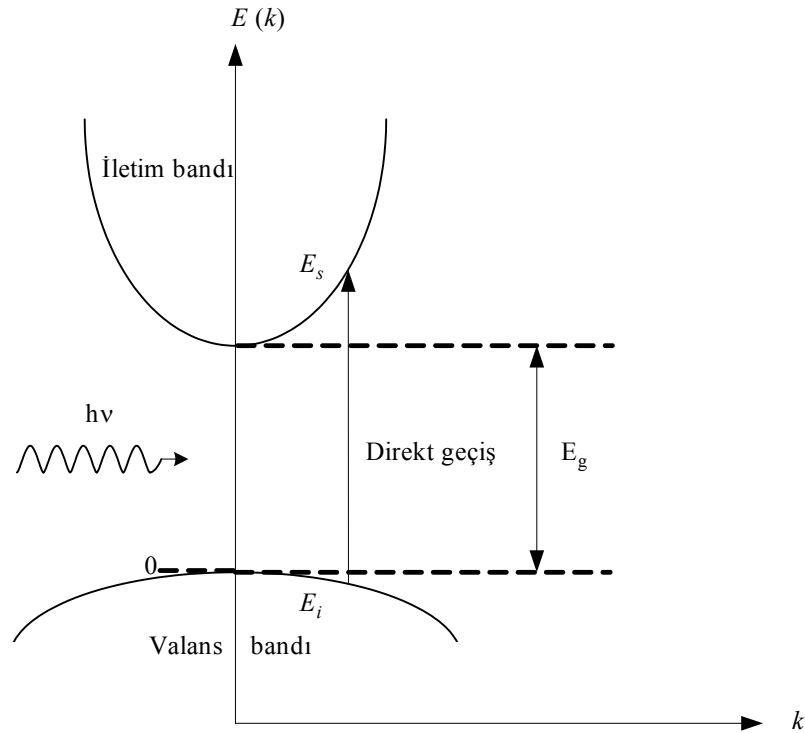
Şekil 5.1. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu

Temel absorpsiyon spektrumunda, temel absorpsiyon sınırı (fundamental absorption edge) olarak adlandırılan  $\lambda_g$  dalgaboyu değerine yakın dalgalardan başlayarak sürekli bir artış gözlenir. Bu da materyalin bu sınır dalgaboyu değerine kadar iyi bir soğurucu olduğu anlamına gelir.  $\lambda_g$  dalgaboyu değerinden daha büyük dalgalarda absorpsiyon bir denge değerine ulaşarak materyal geçirgen özellik gösterir.

Yarıiletken materyallerde temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt geçiş olmak üzere iki geçiş meydana gelir. İki durumda da geçişte kullanılan yollar farklı olmakla birlikte elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler.

### 5.2.1. Direkt bant geçişi

Direkt bant geçişi, valans bandında bulunan bir elektronun momentumunda bir değişiklik olmaksızın iletim bandına geçmesi ile meydana gelir.



Şekil 5.2. Yarıiletkenlerde direkt bant geçişi (Pankove 1975)

Bu durumda yarıiletkendeki bir valans elektronunun iletim bandına geçerken enerji-momentum uzayında yine aynı  $\vec{k}$  değerine sahip olması gerekir. Diğer bir ifadeyle  $\Delta\vec{k} = 0$  ( $\Delta\vec{k} = \vec{k}_{son} - \vec{k}_{ilk}$ ) olmalıdır. Şekil 5.2' de iletim bandından valans bandına direkt bant geçişi gösterilmektedir.

Şekil 5.2' de gösterildiği gibi, bütün momentum korunumlu iki direkt vadi arasındaki geçişler ele alındığında,  $E_i$  ilk durum enerji seviyesi ile  $E_s$  son durum enerji seviyesi arasındaki ilişki,

$$E_s = h\nu - E_i \quad (5.3)$$

olarak verilmektedir. Parabolik bantlarda,

$$E_s - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad ; \quad E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5.4)$$

ile verilir.  $E_i$  ve  $E_s$  ifadeleri (5.3)' te yerine yazıldığında,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5.5)$$

ifadesi elde edilir. Direkt bant geçişinde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı  $\alpha$ , gelen foton enerjisine

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^n \quad (5.6)$$

ifadesi ile bağlıdır. Bu eşitlikte  $A^*$ ,

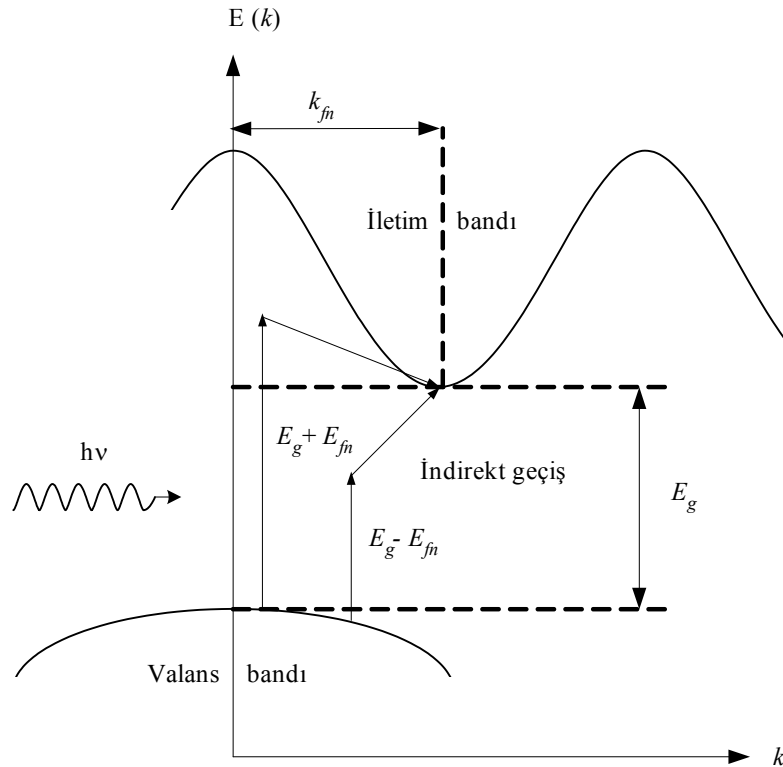
$$A^* \approx \frac{q^2 \left( 2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)}{n_0 c h^2 m_e^*} \quad (5.7)$$



ifadesi ile verilen bir sabittir (Pankove 1975). Denklem (5.6) ile verilen absorpsiyon katsayısı ile foton enerjisi arasındaki ifadede, üs indis  $n$ , izinli direkt geçiş için  $n = 1/2$  ve izinsiz direkt geçiş için  $n = 3/2$  değerlerini alabilen bir sabittir (Pankove 1975; Mott ve Davis 1971).

### 5.2.2. İndirekt bant geçişi

İndirekt bant geçişinde, iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı  $\vec{k}$  değerinde değildir ( $\Delta\vec{k} \neq 0$ ). Bu durumda elektron valans bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına doğrudan (direkt) bir geçiş yapamaz. Şekil 5.3' te indirekt bant geçişi gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Yarıiletkenlerde indirekt bant geçişi (Pankove 1975)

Böyle bir geçişte iki basamak söz konusudur. Foton, elektronun iletim bandına geçebilmesi için yarıiletkenin yasak enerji aralığı değeri kadar ya da bu değerden daha büyük olan gerekli enerjiyi sağlarken, fonon ise bu geçişte momentum korunumu için gerekli momentumu sağlar. Böylece  $E_s - E_i$  geçişinin tamamlanması için  $E_{fn}$  enerjisine sahip fonon ya salınır (emitted) ya da soğurulur (absorbed). Buna göre:

$$h\nu_e = E_s - E_i + E_{fn} \quad (\text{fonon salındığında}) \quad (5.8a)$$

$$h\nu_a = E_s - E_i - E_{fn} \quad (\text{fonon soğurulduğunda}) \quad (5.8b)$$

ifadeleri yazılabilir.

Fonon absorpsiyonu ile indirekt geçişte absorpsiyon katsayısı,  $(h\nu > E_g - E_{fn})$  için),

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_{fn})^n}{\exp\left(\frac{E_{fn}}{kT}\right) - 1} \quad (5.9)$$

ifadesi ile verilir. Fonon emisyonu ile indirekt geçişte absorpsiyon katsayısı,  $(h\nu > E_g + E_{fn})$  için),

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{fn})^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_{fn}}{kT}\right)} \quad (5.10)$$

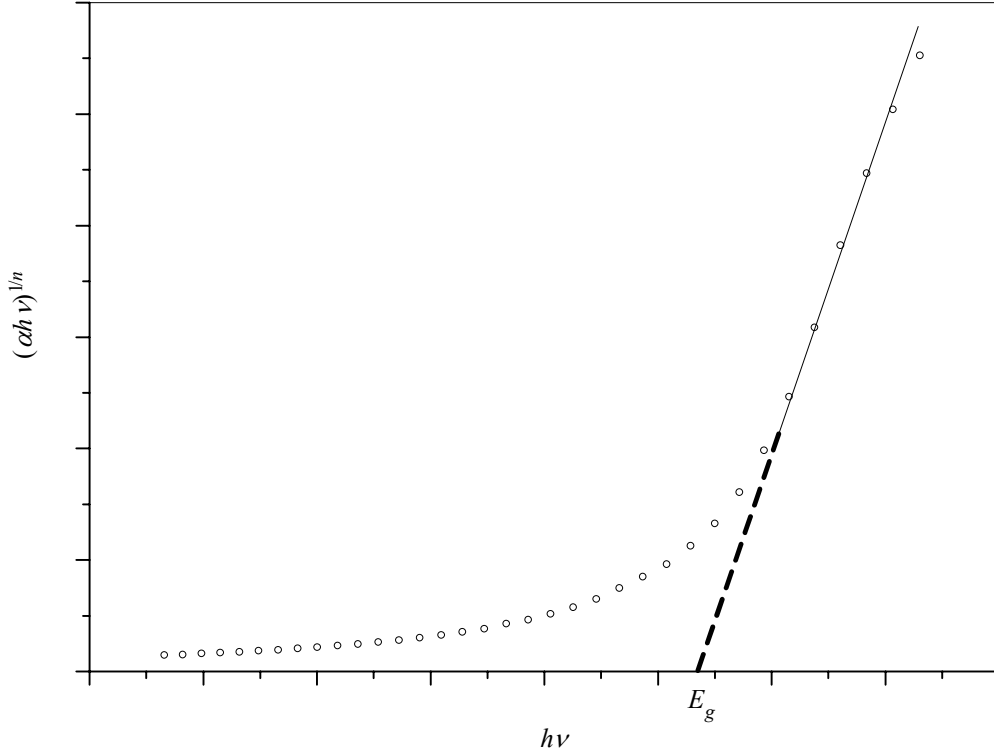
olarak ifade edilir. Denklem (5.9) ve (5.10) ile verilen ifadelerde, izinli indirekt geçiş için  $n = 2$  ve izinsiz indirekt geçiş için  $n = 3$  değerlerini alabilen bir sabittir (Pankove 1975; Mott ve Davis 1971).

### 5.3. Absorpsiyon Yöntemi ile Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde en çok kullanılan yöntem absorpsiyon yöntemidir. Bu yöntem ile yarıiletken materyalin bant aralığını belirlemede absorpsiyon katsayısı ile yasak enerji aralığı arasında

$$\alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^n \quad (5.11)$$

ifadesinden yararlanır.



**Şekil 5.4.** Yarıiletken materyalde absorpsiyon katsayısının foton enerjisine göre değişiminden yasak enerji aralığının belirlenmesi

Absorpsiyon yönteminde  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  'nin  $h\nu$  'ye karşı grafiği çizilir (Şekil 5.4). Bu değişimin lineer kısmı için çizilen doğrunun  $h\nu$  eksenini kestiği

noktadaki  $[(\alpha h\nu)^{1/n} = 0]$  enerji değeri incelenen materyalin yasak enerji aralığı değerini verir.

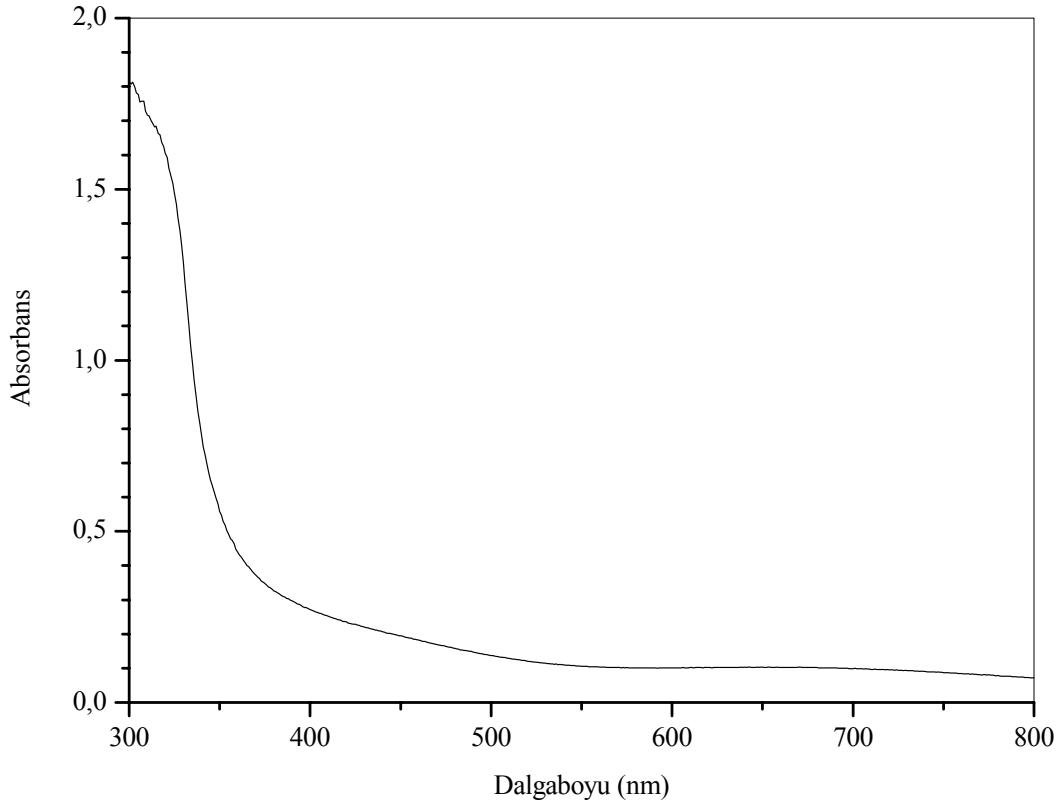
Önceki kesimde belirtildiği gibi absorpsiyon katsayısı ile foton enerjisi arasındaki ilişkide üs olarak ifade edilen  $n$  değeri yarıiletken numunenin bant tipi hakkında bilgi edinmemizi sağlar.  $n$  direkt bant geçişinde 1/2 (izinli geçiş) veya 3/2 (yasaklı geçiş) ve indirekt bant geçişinde 2 (izinli geçiş) veya 3 (yasaklı geçiş) değerlerine sahiptir. Bu çalışmada spray pyrolysis yöntemi ile elde ZnS yarıiletken film için, farklı  $n$  değerleri kullanılarak çizilen dört değişim grafiklerinden, yarıiletken filmin direkt geçişli bant yapısına sahip olduğu belirlenmiştir.

#### **5.4. ZnS Yarıiletken Filmin Temel Absorpsiyon Spektrumu ve Yasak Enerji Aralığı**

Spray pyrolysis yöntemi ile belirlenen taban sıcaklığında elde edilen ZnS yarıiletken filmin temel absorpsiyon spektrumu, oda sıcaklığında 200 nm ile 800 nm dalgaboyu aralığında tarama bölgesine sahip Shimadzu UV-2101 PC Model UV-VIS Scanning Spectrophotometer cihazı yardımıyla elde edilmiştir.

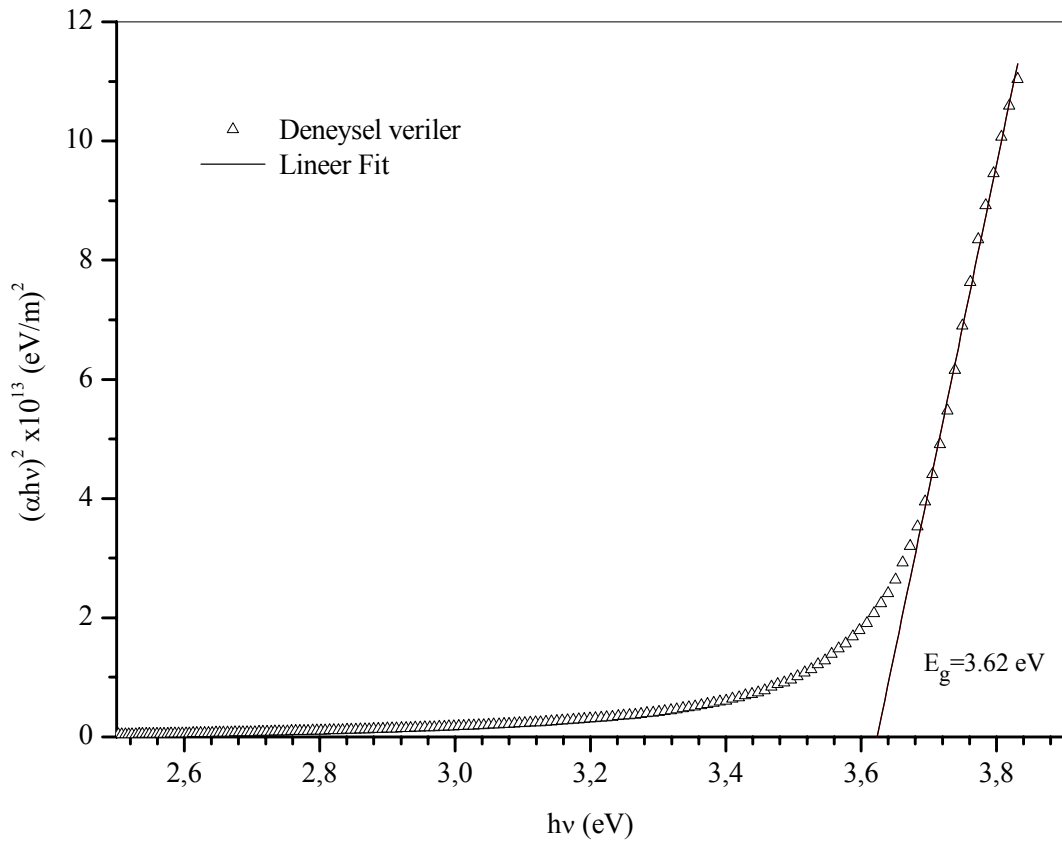
ZnS yarıiletken filmin elde edilen temel absorpsiyon spektrumundan yararlanılarak, kesim 5.2.1' de verilen (5.6) ifadesi yardımıyla  $(\alpha h\nu)^2$  'nin foton enerjisi  $h\nu$  'ye göre grafiği çizilmiştir. Direkt bant geçişinin gözlemlendiği bölgelerde bir doğru elde edileceğinden,  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  olduğu değer, yani bu doğrunun foton enerjisi  $h\nu$  'yü kestiği noktadaki enerji değerinden bu yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi belirlenmiştir. Böylece elde edilen ZnS yapısındaki filmlerin direkt bant geçişine sahip oldukları ve yasak enerji aralığı değeri belirlenmiştir.

Şekil 5.5' te 490°C taban sıcaklığında elde edilen ZnS filminin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Absorbans 350 nm dalgaboyundan başlayarak 300 nm dalgaboyuna kadar hızlı bir biçimde artmıştır. Bu absorpsiyon sınırının dışında 350 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboylarında materyal geçirgen ve 300 nm dalgaboyundan daha küçük dalgaboylarında ise oldukça kuvvetli bir absorplayıcı davranış göstermektedir.



Şekil 5.5. 490°C taban elde edilen ZnS yarıiletken filmin oda sıcaklığında temel absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.6' da temel absorpsiyon spektrumundan yararlanılarak  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Şekil 5.6' daki değişimin lineer kısmının foton enerjisi  $h\nu$ ' yü kestiği nokta materyalin yasak enerji aralığı değeridir. Elde edilen yarıiletken numunenin yasak enerji aralığı değerini belirleyebilmek için çizilen grafiğin lineer kısmına Origin7.5 bilgisayar programı yardımıyla lineer fit uygulanmıştır. Uygulanan fit programı sonucu ZnS yarıiletken filmin yasak enerji aralığı değeri 3.62 eV olarak bulunmuştur. Elde edilen bu yasak enerji aralığı değeri literatürde yer alan çalışmalardaki değerler ile uyum göstermektedir (Ashour ve ark. 1994; Afifi ve ark. 1995; Elidrissi ve ark. 2001).



Şekil 5.6. 490°C taban elde edilen ZnS yarıiletken filmin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişimi

## 6. DC İLETKENLİK

### 6.1. Giriş

Yarıiletken materyallerin akım-voltaj karakteristiğinden yararlanarak o materyalin elektriksel özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu amaçla metal elektrotlar yardımıyla metal-yarıiletken yapı oluşturulmalıdır. Bu çalışmada elektrot olarak altın kullanılmıştır.

### 6.2. Metal – Yarıiletken Kontaklar

Metal – yarıiletken sistemler en eski bilinen yarıiletken aygıtlar arasında yer alır. 1938’ de Schottky potansiyel engelinin, yarıiletkendeki durgun uzay yüklerinden bir kimyasal tabaka olmaksızın tek başına oluşabileceği fikrini ileri sürdü. Bu düşünceden doğan model Schottky engeli olarak bilinir.

Metal – yarıiletken aygıtlar, planar (düzlemsel) ve sandviç (sandwich) olmak üzere iki şekilde oluşturulabilir. Planar aygıtlar, yarıiletken materyal üzerine karşılıklı olarak metal elektrotların depozisyonu ile oluşturulur ve genellikle gaz sensörleri olarak veya dc elektriksel özellikleri yardımıyla materyalin çeşitli gazlara tepkisini gözlemek amacıyla kullanılmaktadır. Sandviç yapıda oluşturulan metal – yarıiletken aygıtlar, ince film diyotlarda ve transistörlerde kullanılmaktadır. Yarıiletken materyallerde taşıyıcı iletimi ve metal elektrottan taşıyıcı enjekte edilme mekanizması yüksek performanslı yarıiletken ince film aygıtlar için açıklanacak en önemli konu haline gelmiştir.

Bir metal elektrot n-tipi yarıiletken üzerine oluşturulduğunda, iki farklı durum gerçekleşir. Metal ve yarıiletkenin bant yapılarına bağlı olarak Schottky kontak veya omik kontak oluşabilir. Oluşturulan kontak tipinin belirlenmesinde, metalin iş fonksiyonu ( $e\phi_m$ ) ve yarıiletkenin iş fonksiyonu ( $e\phi_s$ ) arasında doğrudan bir ilişki söz konusudur (McKelvey 1966; Sze 1981; Yang 1988; Singh 1994).

Schottky kontaklar, bir p-n diyottaki duruma benzer bir davranışa sahiptir. İdeal bir Schottky kontak, iş fonksiyonu  $\phi_s$  olan n-tipi bir yarıiletken

üzerine iş fonksiyonu daha büyük bir metalin ( $\phi_m > \phi_s$ ) oluşturulması ile elde edilir. Metal ve yarıiletken arasında oluşturulan Schottky kontak ile ara yüzey civarındaki net taşıyıcı yoğunluğu yarıiletkenin iç kısımlarına göre daha azdır ve bu bölge *uzay yük (space charge)* veya *kıtlık bölgesi* olarak adlandırılır. Bununla birlikte, n-tipi bir yarıiletken ile metal arasındaki omik kontak durumunda, Schottky kontakten farklı bir durum gözlenmektedir. Bu çalışmada, omik kontak durumu detaylı olarak incelenecektir.

### 6.2.1. Omik kontak

Omik (ohmic) kontak, yarıiletken materyalin direnci ile karşılaştırıldığında herhangi bir kontak direnci katkısında bulunmaz. Omik kontak oluşturmak için iki yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden birincisi, elektronların oluşan potansiyel engelini tünelleyerek geçmesini kapsar. Diğer ikinci yöntem ise Schottky engelini ortadan kaldırmaktır.

Şekil 6.1' de ilk yöntem ile oluşturulan omik kontak öncesi ve kontak sonrası enerji bant diyagramları gösterilmektedir. Metalin iş fonksiyonu ( $e\phi_m$ ),  $e$  elektronun yükü olmak üzere, metalde Fermi seviyesinden ( $E_{Fm}$ ) vakum seviyesine bir elektronu uyarmak için gerekli enerji miktarı olarak tanımlanır. Yarıiletkenin iş fonksiyonu ( $e\phi_s$ ), yarıiletkende Fermi seviyesinden ( $E_{Fs}$ ) serbest vakum durumuna bir elektronu uyarmak için gerekli enerji miktarı olarak tanımlanmaktadır. Elektron afinitesi (affinity),  $e\chi_s$ , iletim bandının minimum seviyesinden ( $E_c$ ) vakum seviyesine bir elektronu uyarmak için gerekli enerji miktarıdır.

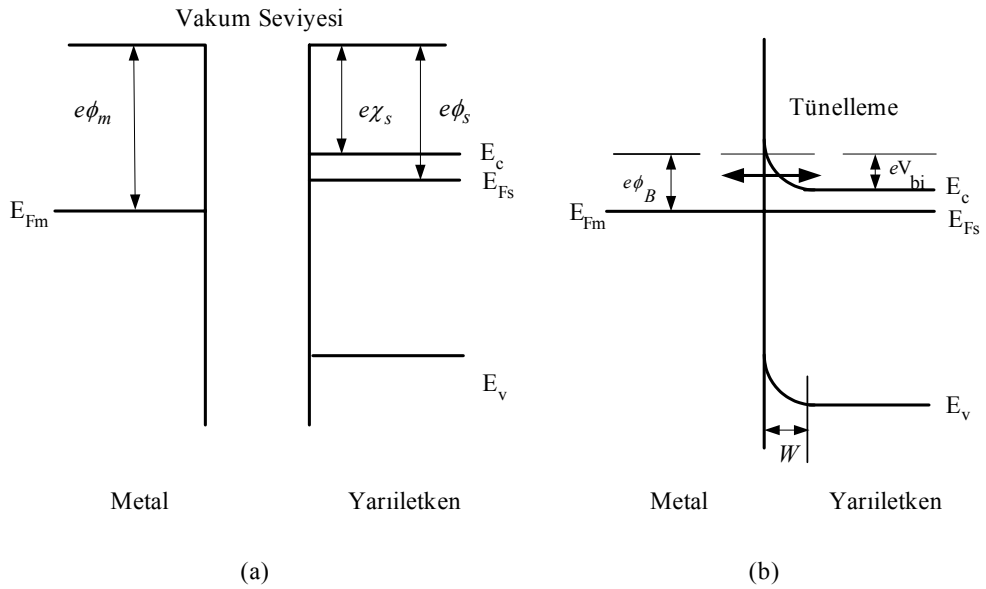
Metal-yarıiletken kontak oluşturulduktan sonra, Fermi seviyeleri aynı hizaya gelirler. Yarıiletken ve metal için Fermi seviyesinin bu durumunu korumak amacıyla, yarıiletkendeki daha yüksek enerji seviyesi nedeniyle, elektronlar yarıiletkenden metale doğru geçerler. Metal çok miktarda elektrona sahiptir ve böylece yarıiletkenden geçen elektronlar metalin Fermi seviyesini değiştirmez. Bu elektron geçişi, yarıiletkende pozitif olarak iyonlaşmış donörler yaratır ve bu durum yarıiletkenin enerji bant profilinde yukarı doğru bant bükülmesi (band



bending) ile sonuçlanır. Denge durumunda, bant bükülmesinin enerji miktarı  $eV_{bi}$  olarak değerlendirilir, burada  $V_{bi}$  *built-in potansiyeli* olarak bilinir (Yang 1988; Singh 1994; Singh 1995; Hummel 2001). Oluşan bu elektrik alan kontak bölgesinde daha fazla elektron akışını önlemektedir. Built-in potansiyeli  $V_{bi}$ ,

$$V_{bi} = \phi_m - \phi_s \quad (6.1)$$

eşitliği ile tanımlanır.



**Şekil 6.1.** (a) KONTAK ÖNCESİNDE VE (b) KONTAK SONRASI METAL VE N-TİPİ YARIİLETKENİN ENERJİ BANT DİYAGRAMI ( $\phi_m > \phi_s$ )

Pozitif olarak iyonlaşmış donörlerin bulunduğu bölge, yarıiletkendeki elektron azlığı nedeniyle *kıtlık bölgesi* (*depletion region*) olarak adlandırılır. Kıtlık bölgesinin genişliği  $W$ ,

$$W = \sqrt{\left( \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 V_{bi}}{eN_D} \right)} \quad (6.2)$$

ile verilir. Bu ifadede,  $\varepsilon_r$  yarıiletkenin permitivitesi,  $\varepsilon_0$  serbest uzayın permitivitesi ve  $N_D$  yarıiletkendeki donör konsantrasyonudur.

Metalden yarıiletkene elektronların geçebilmesi için  $e\phi_B$  enerji engelini aşması gerekir. Burada  $\phi_B$  engel yüksekliği olarak bilinir ve

$$\phi_B = \phi_m - \chi_s \quad (6.3)$$

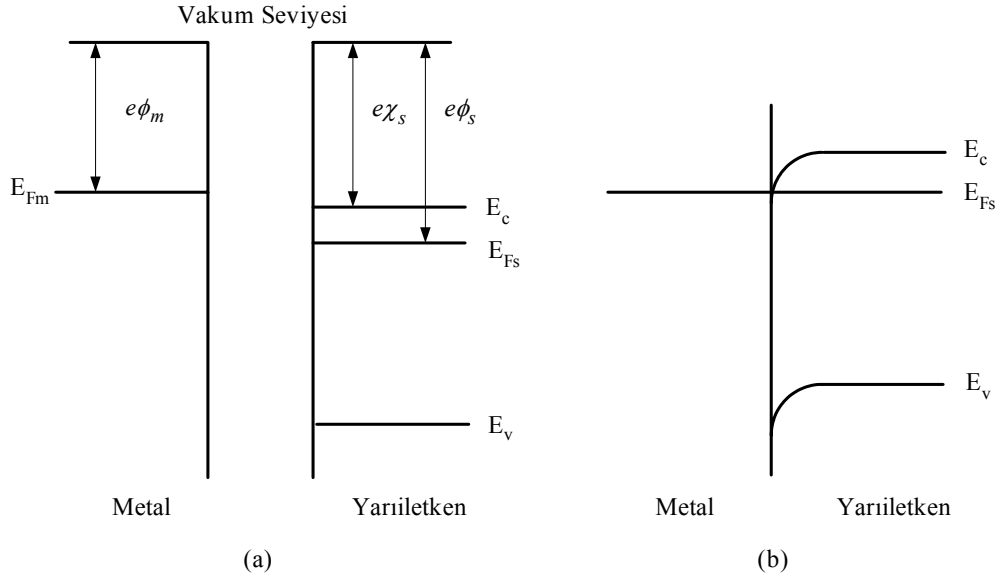
olarak ifade edilir.

Şekil 6.1' de gösterilen ilk yöntem ile omik kontak oluşturmada, kıtlık bölgesinin yeterince küçük olması gerekir. Böylece, elektronlar Schottky kontakta olduğu gibi engel yüksekliğini termiyonik emisyon ile geçmekten ziyade engel yüksekliğini tünelleyebilirler. Bu durum, çok katkılı bir n-tipi yarıiletkenin iş fonksiyonundan çok az daha büyük iş fonksiyonuna sahip bir metal seçimi ile gerçekleştirilebilir (Campbell 2001).

Metalin ve yarıiletkenin iş fonksiyonları arasındaki çok küçük fark sonucunda eşitlik (6.1)' den görülebileceği gibi  $V_{bi}$  potansiyeli oldukça küçük bir değer olacaktır. Böylece, fazla katkılama ve küçük  $V_{bi}$  potansiyeli durumu, eşitlik (6.2) ile verilen kıtlık bölgesi genişliğinin oldukça küçük olması ile sonuçlanır. Aynı zamanda, fazla katkılama nedeniyle eşitlik (6.3)' e göre engel yüksekliği  $\phi_B$  küçük olacaktır. Bu nedenle, her iki doğrultuda tünelleme meydana gelir.

Omik kontak oluşturmada ikinci yöntem ise n-tipi bir yarıiletken ve metal için iş fonksiyonları  $\phi_m < \phi_s$  olacak şekilde bir seçim yapmaktır. Şekil 6.2' de ikinci yöntem ile oluşturulan omik kontak öncesi ve kontak sonrası enerji bant diyagramları gösterilmektedir. Metalin iş fonksiyonunun yarıiletkenin iş fonksiyonundan daha küçük olması sonucunda, metalden yarıiletkene elektron akışı meydana gelir. Metal çok miktarda elektrona sahiptir ve böylece yarıiletkene geçen elektronlar metalin Fermi seviyesini değiştirmez. Bu elektron geçişi, yarıiletken tarafında elektron yoğunluğunun fazla olduğu bir *yığılma* (*accumulation*) bölgesi oluşturur. Bu durum yarıiletkenin enerji bant yapısında aşağı doğru bant bükülmesi ile sonuçlanır. Yarıiletken tarafındaki elektron deposu

yarıiletkene ihtiyacı kadar yükü kolayca verebilir. Omik kontak serbest taşıyıcılar için bir enerji engeli oluşturmaz.



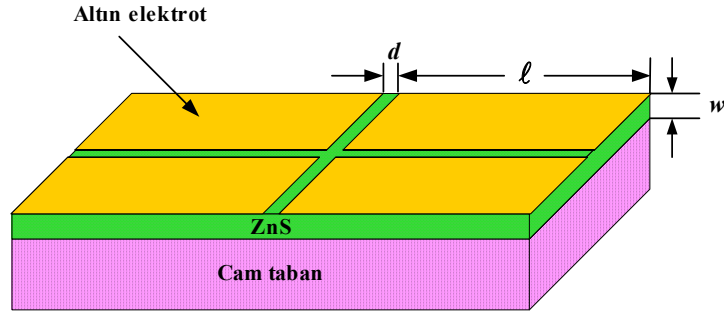
Şekil 6.2. (a) Kontak öncesinde ve (b) kontak sonrası metal ve n-tipi yarıiletkenin enerji bant diyagramı ( $\phi_m < \phi_s$ )

### 6.3. Metal – Yarıiletken – Metal Yapıların Oluşturulması

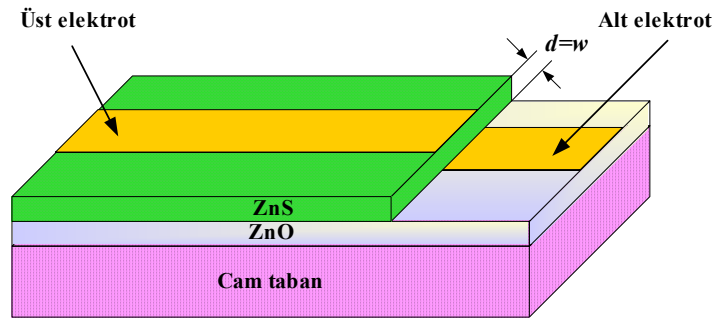
Spray pyrolysis yöntemi ile üretilen ZnS yarıiletken filmlerin dc iletkenlik özellikleri hakkında bilgi edinebilmek amacıyla oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapılar Şekil 6.3' te gösterilmektedir. ZnS yarıiletken filmlerin dc elektriksel özellikleri, Şekil 6.3 (a) ile planar (düzlemsel) yapıda ve Şekil 6.3 (b) ile gösterilen sandviç yapıda incelenmiştir.

Düzlemsel ve sandviç yapı formundaki metal-yarıiletken-metal yapılar, Leybold-Heraus 300 Univex System cihazı kullanılarak vakumda buhar depolama yöntemi ile oluşturulmuştur. Elektrot materyali olarak altın (Au) kullanılmıştır. Şekil 6.3 (a)' da düzlemsel formda oluşturulan Au-ZnS-Au yapıda,  $d$  elektrotlar arası uzaklık,  $\ell$  elektrot boyu ve  $w$  yarıiletken film kalınlığını göstermektedir. Cam tabanlar üzerine üretilen ZnS yarıiletken filmlerin üzeri, altın elektrotlar buharlaştırılmadan önce alüminyum folyo ile kapatılarak, elektrotlar arası uzaklık

$d$  istenilen değere ayarlanmıştır. Alüminyum folyo ile kaplı olmayan kısımlara, vakumda kimyasal buhar depolama yöntemi ile yaklaşık  $10^{-5}$  torr basınçta ve 3500 Å kalınlığında altın buharlaştırılmıştır.



(a)



(b)

**Şekil 6.3.** Düzlemsel (a) ve sandviç formlarında (b) oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapıların kesit görünüşleri

Şekil 6.3 (b)' de sandviç formda oluşturulan ZnO/Au/ZnS/Au yapı oluşturmada, öncelikle alt elektrot materyali vakumda buhar depolama yöntemi ile oluşturulmuştur. Şekil 6.3 (b)' de gösterildiği gibi, altın elektrot kaplanmak istenilen kısım dışındaki ZnO yarıiletken bölge, alüminyum folyo ile maskelenmiştir. Oluşturulan alt elektrotun buharlaştırılmasının ardından bu yapı üzerine ZnS yarıiletken filmleri spray pyrolysis yöntemi ile üretilmiştir. Son olarak üst elektrot materyali altın aynı yöntem ile numune üzerine istenilen şekilde maskeleyerek buharlaştırılmıştır. Oluşturulan ZnO/Au/ZnS/Au

sandviç yapı için alt ve üst altın elektrotlar yaklaşık  $10^{-5}$  torr basınçta ve 3500 Å kalınlıklarında buharlaştırılmıştır.

Çizelge 6.1’ de Au-ZnS-Au düzlemsel ve ZnO/Au/ZnS/Au sandviç formunda oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapılarda,  $d$  elektrotlar arası uzaklıklar,  $S$  elektrot alanı ve  $w$  yarıiletken film kalınlığı değerleri verilmiştir.

**Çizelge 6.1.** Oluşturulan metal-yarıiletken-metal yapılarda  $d$ ,  $S$  ve  $w$  değerleri

Materyal	Metal kontaklar	$S$ (cm <sup>2</sup> )	$d$ (mm)	$w$ (µm)
Au-ZnS-Au	Au-Au	$2.045 \times 10^{-4}$	0.5	4.09
ZnO/Au/ZnS/Au	Au-Au	$9.35 \times 10^{-2}$	---	4.09

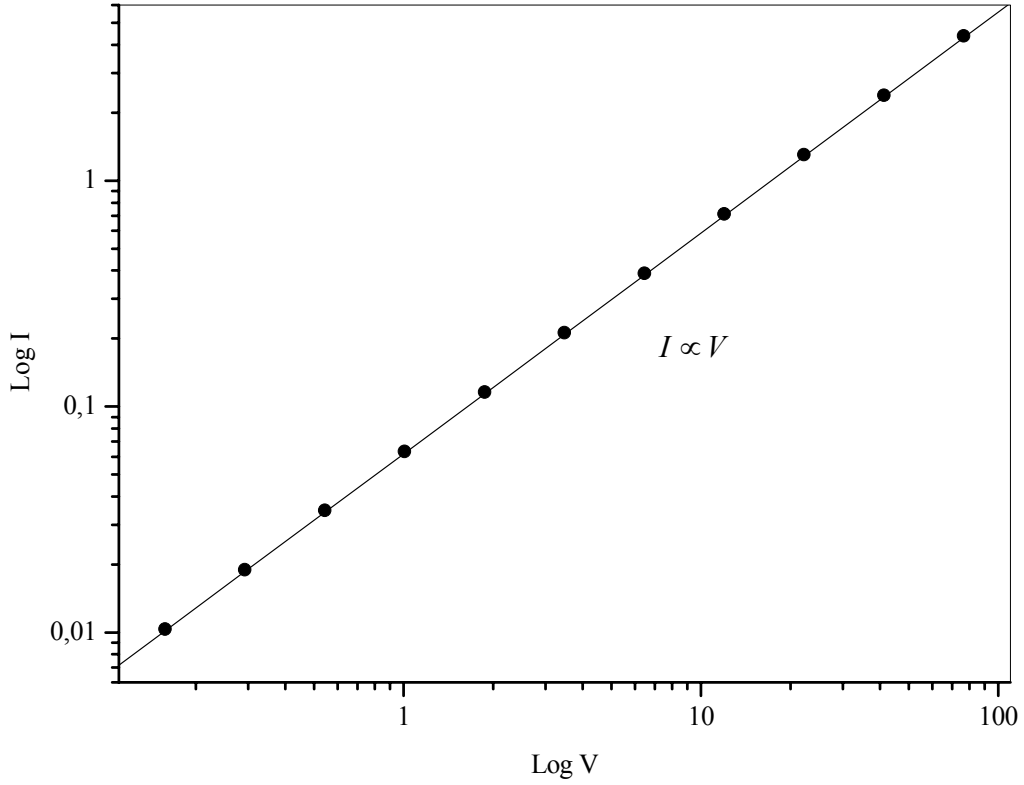
Au-ZnS-Au düzlemsel ve ZnO/Au/ZnS/Au sandviç formda metal-yarıiletken-metal yapılar oluşturulduktan sonra ölçü aletlerine bağlantı sağlamak amacıyla, altın elektrotlar üzerine silver paste (gümüş yapıştırıcı) ile bakır teller tutturulmuştur. Böylece üretilen numuneler elektriksel ölçümler için hazır hale getirilmiştir.

#### **6.4. Omik İletim ve Elde Edilen ZnS Yarıiletken Filmlerinin Akım – Voltaj Karakteristikleri**

Metal-yarıiletken-metal yapılarda elektriksel iletim, çoğunluk taşıyıcılarına bağlıdır. Bu yapılarda gözlenen temel iletim olayları: Schottky emisyonu, Poole-Frenkel emisyonu, space-charge-limited ve omik akımdır (Sze 1981). Bu çalışmada, elde edilen Au-ZnS-Au düzlemsel ve ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıların akım-voltaj karakteristikleri incelendiğinde, materyalin omik iletim özelliğine sahip olduğu gözlenmiştir.

Bir yarıiletken materyalin akım-voltaj karakteristiği  $I \propto V^m$  şeklinde değişim gösterir. Eğer  $m = 1$  ise yarıiletken materyal omik iletim özelliğine

sahiptir. Materyale uygulanan voltajın etkisi altında gözlenen akım Ohm Yasası'na uyar. Ohm Yasası'na uyan akımlar *omik akım* olarak adlandırılır. Şekil 6.4'te omik iletim için akım-voltaj karakteristiği verilmektedir.

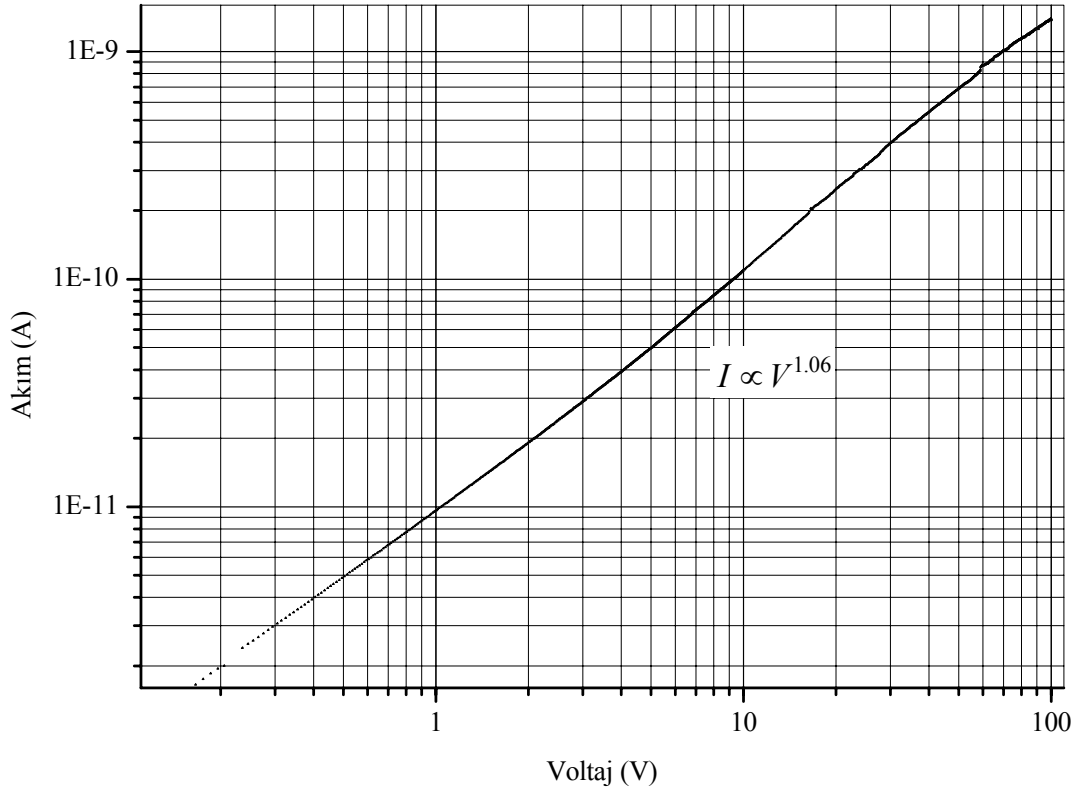


Şekil 6.4. Omik iletim için akım-voltaj karakteristiği

Au-ZnS-Au düzlemsel ve ZnO/Au/ZnS/Au sandviç formda elde edilen numunelerin akım-voltaj karakteristikleri, karanlık ortamda ve oda sıcaklığında incelenmiştir. Elektriksel ölçümler için, numune Oxford Instrument 43305 Model Cryostat içine yerleştirilmiştir. Karanlık akım-voltaj ölçümleri, 0.01 – 100 V voltaj bölgesinde ve HP4140B pA meter/DC Voltage Source, Agilent 34401 Model Digital Multimeter, VEE One Lab 6.1 bilgisayar programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Üretilen her bir numunenin elektriksel ölçümleri alınmadan önce kriyostat içine yerleştirildikten sonra bir gün kısa devre durumunda bekletilmiştir. Her bir numune için, 0.01 – 100 V voltaj bölgesinde ve uygulanan voltaj 0.01 V basamaklar ile artırılarak akım-voltaj değerleri VEE One Lab 6.1 programı

yardımla bilgisayarda depo edilmiştir. Elde edilen veriler yardımla numunelerin akım-voltaj eğrileri çizilmiştir.



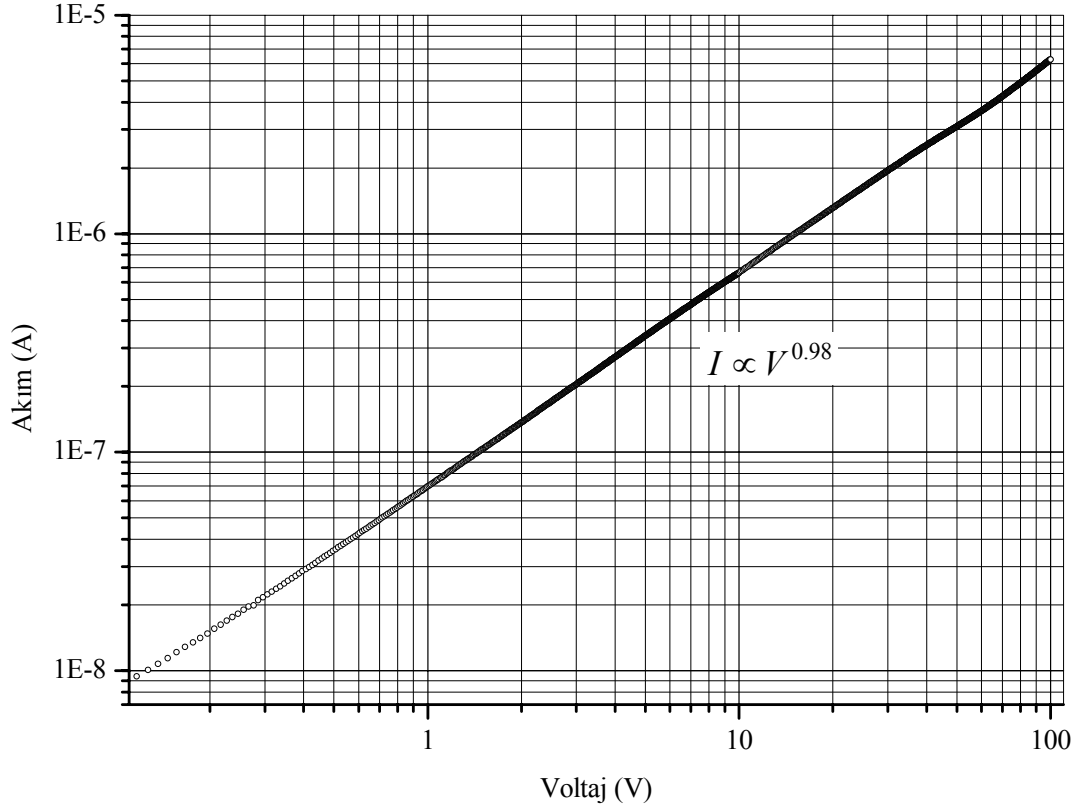
**Şekil 6.5.** T=490°C taban sıcaklığında elde edilen Au-ZnS-Au planar yapıdaki yarıiletken filmin akım-voltaj karakteristiği

Au-ZnS-Au planar (düzlemsel) yapıdaki yarıiletken filmin akım-voltaj karakteristiği Şekil 6.5' te görülmektedir. Elde edilen akım-voltaj karakteristiği artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 0.1 V ile 100 V arasında akımın voltajla Ohm Yasasına uygun olarak değiştiği ve omik iletimin etkin olduğu görülmektedir.

Şekil 6.6' da ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmin akım-voltaj karakteristiği görülmektedir. Artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 0.1 V ile 100 V arasında akımın voltajla Ohm Yasasına uygun olarak değiştiği ve omik iletimin etkin olduğu görülmektedir.

Düzlemsel ve sandviç formlarda oluşturulan filmlerin oda sıcaklığında akım voltaj karakteristikleri birlikte değerlendirildiğinde, değişim grafiklerinden

de görüldüğü gibi her iki yapı için omik iletimin baskın olmasıyla birlikte, sabit voltaj altında sandviç yapıda gözlenen akım değerleri düzlemsel yapıya oranla daha yüksektir. Bununla birlikte akım voltaj değişim grafiklerinden hesaplanan iletkenlik değerleri karşılaştırıldığında düzlemsel yapıda iletkenliğin sandviç yapıya oranla daha büyük olduğu görülmektedir.



Şekil 6.6. T=490°C taban sıcaklığında elde edilen ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmin akım-voltaj karakteristiği

Bir yarıiletken materyal non-epitaxial koşullar altında veya amorf tabanlar üzerine üretildiğinde, materyal büyük olasılıkla polikristal yapıda oluşacaktır. Polikristal yapıda iki kristal tanesi (grain) arasındaki sınır (boundary) bir tuzak seviyesi gibi iletme etki eder. Aynı zamanda, n-tipi iletkenlik özelliğine sahip ve spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen yarıiletken filmlerin yüzeyinde veya tane sınırlarında oksijen adsorpsiyonu önemli rol oynamaktadır. Fiziksel olarak adsorbe edilen oksijen materyalden bir elektron alarak, kimyasal olarak



adsorbe olmuş yüzey durumları oluşturur ve ardında materyal yüzeyine yakın yerde kıtlık bölgesi (depletion region) meydana getirir (Bube 1992). Yarıiletken film yüzeyinde veya tane sınırlarında adsorbe edilen oksijen elektriksel iletimde aktif olabilir.

Düzlemsel yapıda elde edilen ZnS yarıiletken film yüzeyinde oksitlenme nedeniyle ZnO tabakasının oluştuğu düşünülmektedir. Sandviç yapıda ise üst elektrot materyali ile yarıiletken materyal arasında bulunan ZnO materyalinin sandviç yapıda gözlenen iletkenliğe katkısı bulunmadığından sandviç yapı için belirlenen iletkenlik değerinin ZnS 'e ait olduğu sonucuna varılmıştır.

Her iki yapı için iletkenlik değerleri belirlendikten sonra, taşıyıcı yoğunlukları hesaplanmıştır. Bu hesaplamada ZnS için oda sıcaklığında elektron drift mobilite değeri  $\mu_e = 165 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak alınmıştır (Sze 1981). Belirlenen taşıyıcı yoğunlukları dikkate alındığında, düzlemsel yapıda oluşturulan filmin taşıyıcı yoğunluğu oldukça yüksektir. Planar yapıda film yüzeyinde oluştuğu düşünülen ZnO tabakasının etkisi burada da görülmektedir. Planar yapı için hesaplanan taşıyıcı yoğunluğu ZnO tabakasının etkili olduğu taşıyıcı yoğunluğu değeridir. Sandviç yapıda ise ZnO tabakasının etkili olmadığı düşünüldüğünde hesaplanan değer ZnS yarıiletken filminin taşıyıcı yoğunluğu olarak değerlendirilir.

Elde edilen Au-ZnS-Au ve ZnO/Au/ZnS/Au yapısındaki filmlerin hesaplanan iletkenlik ( $\sigma$ ) ve serbest taşıyıcı yoğunluğu ( $n_o$ ) değerleri Çizelge 6.2' de verilmiştir.

**Çizelge 6.2.** Elde edilen Au-ZnS-Au düzlemsel yapıdaki ve ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmlerinin elektriksel özellikleri

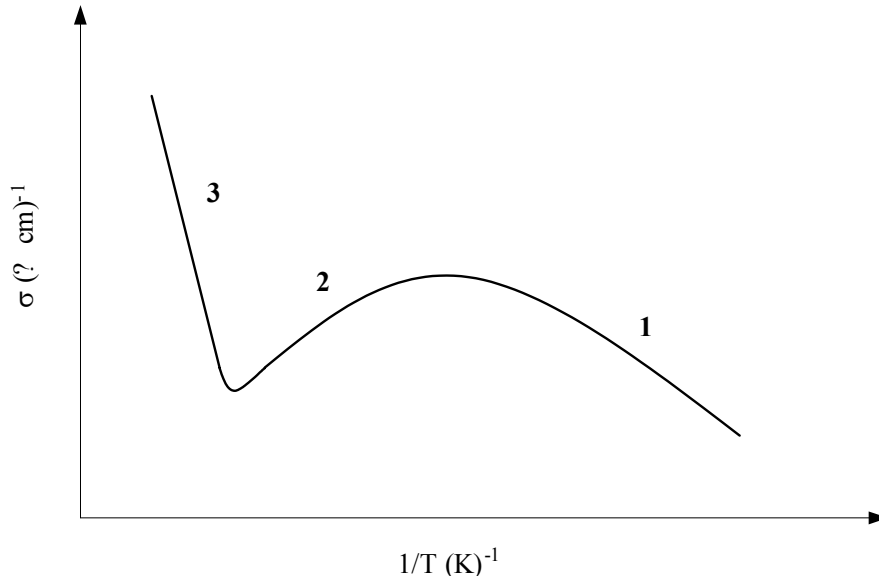
Materyal	Taban sıcaklığı (°C)	$\sigma$ (ohm cm) <sup>-1</sup>	$n_o$ (cm <sup>-3</sup> )
Au-ZnS-Au (Düzlemsel)	490°C	$2.675 \times 10^{-9}$	$1.013 \times 10^8$
Au/ZnS/Au (Sandviç)	490°C	$2.901 \times 10^{-10}$	$1.099 \times 10^7$

### 6.5. Sıcaklığa Bağlı DC İletkenlik

Yasak enerji aralığında akseptör enerji düzeyleri, donör enerji düzeyleri ve tuzak enerji düzeyleri olan bir yarıiletken için elektriksel iletkenlik  $\sigma$  ile sıcaklık arasındaki bağıntı,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \quad (6.4)$$

ile verilir. Burada,  $\Delta E$  aktivasyon enerjisini,  $k$  Boltzmann sabitini ve  $\sigma_0$  yarıiletkene bağlı bir sabiti göstermektedir. Şekil 6.7' de iletkenliğin sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Sıcaklık arttığı zaman taşıyıcı konsantrasyonu artmakta ve dolayısıyla iletkenlik de artmaktadır.



Şekil 6.7. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi (Bar-Lev 1993)

İletkenliğin sıcaklığa karşı değişimi n-tipi bir yarıiletken için incelendiğinde, 1. bölgede sıcaklık çok düşük olduğundan elektronlar donör enerji seviyelerinden iletim bandına geçerler. Valans bandından iletim bandına elektronların geçişi azdır. İletkenlikteki bu artış katkı atomlarından kaynaklanmaktadır ve bu bölge katkı (extrinsic) bölge olarak adlandırılmaktadır.

2. bölgede, sıcaklık arttıkça donör enerji seviyelerindeki elektronlar tükenebilir. Sıcaklığın artmasıyla fononların sayısı artacak ve dolayısıyla mobilite azalacaktır. Mobilitenin azalmasıyla birlikte iletkenlik bir miktar azalacaktır.

3. bölgede, daha yüksek sıcaklıklarda yeterli ısıl enerji nedeni ile çok sayıda elektron valans bandından iletim bandına geçer. Katkı atomlarının taşıyıcı yoğunluğunda bir artış olamayacağından iletim bu bölgede yarıiletkenin yapısal özelliği olan has (intrinsic) iletkenlik şeklinde olur (Bar-Lev 1993; Solymar ve Walsh 2004).

n-tipi bir yarıiletkene bir elektrik alan uygulandığı zaman elektronların oluşturduğu akım yoğunluğu  $J$ ,

$$J = e\mu_e nE \quad (6.5)$$

ile verilir. Burada,  $\mu_e$  elektronun mobilitesini,  $n$  elektron yoğunluğunu ve  $E$  elektrik alanı göstermektedir. Elektriksel iletkenlik  $\sigma$ , birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlanır ve

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (6.6)$$

ile verilir. Denklem (6.5) ve (6.6)' dan elektriksel iletkenlik

$$\sigma = e\mu_e n \quad (6.7)$$

olarak yazılır. Bu ifadeden yarıiletken materyallerin elektriksel iletkenliğinin, yük taşıyıcı yoğunluğuna ve mobilitesine bağlı olduğu görülmektedir. Denklem (6.6)' ya göre iletkenlik akım yoğunluğu ile dolayısıyla da akım ile doğru orantılı olarak değişir. O halde uygulanan sabit bir voltaj değerinde akımın sıcaklığa göre değişimi,

$$I = I_0 \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \quad (6.8)$$

bağıntısı ile verilir. Denklem (6.8)'in her iki tarafının logaritması alınırsa,

$$\log I = \log I_0 - 0.435 \frac{\Delta E}{k} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (6.9)$$

eşitliği elde edilir.  $\log I$ 'nın  $1/T$ 'ye göre değişiminin grafiği bir doğrudur. Bu doğrunun eğimi

$$\text{Eğim} = -\frac{\Delta E}{2.303 k} \quad (6.10)$$

ile verilir. Bu doğrunun eğiminden materyalin aktivasyon enerjisi hesaplanır.

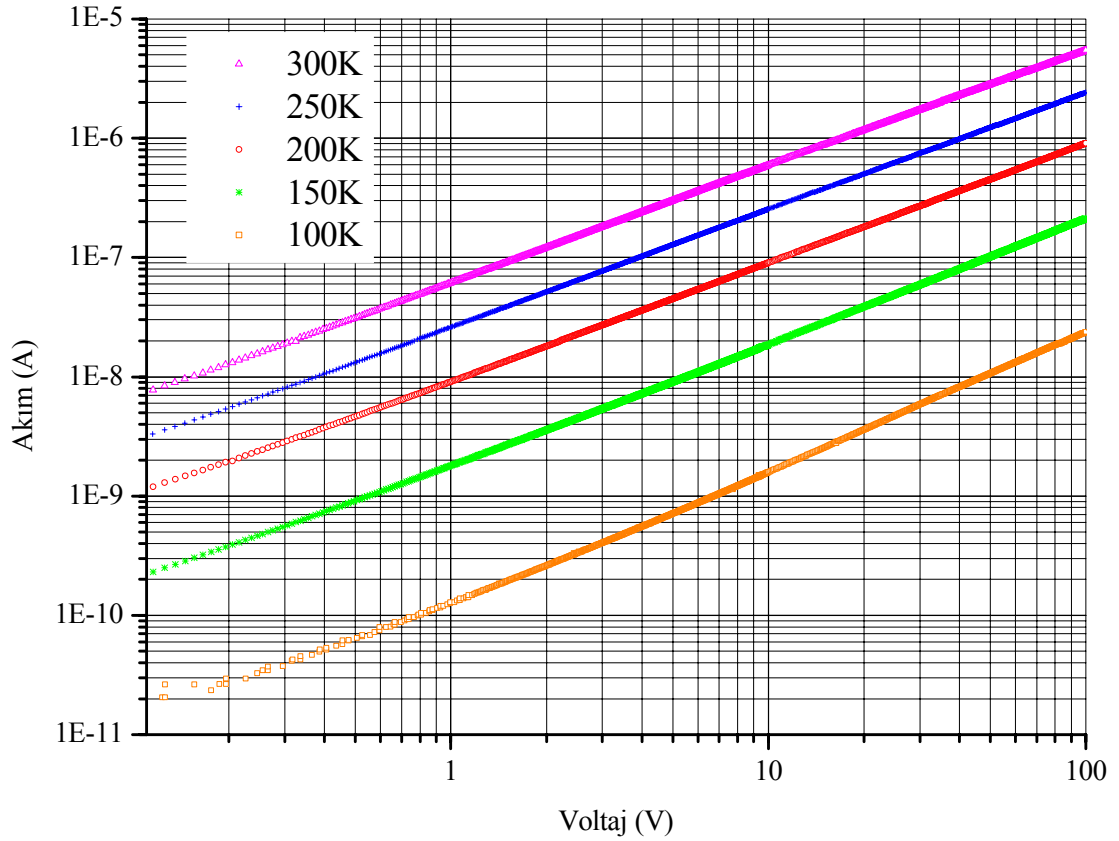
Bu çalışmada akım-sıcaklık arasındaki ilişki, spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki filmler için incelenmiştir.

#### **6.6. ZnO/Au/ZnS/Au Sandviç Yapıdaki Filmlerinin Sıcaklığa Bağlı Akım –Voltaj Karakteristikleri**

ZnO/Au/ZnS/Au sandviç formda elde edilen numuneler için dc iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı 100-300 K sıcaklık aralığında akım-voltaj değişimlerinden yararlanılarak incelenmiştir. Elektriksel ölçümler için, numune Oxford Instrument 43305 Model Cryostat içine yerleştirilmiştir. 100-300 K sıcaklık aralığında akım-voltaj ölçümleri, karanlık ortamda ve Oxford Model ITC 502 sıcaklık kontrol ünitesi, Agilent 34401A Model dijital multimetreler, HP 4140B pA meter/dc voltage source, VEE One Lab 6.1 bilgisayar programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Numunenin elektriksel ölçümleri alınmadan önce kriyostat içinde bir gün kısa devre durumunda bekletilmiştir. Materyalin bulunduğu ortamın basıncı  $10^{-3}$  mbar'a düşürüldükten sonra, numune belirlenen sıcaklıklara kadar soğutulmuştur ve her bir sıcaklık değerinde 30 dakika bekletilmiştir. ITC sıcaklık kontrol ünitesinde okunan sıcaklık materyal üzerindeki sıcaklık olmayıp materyal

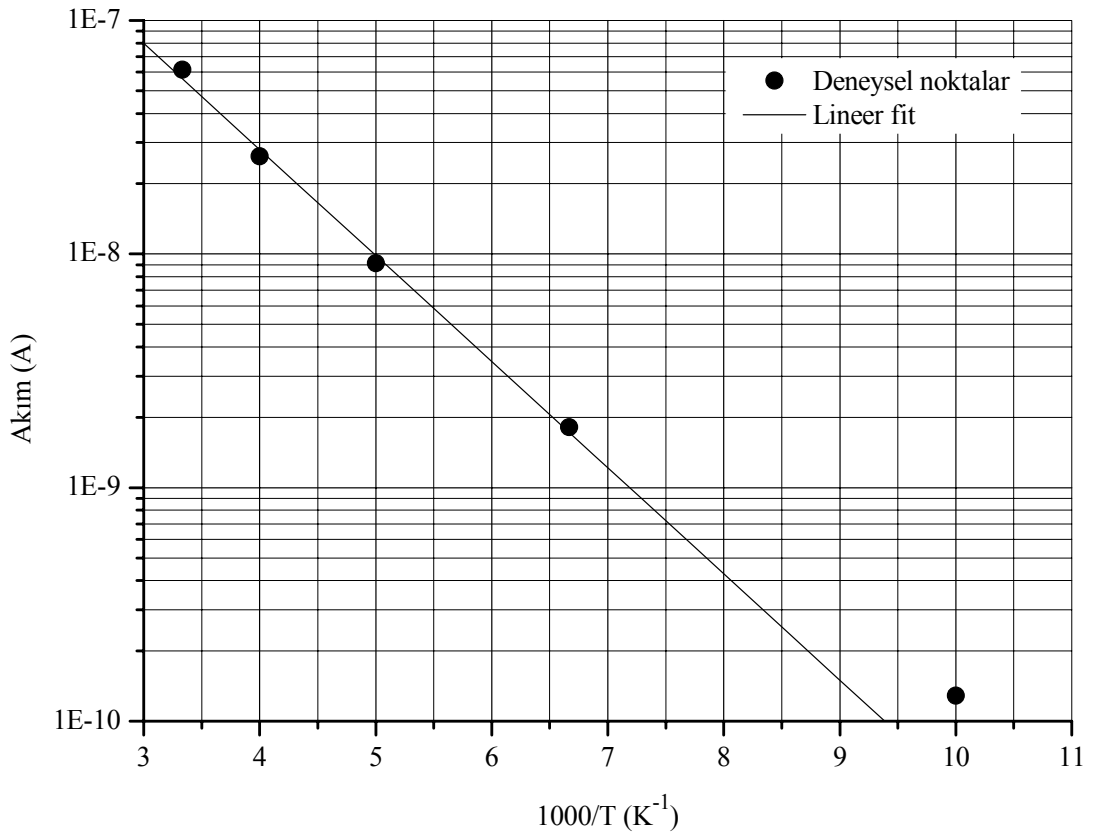
tutucunun sıcaklığıdır. Bu nedenle materyal üzerindeki sıcaklığı okumak için Chromel/Au-0,03%Fe/Chromel (3-500K) thermocouple ve referans sıcaklığı için buzlu su kullanılmıştır. İstenilen sabit sıcaklık değerinde 0.01 – 100 V voltaj bölgesinde ve uygulanan voltaj 0.01 V basamaklar ile artırılarak akım-voltaj değerleri VEE One Lab 6.1 programı yardımıyla bilgisayarda depo edilmiştir.



**Şekil 6.8.** ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmin 100-300 K sıcaklık aralığında akım-voltaj karakteristiği

Şekil 6.8' de ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmin 50 K aralıklar ile 100-300 K sıcaklık aralığında akım-voltaj karakteristikleri gösterilmektedir. Elde edilen akım-voltaj karakteristikleri artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde 0.1 V ile 100 V arasında akımın voltajla Ohm Yasasına uygun olarak değiştiği ve omik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Ayrıca sabit voltaj değerleri için akım-voltaj değişimleri değerlendirildiğinde, numune sıcaklığının artırılması ile akımın arttığı görülmektedir.

Farklı numune sıcaklıkları için elde edilen akım-voltaj değişimlerinden yararlanılarak, sabit voltaj değerleri belirlenerek akım-sıcaklık ilişkisi incelenmiştir. Yüksek elektrik alanlarda akım mekanizmasında değişiklik gözlemlenebileceğinden, omik iletim bölgesinin en uygun olduğu düşük voltaj değeri seçiminin daha doğru olduğu düşünülmüştür. Bu amaçla akım-sıcaklık ilişkisi incelemesi için sabit voltaj değeri 1 V olarak belirlenmiştir. Şekil 6.9' da ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmine ait sabit 1 V voltaj değeri için akım-sıcaklık değişimi gösterilmektedir.



Şekil 6.9. ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmin V= 1 V sabit voltaj değeri için akım-sıcaklık değişimi

Sabit voltaj değeri için çizilen akım-sıcaklık değişimi grafiğinin eğiminden numuneye ait aktivasyon enerji değerleri (6.10) eşitliğinden belirlenmiştir. 100-300 K sıcaklık aralığında aktivasyon enerji değerlerini belirlemek için, elde edilen akım-sıcaklık değişiminin eğimi Origin7.5 bilgisayar

programı kullanılarak lineer fit yardımıyla elde edilmiştir. Böylece, ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken numunenin  $V= 1$  V sabit voltaj değeri için aktivasyon enerji değeri 0.089 eV olarak hesaplanmıştır. Belirlenen bu aktivasyon enerji değerinin, iletim bandının 0.089 eV altında bulunabilecek donör tipi merkezlerin yanında belki de etkin bir şekilde kontak materyal ile ZnS bulk materyali arasındaki ara yüzeyden kaynaklandığı düşünülmektedir.

## 7. ZnS FİLMLERİNDE ISIL YOLLA UYARILMIŞ AKIM

### 7.1. Giriş

Bir ısı yolla uyarılmış yöntemde, numune kontrollü bir şekilde ısıtılır ve belirli bir fiziksel özellik sürekli olarak kaydedilir. Bu tanımlama bir kaç olguyu kapsar; bunlardan bazılarında etki sadece numune ısıtılmadan önce uyarıldığında veya işlendiğinde ortaya çıkar.

Eğer değişken parametre ölçülür ve zamanın veya numune sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilirse, elde edilen karakteristik eğri ısıtılma süresince numunede meydana gelen işlemler hakkında bilgi sağlayabilir. Böylece, ısı yolla uyarılmış yöntemler fizik ve kimyanın çeşitli kollarında standart araştırma ve analiz yöntemleri olarak kullanılırlar.

En önemli ısı yolla uyarılmış yöntemler Termolüminesans (TL), Isıl Yolla Uyarılmış İletkenlik (TSC), Isıl Yolla Uyarılmış Elektron Emisyonu (TSEE), Isıl yolla Uyarılmış Depolarizasyon (TSD), Termogravimetry (TG) ve Diferansiyel Isıl Analiz (DTA) olarak sıralanabilir. Bu metotların her birinde daha önce belirlenen bir yöntemle numune sıcaklığı belirli bir  $T_0$  düşük sıcaklıktan itibaren artırılırken numune ile ilgili fiziksel büyüklük kaydedilir. Ölçüm sonucu zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak  $[f(t)$  veya  $f(T)]$  ölçülen parametreyi tanımlayan bir eğridir. Bu eğri genellikle glow, *ısıtma eğrisi* veya *termogram* olarak adlandırılır.

Farklı mekanizmalar nedeniyle çeşitli ısı yolla uyarılmış yöntemler kullanılmasına rağmen, bu yöntemlerin ısıtma eğrileri genellikle şaşırtıcı biçimde benzerdir. Tipik bir termogram her biri ısı yolla uyarılmış belirli bir mikroskobik yöntem ile bağlantılı bir ya da daha fazla pikler ya da steplerden oluşmaktadır. Araştırmacılar tarafından bu mikroskobik yöntemlerin parametreleri, piklerin (steplerin) sayısından, şeklinden, pozisyonundan ve tüm eğrinin ısıtma hızına ve ısıtma öncesinde numune uyarılmasına vs. bağlılığından belirlenir.

Deneysel sonuçların analizi, ısı yolla uyarılmış ölçümleri uygulayan bilim adamlarının başlıca problemi. Ölçümler oldukça basit ve kolayca



yapılabilir, buna karşın özel mikroskobik modeller açısından sonuçların yorumu kapsanan yöntemlerin karmaşıklığı nedeniyle oldukça azdır. Deneysel sonuçlara oldukça basitleştirilmiş modelleri uygulama çalışmaları görünüşte başarılı fakat yanıltıcıdır. Isıl yolla uyarılmış ölçümlerden yarar sağlayabilmek için, sonuçların analizinde yöntem yüksek hassasiyet ve çözünürlüğe sahip olmalıdır. Belirlenmiş bir ısıl yolla uyarılmış eğri için uygulanacak yöntemi tespit etmede, ilerleyen bölümlerde incelenecek olan diğer ısıl yolla uyarılmış eğriler için kullanılan yöntemler uygulanabilir. Bunu gerçekleştirmedeki neden, bütün ısıl yolla uyarılmış eğrilerin sadece benzer eğriler göstermesi değil aynı zamanda çeşitli ısıl yolla uyarılmış olgunun temel eşitlikler ile tanımlanmasıdır (Chen ve Kirsh 1981).

Bu bölümde önemli ısıl yolla uyarılmış yöntemler hakkında genel bir bilgi verilerek ve elde edilen eğrilerin analiz yöntemleri incelenecektir. Bu çalışmada spray pyrolysis yöntemiyle Au-ZnS-Au planar ve ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapılarında elde edilen numunelerin ısıl yolla uyarılmış akım yardımıyla elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Literatürde hem tek kristal hem de polikristal yapıda ZnS yarıiletken filminin electroluminescence ve photoluminescence özellikleri kapsamlı olarak incelenmiştir. Ayrıca, son yıllarda, oda sıcaklığının üzerinde yüksek sıcaklıklarda thermoluminescence özellikleri ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır (Kang ve ark. 1997; Yazici ve ark. 2002; Yazici ve ark. 2003; Öztaş ve Yazici 2004). Bununla birlikte, düşük sıcaklıkta polikristal ZnS filmlerinin ısıl yolla uyarılmış iletkenlik ölçümleri üzerine oldukça az çalışma yapılmıştır. Bu bölümün amacı, katılanmamış ZnS yarıiletken filminin düşük sıcaklıklarda ısıl yolla uyarılmış iletimini bir önceki dc iletkenlik kesiminin devamı olarak detaylı bir şekilde incelemektir.

## 7.2. Termoluminesans

Termoluminesans (Thermoluminescence, TL) genellikle bir yalıtkan ya da yarıiletken olan katı bir numunenin  $T_0$  gibi düşük bir sıcaklıkta aydınlatıldıktan sonra ısıtılması ile gözlenir. Numunenin aydınlatılması  $x$  ya da  $\gamma$  ışınları, parçacık demetleri, UV ışını, gibi çeşitli ışınlar ile sağlanabilir. Aydınlatma sırasında,

numune tarafından absorbe edilen enerji ısıtılma sürecinde ışık olarak salınabilmektedir. Bu olay şu şekilde basit bir model ile açıklanabilir: Aydınlatma elektronları valans banttan iletim bandına uyarır. Uyarılmış elektronların çoğu çok kısa bir zaman sonra ( $\sim 10^{-8}$  s) valans bandına geri dönerler ve böylece aydınlatılma süresince termoluminesans gözlenir. Bununla birlikte elektronlardan bir kısmı yasak enerji aralığında bulunan lokal tuzak seviyelerinde tuzaklanırlar. Bu tuzak seviyeleri genellikle boşluklar, araya sıkışma durumları (interstitials) veya katkılar gibi örgü kusurları ile ilişkilidir. Her bir tuzaklanmış elektron, valans bantta bir hol bırakır ve bu hol çok geçmeden bir hol tuzağı tarafından tuzaklanır ya da tuzaklanmış bir elektronla birleşir (recombination). Bununla birlikte, tuzaklanmış bir elektron ( ya da hol) iletim (valans) bandına ısıl olarak geçebilir, kristalde hareket edebilir ve sonunda ters işaretli tuzaklanmış bir taşıyıcı ile birleşebilir. Mümkün olan bir birleşme yeri *birleşme merkezi (recombination center)* olarak bilinir. Bu birleşme ışımali ise numunenin ısıtılması sürecinde TL gözlenir (Chen ve Kirsh 1981; Chen ve McKeever 1997).

### 7.3. Isıl Yolla Uyarılmış Elektron Emisyonu

Isıl yolla uyarılmış elektron emisyonu (Thermally Stimulated Electron Emission, TSEE) ölçümü için, yarıiletken veya yalıtkan numune vakum tüpünde bir elektroda bağlanır. Diğer bir elektrot da yine vakum tüpü içinde numuneden belirli uzaklıktadır. Numune TL yönteminde olduğu gibi bir  $T_0$  sıcaklığında aydınlatılır. Daha sonra numuneye bağlı olan elektrot düşük potansiyelde olacak şekilde iki elektrot arasına bir potansiyel fark uygulanır. Numune kontrollü bir şekilde ısıtılırken, devredeki akım ölçülür ve kaydedilir. Eğer aydınlatma tuzak seviyelerinde elektronların tuzaklanmasına sebep oluyorsa ve bu elektronlar ısıtılma sürecinde serbest bırakılıyorsa numuneden tamamen salınabilirler ve pozitif elektrota doğru ivmelendirilirler. Bu etki akımın sıcaklığa göre değişim eğrisinde TL yöntemine benzer olarak akım pikleri ile sonuçlanır. TSEE piklerinin şekli TL yönteminde de olduğu gibi elektron tuzak seviyeleri hakkında bilgi sağlayabilir. TSEE yönteminin önemli bir farkı holler değil sadece elektronlar numuneden serbest bırakılırlar. Böylece eşzamanlı TSEE ve TL

ölçümleri ile elektron ve hol tuzakları ayırt edilebilirler. Bununla birlikte TSEE yönteminin bir dezavantajı ise yüzey işlemleri hakkında araştırma için uygun olmasına karşın yüzey kirliliğinden kolayca etkilenebilmesidir (Chen ve Kirsh 1981).

#### **7.4. Isıl Yolla Uyarılmış Depolarizasyon**

Isıl Yolla Uyarılmış Depolarizasyon (Thermally Stimulated Depolarization, TSD) yönteminde,  $T_0$  sıcaklığında elektriksel olarak polarize olmuş bir numune ısıtılma işlemi sırasında depolarize olur ve sonuç olarak yerdeğiştirme akımına yol açar. Diğer yöntemlerden bir farkı ısıtma öncesinde tuzaklanmış yük taşıyıcıları oluşturmanın aksine elektriksel polarizasyon oluşturma amaçlanmaktadır. Bu işlem genellikle yüksek sıcaklıktan düşük  $T_0$  sıcaklığına kadar dış elektrik alan varlığında numunenin soğutulması ile veya numunenin bir kenarının elektron bombardımanı ile yapılır.  $T_0$  sıcaklığında dış elektrik alan kaldırılır. Dış alanın kaldırılması sırasında polarizasyon bozulmaz. Numunede meydana gelen polarizasyon, iyonik veya elektronik yük taşıyıcılarının düzgün olmayan dağılımları veya dipolar kusurlar nedeniyle oluşmaktadır. Daha sonra numune ısıtılır. Yüksek sıcaklıkta tuzaklanmış yük taşıyıcıları veya dipoller hareketli hale gelirler, serbestçe dönebilirler ve denge durumuna doğru bu hareketleri numunenin depolarizasyonuna sebep olur. Bu depolarizasyon sonucu elde edilen eğride bir akım piki gözlenir. TSD olayı dipolar komplekslerin parametrelerini değerlendirmede veya dönme kinetiklerini belirlemede etkili bir yöntemdir. Ayrıca kristal yapıların dielektrik sabitlerini belirlemede de bu yöntem kullanılmaktadır (Chen ve Kirsh 1981).

#### **7.5. Isıl Yolla Uyarılmış Akım**

Isıl yolla uyarılmış akım (Thermally Stimulated Current, TSC) ölçümünde,  $T_0$  gibi düşük sıcaklıkta x veya  $\gamma$  ışınları, parçacık demetleri, UV ışını gibi çeşitli ışımalar ile numune aydınlatılır. Daha sonra numune sabit voltaj uygulanarak ısıtılır. Numuneden geçen akım bir ampermetre yardımı ile ölçülür.

Akımın sıcaklığa göre grafiği TSC eğrisi olarak adlandırılır.  $T_0$  sıcaklığında numunenin aydınlatılması ile tuzaklanmış elektronlar (veya holler) oluşturulur ve bu yük taşıyıcıları numunenin ısıtılması durumunda iletim (valans) bandına ısıl olarak salınırlar. Bu da numunenin iletkenliğinde kısa süreli bir artışa sebep olur. İletkenlikteki bu artış TL pikine benzer şekilde TSC eğrisinde bir pik olarak gözlenir.

TSC olayını ilk önerenler arasında, yavaş yeniden tuzaklanma (slow retrapping) ve hızlı yeniden tuzaklanma (fast retrapping) olarak bilinen iki sınır durumunu ele alan Haering ve Adams (1960) ve birinci dereceden (first order) ve ikinci dereceden (second order) kinetiklere sahip TSC eğrilerini inceleyen Nicholas ve Woods (1964) bulunmaktadır. Tek tip bir tuzak veya birleşme merkezi durumu için detaylı bir TSC teorisi Dussel ve Bube (1967) tarafından sunulmuştur. Numunede tek tip yük taşıyıcısı ile elektriksel iletimin sağlandığı ve numunenin iletkenliğinin iletim bandındaki elektronların (veya valans banttaki hollerin) yoğunluğu  $n_c$  ile ilişkili olduğu varsayıldığında, iletkenlik

$$\sigma = n_c e \mu \quad (7.1)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $e$  elektronun yükü ve  $\mu$  mobilitedir. Denklem (7.1) azınlık (minority) taşıyıcıların ve uzay-yük (space-charge) bölgesinin olmadığı durumda, numunenin homojen olduğu ve ölçülen akıma kontakların etkisi olmadığı düşünüldüğünde gözlenen TSC eğrisi iletkenlik  $\sigma$  ile orantılı olacaktır. Bu durumda mobilite genellikle sıcaklığa kuvvetli biçimde bağlı olmadığından TSC eğrisi aslında sıcaklığın fonksiyonu olarak iletim bandındaki taşıyıcı yoğunluğunun ( $n_c$ ) değişimini göstermektedir.

Isıl olarak serbest bırakılan yük taşıyıcılarının her biri hem iletkenliğe hem de birleşme ile termoluminesansa katkıda bulunabilirler. Bu nedenle TSC olayı termoluminesans ile yakından ilişkilidir. İletim (veya valans) bandındaki uyarılmış yük taşıyıcısının ömrü (life-time) sabit ise elde edilen TSC eğrisi TL eğrisi ile aynı şekilde değerlendirilir.

Bu bölümde tanımlanan bütün ısıl yolla uyarılmış yöntemlerde elde edilen eğrilerin değerlendirilmesinde benzer matematiksel eşitlikler

kullanılmaktadır. Bu matematiksel benzerlik herhangi bir ısı yolla uyarılmış eğri için geliştirilen bir analiz yönteminin, özel bir ısı yolla uyarılmış yöntemler için de kullanılmasını mümkün kılar. Gerçekte öne sürülen analiz yöntemlerinin çoğu farklı ısı yolla uyarılmış yöntemler üzerine çalışmalar yapan araştırmacılar tarafından bağımsız olarak geliştirilmiştir. Literatürde TSC üzerine yapılan çalışmalarda çeşitli varsayımlar göz önünde bulundurularak TSC ölçümlerinin analizi, ilk olarak TL için geliştirilen çeşitli yöntemler kullanılarak değerlendirilmiştir. Bir çok durumda bu iki etki ortak fiziksel özelliklere sahiptirler. Her iki olay da yarıiletken materyalin iletim veya valans bandından tuzaklanmış yük taşıyıcılarının ısı olarak serbest bırakılması ile sonuçlanır. Tuzaklanmış yük taşıyıcılarının serbest kalması ile iletkenliğe katkıda bulunabilir ve bu olay TSC ile sonuçlanır. Eğer taşıyıcılar yarıiletkenin yasak enerji aralığında bulunan bir merkezdeki zıt işaretli taşıyıcı ile birleşirlerse TL oluşturacak şekilde foton emisyonuna sebep olurlar. Uygun aydınlatma ile uyarılan yük taşıyıcılarının tuzaklardan birleşme merkezlerine geçişi ile ilgili temel teorenin genel bir tartışması ilerideki kesimlerde ele alınacaktır. Bununla birlikte ısı yolla uyarılmış olayların analizinde kullanılan kinetik eşitliklerin elde edilmesinde Adirovitch teorisi kullanılmaktadır. Fosforesans (phosphorescence) olayını açıklamada ileri sürülen bu teori ısı yolla uyarılmış olayların analizinde oldukça önemlidir.

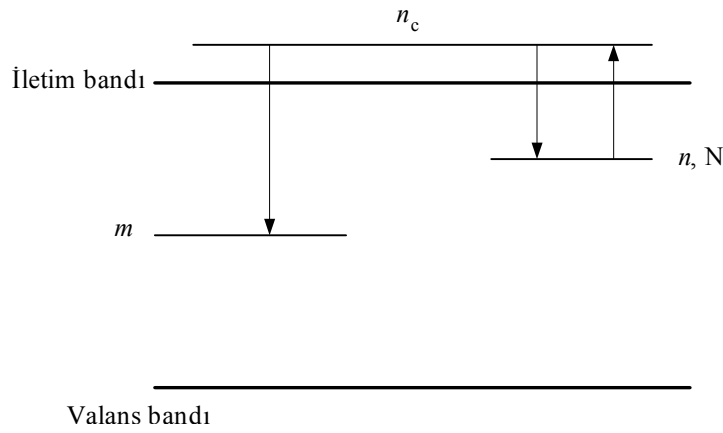
## **7.6. Diğer Isıl Yolla Uyarılmış Yöntemler**

Şimdiye kadar ele alınan ısı yolla uyarılmış yöntemlere ek olarak bir kaç yöntem daha kullanılmaktadır. Bu yöntemler, Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Termogravimetri (DTG), Diferansiyel Termal analiz (DTA), Termal Tavlama, Kısmi Thermoremanent Magnetizasyon (PTRM), Geliştirilmiş Gas Analizi (EGA), Termal Desorption ve Dilatometri olarak bilinir (Chen ve Kirsh 1981).

### 7.7. Adirovitch Teorisi

Fosforesans olayında gözlenen azalmayı (decay) açıklama çalışmalarında Adirovitch (1956) tuzaklar ( $N$ ) ve recombination merkezleri ( $m$ ) arasında elektron trafiğini kapsayan üç diferansiyel eşitlik kullandı. Bu durum, Şekil 7.1.'de şematik olarak gösterilmektedir.

Tuzaklardan ısı olarak serbest bırakılan elektronlar holler ile birleşebilir veya serbest bırakıldıkları tuzak seviyesine yeniden tuzaklanabilirler.



**Şekil 7.1.** Yarıiletkenin yasak enerji aralığında enerji seviyeleri.  $n$ ,  $m$  ve  $n_c$  sırasıyla merkezlerde tuzaklanmış elektronların, hollerin ve iletim bandındaki serbest elektronların yoğunluğudur.  $N$  tuzakların toplam yoğunluğu (dolu ve boş) (Chen ve Kirsh 1981; Furetta 2003)

Bu modele göre sadece  $m$ 'nin azaldığı işlem serbest bir elektronun merkezde hol ile birleşmesi yolu ile olur. Bu düşünce kullanılarak, emisyon şiddeti  $I$  ve  $m$ 'nin negatif değişim hızı arasında bir eşitlik yazılabilir.

$$I = -\frac{dm}{dt} \quad (7.2)$$

Burada negatif işaret birleşme olayında  $m$ 'nin azaldığını göstermektedir. Bu eşitlik hem iletim bandındaki serbest elektron yoğunluğu ile hem de merkezdeki hol yoğunluğu ile orantılıdır. Böylece (7.2) eşitliği

$$I = -\frac{dm}{dt} = A_m m n_c \quad (7.3)$$

şeklinde verilir. Burada  $A_m$  orantı sabitidir ve birimi  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  dir. Bu orantı sabiti genellikle *birleşme olasılığı (recombination probability)* olarak adlandırılır. Adirovitch tarafından birleşme olasılığı  $A_m$ ,

$$A_m = \sigma_m v_{\text{th}} \quad (7.4)$$

olarak tanımlanmıştır. Bu eşitlikte  $\sigma_m$  ( $\text{cm}^2$ ) bir merkezde birleşme için tesir kesiti (cross section) ve  $v_{\text{th}}$  ( $\text{cm/s}$ ) serbest taşıyıcıların ısı hızıdır. Bu durumda artan cross section ve ısı hız ile birleşme daha muhtemel olacaktır.  $A_m$  fosforesans olayında genellikle sıcaklıktan bağımsız olarak ele alınır.

Bu modelde öne sürülen ikinci diferansiyel eşitlik tuzaklar ve iletim bandı arasındaki elektron trafiği ile ilgilidir. Randall ve Wilkins tarafından yapılan çalışmada  $n'$  nin değişim hızı  $-dn/dt$  tuzaklardaki elektron yoğunluğu  $n$  ve Boltzmann fonksiyonu  $\exp(-E/kT)$  ile orantılı olarak ifade edilmiştir. Burada orantı sabiti  $s$ , *frekans faktörü (frequency factor)* veya genellikle *pre-exponential factor* olarak adlandırılır. Mott ve Gurney (1948) ve Randall ve Wilkins (1945) tarafından yapılan çalışmalarda basit bir model ile frekans faktörüne fiziksel bir anlam verilmiştir. Tuzak seviyesi  $s$  frekansına sahip bir potansiyel kutu olarak tanımlanır ve bu frekans elektronun kutunun kenarlarına çarpma frekansı ile yansıma katsayısının çarpımıdır.  $s$  frekansının kristalin titreşim frekansından ( $\sim 10^{12} \text{s}^{-1}$ ) yaklaşık bir merteye daha küçük olması beklenir. Gerçekte daha küçük  $s$  değerleri çeşitli durumlarda bulunmuştur. Daha sonra yapılan çalışmalarda frekans faktörü  $s$ ,

$$s = \sigma_n N_c v_{\text{th}} \quad (7.5)$$

ifadesi ile tanımlanmıştır. Burada,  $\sigma_n$  yeniden tuzaklanma (retrapping) için cross section,  $N_c$  iletim bandındaki etkin durum yoğunluğu ve  $v_{th}$  serbest taşıyıcıların ısı hızıdır.

İletim bandına uyarılan elektronları tanımlayan terime ek olarak mümkün yeniden tuzaklanmanın dikkate alınması gerekmektedir. Yeniden tuzaklanma hızı serbest elektron yoğunluğu  $n_c$  ve işgal edilmemiş tuzak yoğunluğu  $(N-n)$  ile orantılı olmalıdır. Burada  $N$  tuzak konsantrasyonu ve  $n$  tuzaklanmış elektron konsantrasyonudur. Böylece ikinci diferansiyel eşitlik,

$$-\frac{dn}{dt} = s n \exp(-E/kT) - n_c (N - n) A_n \quad (7.6)$$

ifadesi ile verilir. Bu ifadede  $A_n$  bir diğer orantı sabitidir. Birimi  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$  dir ve *yeniden tuzaklanma olasılığı (retrapping probability)* olarak adlandırılır. Birleşme olasılığına benzer şekilde

$$A_n = \sigma_n v_{th} \quad (7.7)$$

şeklinde tanımlanır.

Üçüncü diferansiyel eşitlik bütün süreçlerde değişmediği varsayılan yük nötrlüğünü tanımlamaktadır. En basit şekilde, bir tuzak ve bir merkez olayda söz konusu olduğunda  $m = n + n_c$  olmalıdır. Isıl olarak bağımsız tuzaklar olduğu durumda, yani verilen sıcaklıkta iletim bandına elektronların katkıda bulunması için tuzaklar çok derin olduğu durumda, bu eşitlik kolayca genişletilebilir. Bu durumda nötrlük koşulu  $m = n + n_c + c$  olmalıdır. Eşitlikteki  $c$  bir sabittir. Bu iki duruma ilave olarak, çok küçük birleşme tesir kesitine sahip birleşme merkezleri, olay süresince birleşmeyen fakat yük nötrlüğünü etkileyen holleri yakalayabilir. Bu  $c$ ' nin pozitif bir sabit olduğu gibi negatif de olabildiğini ifade eden en son tanımlamanın bir genelleştirilmesidir. Herhangi bir durumda nötrlük koşulu,



$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \quad (7.8)$$

olarak ifade edilebilir. Denklem (7.3) ve (7.6) kullanılarak, bu ifade Adirovitch tarafından

$$\frac{dn_c}{dt} = s n \exp(-E/kT) - n_c [mA_m + (N - n)A_n] \quad (7.9)$$

olarak verilmiştir.

### 7.8. Isıl Yolla Uyarılmış Yöntemlerde Kinetik Denklemler

Bu kesimde sıcaklığa bağlı TL ve TSC olayları ile ilişkili olarak (7.2)-(7.9) eşitliklerinin çözümü tartışılacaktır. Bir önceki kesimde incelenen Adirovitch teorisi fosforesanstaki azalma olayında  $T(t)=T=\text{sabit}$  olduğu özel bir durum için öne sürülmüştür. Adirovitch teorisinde tanımlanan diferansiyel eşitlikler ilk olarak Halperin ve Braner (1960) tarafından TL olayına uygulanmıştır. Her üç diferansiyel eşitlik aynı şekilde kullanılmıştır. Ancak sıcaklığın monoton olarak arttığı varsayılmıştır. Bir çok durumda sıcaklık  $\beta$  sabit ısıtma hızı olmak üzere  $T=T_0 + \beta t$  şeklinde lineer olarak değişir.

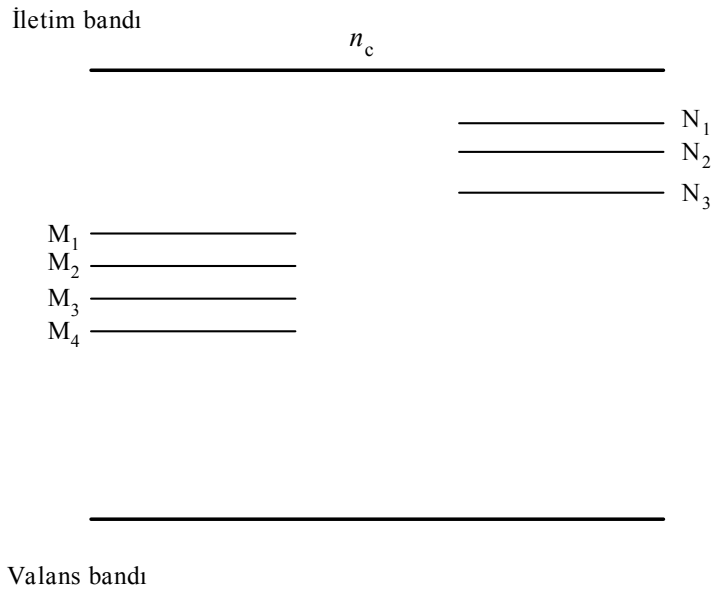
Adirovitch teorisi ile tanımlanan üç diferansiyel eşitliğin çözümünü ele almadan önce, bir materyalde bulunan daha gerçekçi ve daha genel bir durumu incelemek gerekmektedir. Bu durumda materyalde birden fazla tuzak durumları ve hol merkezleri bulunmaktadır.

Şekil 7.2' de  $N_1, N_2 \dots$  gibi tuzak durumları ve aynı zamanda  $M_1, M_2 \dots$  gibi birleşme merkezleri serisi şematik olarak gösterilmektedir. Bu incelemede bütün  $N_1, N_2 \dots$  tuzak durumlarının iletim bandına oldukça yakın olduğu varsayılır ve böylece sıcaklık ölçüm bölgesinde tuzak seviyeleri elektronları serbest bırakabilir. Bununla birlikte hollerin ısıl olarak valans bandına serbest kalmamaları için  $M_1, M_2 \dots$  hol merkezlerinin valans banttan yeterince uzak

olduğu varsayılır. Bir materyalde birden fazla tuzak durumları ve hol merkezleri olduğu durumda genel nötrlük koşulu

$$\sum_i n_i + n_c = \sum_j m_j \quad (7.10)$$

şeklinde olacaktır. Burada  $n_i$   $i$  inci tuzak durumundaki elektron yoğunluğu ve  $m_j$   $j$  inci birleşme merkezindeki hol yoğunluğudur. Bazı durumlarda  $n_c$  diğer terimlerle karşılaştırıldığında ihmal edilebilir. Isıl yolla uyarılmış yöntemde tek bir pikin meydana gelmesi için koşul, belirli bir sıcaklık bölgesinde sadece tek bir tuzak durumundan elektronlar ısıl olarak serbest bırakılırlar ve sadece tek bir birleşme merkezine geçişler mümkündür.



**Şekil 7.2.** Yarıiletkenin yasak enerji aralığında  $N_1, N_2 \dots$  elektron tuzakları serisi ve  $M_1, M_2 \dots$  hol merkezleri serisi (Chen ve Kirsh 1981; Furetta 2003)

Bir materyalde, aktivasyon enerjileri  $E_1$  ve  $E_2$ , tuzak yoğunlukları  $n_1$  ve  $n_2$  ve frekans faktörleri  $s_1$  ve  $s_2$  olan iki tuzak durumunu ele alalım. Bu durumda  $s_1 n_1 \exp(-E_1/kT) \cong s_2 n_2 \exp(-E_2/kT)$  olduğu durumda her iki tuzak da iletim elektronlarına katkıda bulunurlar ve sonuçta elde edilen TL eğrisi basit tek bir pik

olmayacaktır. Bu koşullar altında izole tek bir pik için gerekli koşul verilen sıcaklık bölgesinde  $s_1 n_1 \exp(-E_1/kT) \gg s_2 n_2 \exp(-E_2/kT)$  olur. Bu iki terim karşılaştırıldığında aktivasyon enerjileri arasındaki farkın etkisi exponent nedeniyle  $s$  ve  $n$ 'nin farkından çok daha önemlidir. Halperin ve Braner denklemlerinin uygulanması için sadece tek bir merkeze geçiş mümkün olacağından, farklı merkezlere birleşme olasılıkları da birbirinden oldukça farklı olmalıdır.

Bu noktada tuzaklar ve birleşme merkezlerinin daha doğru bir tanımını vermek uygundur. Elektron tuzakları elektronları yakalayabilen ve oldukça uzun bir zaman periyodunda elektronları tutabilen metastable durumlardır. Genelde bu terim ölçüm esnasında elektronların ısı olarak uyarılabildiği iletim bandına yeterince yakın seviyeler için kullanılır. Termoluminesant ve fosforesant ışık emisyonu, serbest bırakılan elektronların birleşme merkezlerinde tuzaklanmış holler ile birleşimi sonucu meydana gelir. Birleşme merkezleri ilk uyarma süresince holleri yakalayabilen seviyelerdir ve çalışılan sıcaklık bölgesinde hollerin valans bandına geçmemeleri için valans banttan yeterince uzaktırlar. Bu tartışmada ifade edilen “tuzak durumu” numunede belirli bir noktada lokalize olan bir kristaldeki bireysel katkı veya kusur olan “tuzak” ifadesinden farklıdır. Tuzak durumu tüm kristalde belirli bir çeşit bütün kusurlar (imperfections) için kullanılan genel bir terimdir.

Adirovitch teorisinde tanımlanan (7.3), (7.6) ve (7.9) ile verilen üç diferansiyel eşitliği tekrar ele alalım.

$$I = -\frac{dm}{dt} = A_m m n_c \quad (7.3)$$

$$-\frac{dn}{dt} = s n \exp(-E/kT) - n_c (N - n) A_n \quad (7.6)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = s n \exp(-E/kT) - n_c [m A_m + (N - n) A_n] \quad (7.9)$$

Tanımlanan üç eşitlik analitik olarak çözümlenemezler. Bununla birlikte, verilen bir parametreler seti için ( $A_m$ ,  $A_n$ ,  $n_0$ ,  $m_0$ ,  $n_{c_0}$ ,  $N$ ,  $E$ ,  $s$  ve  $T_0$ )

nümerik bir çözüm elde edilebilir. Bu kinetik eşitlikler TL, TSC ve TSEE olaylarının teorisi için temel oluşturmaktadır ve nümerik çözümler üzerine yapılan çalışmalarda çeşitli yaklaşımlar kullanılmıştır. Temel problem, denklemlerin çözümlerini elde etmenin verilen parametreleri değerlendirmede bize bir araç sağlamamasıdır. Tartışmanın bu aşamasında matematiksel tanımları basitleştiren bazı ortak varsayımlar ele alınacaktır ve böylece ısı yolla uyarılmış pikler kabaca gruplandırılacak ve çeşitli durumlarda istenilen parametreler değerlendirilebilecektir.

İlk olarak fosforesans durumu için Adirovitch (1956) tarafından ve daha sonra ısı yolla uyarılmış durumlar için Halperin ve Braner (1960) tarafından yapılan iki temel varsayım,

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \quad ; \quad n_c \ll n \quad (7.11)$$

şeklinde verilir.  $n_c \ll n$  koşulu, numunenin ısıtılması süresince herhangi bir anda iletim bandındaki taşıyıcıların konsantrasyonu tuzaktaki taşıyıcıların konsantrasyonundan oldukça küçük olduğu anlamına gelmektedir. Her iki konsantrasyon arasında denge durumunda bile  $n_c/n \approx \exp(-E/kT)$  olması beklenir ve TL pikinin meydana geldiği sıcaklık  $E/kT > 10$  şeklinde olduğundan,  $n_c/n$  çok küçük olmalıdır. Bunun dışında, dengenin uzun süre korunmadığı bir çok durum, iletim bandından birleşme yolu ile daha fazla elektronun alındığı anlamına gelmektedir. Bu durumda  $n_c/n$  çok daha küçük olacaktır. Diğer koşul  $|\dot{n}_c| \ll |\dot{n}|$ , bant içinde önemli ölçüde taşıyıcı birikimi söz konusu olmadığı veya diğer bir deyişle bant içindeki taşıyıcıların net değişim hızının (birleşme ve yeniden tuzaklanmanın uyarımadan farkı) diğer birleşme veya yeniden tuzaklanma hızından çok daha küçük olduğu anlamına gelmektedir. Bu iki varsayım kullanılarak Halperin ve Braner tarafından ısı yolla uyarılmış durumlar için

$$I = -\frac{dm}{dt} = s n \exp(-E/kT) A_m m / [A_m m + A_n (N - n)] \quad (7.12)$$

ifadesi elde edilmiştir. Bu eşitlik iki bilinmeyen  $n$  ve  $m$  fonksiyonlarını içermesi nedeniyle başka varsayımlar yardımıyla çözümlenebilir. Bununla birlikte, eşitlik (7.12) bir başlangıç noktası olarak kullanılabilir ve ilave varsayımlar yardımıyla özel sınır durumlar olan birinci mertebeden (first order) ve ikinci mertebeden (second order) durum denklemleri elde edilebilir.

### 7.8.1. Birinci mertebeden kinetik

Randall ve Wilkins (1945) tarafından elektronların yeniden tuzaklanmasının, özel koşullar dışında uygulamada mümkün olmadığı ileri sürülmüştür. Birinci mertebeden (first order) kinetik yeniden tuzaklanmanın ihmal edilebilir olduğu durum olarak tanımlanmaktadır. Bu süreç elektronun serbest bırakılmasını kapsar ve elektron serbest bırakıldıktan sonra oldukça hızlı bir şekilde merkezdeki bir hol ile birleşir. Denklem (7.12)' de

$$A_m m \gg A_n (N - n) \quad (7.13)$$

olarak ifade edilir. Bu ifade parametreler arasında bir ilişkinin aksine fonksiyonlar arasında bir ilişkidir. Böylece (7.13) eşitsizliği başlangıçta oldukça etkili olabilir ve daha sonra olabilir pik devam ederken  $m$  azaldığı ve  $(N - n)$  arttığı için daha az etkili hale gelebilir. Bu nedenle bazı durumlarda gözlenen pik (7.13) eşitsizliği korunduğunda first order olarak başlayabilir ve daha yüksek sıcaklıklarda first order olmayan duruma doğru değişebilir. Eşitsizlik (7.13) kullanılarak (7.12),

$$I = -\frac{dm}{dt} = s n \exp(-E/kT) \quad (7.14)$$

şeklinde ifade edilir. Halperin ve Braner (1960) tarafından öne sürülen varsayımlardan ilki olan  $|\dot{n}_c| \ll |\dot{n}|$  koşulu kullanıldığında,  $dm/dt = dn/dt$  elde edilebilir. Bu durumda eşitlik (7.14) kolayca çözülebilir first order eşitlik haline dönüşür,

$$I = -\frac{dn}{dt} = s n \exp(-E/kT) \quad (7.15)$$

Sabit ısıtma hızı ( $\beta$ ) durumunda,  $T=T_0+\beta t$  olacak şekilde bu eşitliğin çözümü

$$I = s n_0 \exp(-E/kT) \exp \left[ (-s/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \right] \quad (7.16)$$

olarak elde edilir. Düşük sıcaklıklarda ( $T \approx T_0$ ), eşitliğin sağ tarafındaki integral ifadesi çok küçük olacaktır ve böylece eşitlik (7.16)

$$I(T) = s n_0 \exp(-E/kT) \quad (7.17)$$

olacaktır. Bu ifade aktivasyon enerjisini elde etmede kullanılan akımda ilk artış (initial rise) yönteminin temelini oluşturmaktadır. Ancak akımda ilk artış yöntemi first order kinetik olmayan durumlar için de uygulanabilir. Yüksek sıcaklıklarda ( $T > T_0$ ) integral ifadesi artar. Denklem (7.16)'daki ikinci üs,  $\exp(-E/kT)$ 'nin artışından daha hızlı bir şekilde azalır ve bu durumda eğride bir maksimum gözlenir. Daha sonra bu maksimumu sıfıra doğru hızlı bir azalma takip eder. Isıl yolla uyarılmış yöntemde elde edilen eğrinin düşük sıcaklık kenarında sıcaklıkla TL şiddetindeki (veya iletkenlikteki) artma tuzaklardan taşıyıcıların serbest bırakılma hızının artışı ile ilişkilidir. Daha yüksek sıcaklıklardaki azalma ise ya tuzaklardaki elektronların (hollerin) ya da merkezlerdeki hollerin (elektronların) tükenmesi ile ilgilidir.

First order kinetik için (7.16) ile tanımlanan ifadenin çözümünde pik maksimumu  $dI/dt = 0$  koşulu ile

$$\beta E / (k T_m^2) = s \exp(-E/kT_m) \quad (7.18)$$

olarak verilir. Burada  $T_m$  pik maksimum sıcaklığıdır.

### 7.8.2. İkinci mertebeden kinetik

İkinci mertebeden (second order) kinetik ifadesi eşitlik (7.13) 'ten iki varsayım kullanılarak Garlick ve Gibson (1948) tarafından türetilmiştir. Kullanılan her iki varsayımda  $n = m$  koşulu ileri sürülmüştür. Bu durum  $n_c \ll n$  olduğu varsayılarak pratik olarak  $n_0 = m_0$  koşulu ile özdeştir. Kısıtlayıcı bir durumu ifade eden bu koşul çok az gözlenen bir durumdur. Bu varsayıma ek olarak ısı yolla uyarılmış süreçte yeniden tuzaklanmanın baskın olduğu ileri sürülmüştür. Bu durum,

$$A_n(N - n) \gg A_m m \quad (7.19)$$

şeklinde ifade edilir ve parametreler arasındaki değil fonksiyonlar arasındaki bir ilişkiyi tanımlar. Bu koşul ısı olarak uyarılan elektronların merkezde holler ile birleşmeden önce birkaç kez yeniden tuzaklandıklarını ifade etmektedir. Eğer tuzak doyumdan oldukça uzak ise yani  $n \ll N$  ise

$$I = -\frac{dn}{dt} = (s A_m / N A_n) n^2 \exp(-E/kT) \quad (7.20)$$

elde edilir. Bu ifade  $s' = s A_m / (N A_n)$  olmak üzere yeniden tuzaklanmanın baskın olduğu second order eşitliği olarak bilinir. Diğer taraftan,  $n = m$  koşulu varsayıldığında birleşme ve yeniden tuzaklanma olasılıkları eşit olacaktır,  $A_n = A_m$ . Bu durumda second order eşitliği

$$\begin{aligned} I = -\frac{dn}{dt} &= (s / N) n^2 \exp(-E/kT) \\ &= s' n^2 \exp(-E/kT) \end{aligned} \quad (7.21)$$

olarak da ifade edilir. Bu eşitlikte  $s' = s/N$  şeklinde verilir. Bununla birlikte Wrzesinska (1956) yukarıda verilen second order eşitliğini farklı biçimde ifade etmiştir;

$$I = -\frac{dn}{dt} = (s/n_0) n^2 \exp(-E/kT) \quad (7.21')$$

Verilen bir  $n_0$  için bu ifade ile tanımlanan sonuç eğri (7.21) eşitliği ile benzer bir pik verir. Bu iki ifade arasındaki fark yalnızca  $n_0$  değiştirildiğinde gözlenebilir. Denklem (7.20)' de pik sıcaklığı  $n_0$ ' a bağlıdır, ancak (7.21') eşitliği  $n_0$ ' dan bağımsızdır.

Genel olarak second order eşitliği

$$I = -\frac{dn}{dt} = s' n^2 \exp(-E/kT) \quad (7.22)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitliğin çözümü,

$$I = s' n_0^2 \exp(-E/kT) \left[ 1 + (s'n_0/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \right]^{-2} \quad (7.23)$$

şeklinde ifade edilir. Second order kinetik durumunda pik maksimumu koşulu ise

$$1 + (s'n_0/\beta) \int_{T_0}^{T_m} \exp(-E/kT) dT = \frac{2kT_m^2 s' n_0}{\beta E} \exp(-E/kT_m) \quad (7.24)$$

eşitliği ile verilir.

## 7.9. Isıl Yolla Uyarılmış İletkenlik Teorisi

Literatürde yer alan ısı yolla uyarılmış iletkenlik çalışmalarında (Hearing ve Adams 1960; Keating 1961; Nicholas ve Woods 1964; Cowell ve



Woods 1967) iletim bandına ısı olarak serbest bırakılan yük taşıyıcılarının sabit bir ömüre (lifetime,  $\tau$ ) sahip oldukları varsayılmıştır. Bu durum Adirovitch tarafından tanımlanan ilk diferansiyel ifade olan eşitlik (7.3)' te  $m'$  nin hemen hemen sabit olması anlamına gelir ve  $\tau = 1/(mA_m)$  olur. Bu varsayım yardımıyla TL eğrileri ile tamamen aynı olan TSC eğrileri elde edilir.

$\tau'$  nun sabit olduğunu öne süren araştırmacılardan Hearing ve Adams (1960) tarafından *yavaş yeniden tuzaklanma (slow retrapping)* ve *hızlı yeniden tuzaklanma (fast retrapping)* olarak ifade edilen iki sınır durum incelenmiştir. Yavaş yeniden tuzaklanma durumu,

$$(N_i - n_i) S v_{th} \ll \tau^{-1} \quad (7.25)$$

ile ifade edilmektedir. Burada  $N_i$  tuzak durumlarının yoğunluğu,  $n_i$  tuzaklardaki elektronların yoğunluğu,  $S$  bir elektronun tuzaklanması için cross section ve  $v_{th}$  iletim bandındaki elektronların ısı hızı olarak tanımlanır. Bu koşullar altında ve lineer ısıtma hızı ( $T=T_0+\beta t$ ) için iletkenlik ifadesi

$$\sigma(T) = N_c S v_{th} e \mu \tau n_0 \exp(-E/kT) \exp \left[ - (N_c S v_{th} / \beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \right] \quad (7.26)$$

elde edilir. Denklem (7.16)' ya benzer olarak basit bir first order ifadedir ve burada  $N_c$  iletim bandında ısı olarak elde edilebilir durum yoğunluğu ve  $N_c S v_{th}$  çarpımı TL teorisindeki  $s$  frekans faktörüne karşılık gelir.

Diğer bir durum olan hızlı yeniden tuzaklanma,

$$(N_i - n_i) S v_{th} \gg \tau^{-1} \quad (7.27)$$

ile ifade edilmektedir. Bu durumda iletkenlik ifadesi hızlı yeniden tuzaklanma için

$$\sigma(T) = (N_c/N_i) \mu e n_0 \exp(-E/kT) \exp \left[ - \left[ N_c / (N_i \beta \tau) \right] \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \right] \quad (7.28)$$

şeklinde verilmektedir. Bu ifade yavaş yeniden tuzaklanma için elde edilen ifadede kullanılan varsayımdan tamamen farklı bir varsayımın sonucu olmasına karşın, elde edilen ifade yine first order eğrisine oldukça benzerdir. Yavaş yeniden tuzaklanma ifadesinde  $N_c S v_{th}$  çarpımı  $s$  frekans faktörüne karşılık gelirken, hızlı yeniden tuzaklanma ifadesinde ise  $N_c / (N_i \tau)$  TL teorisindeki  $s$  frekans faktörüne karşılık gelir. Hem  $N_c S v_{th}$  çarpımı hem de  $N_c / (N_i \tau)$  ifadesi sıcaklığa bağlı olabilir ve bu nedenle oldukça detaylı bir çalışmada ortaya çıkabilir. Bu ifadelerin sıcaklığa bağlılığı exponansiyel terimden daha yavaştır ve bu nedenle bazı durumlarda ilk yaklaşım olarak ihmal edilebilir.

Nicholas ve Woods (1964) tarafından yapılan daha detaylı bir çalışmada kadmiyum sülfürde (CdS) gözlenen yedi pik ile ilgili olarak etkin frekans faktöründen yeniden tuzaklanma için cross section değerlendirilerek first ve second order TSC pikleri ele alınmıştır. Bununla birlikte Rabie ve Rumin (1975) tarafından yapılan diğer bir TSC çalışmasında çinko (Zn) atomuna doymuş silisyum (Si) incelenmiştir. Bu çalışmada numunenin ısıtılması sürecinde sabit  $\tau$  değerine sahip pikler gözlenmesine rağmen  $\tau'$  nun negatif olarak yüklü Zn iyonlarının konsantrasyonuna kuvvetli bir biçimde bağlı olduğu bulunmuştur. Böylece Rabie ve Rumin (1975) aynı aktivasyon enerjisine (E) fakat farklı  $\tau$  değerlerine sahip olan numuneler elde etmişlerdir. Hızlı yeniden tuzaklanma varsayıldığında eşitlik (7.28)' den pik maksimumu koşulu

$$\exp(E/kT_m) = N_c k T_m^2 / (N_i \beta \tau E) \quad (7.29)$$

şeklinde verilir. Bu ifade first order kinetik için bulunan eşitlik (7.18) ile oldukça benzerdir. Maksimum sıcaklık değeri  $\tau'$  ya bağlı olarak ele alınırsa eşitlik (7.29)

$$1/T_m = (k/E) \ln (T_m^2/\tau) + A \quad (7.30)$$

olacak şekilde tekrar yazılabilir. Değişken  $\tau$  değerleri fotoakım ölçümleri yardımıyla belirlenebilir. First order TSC piki için elde edilen eşitlik (7.26)' da  $\tau$  bir parametre değildir ve bu nedenle  $\tau$ ' nun değişmesi etkisinin yavaş yeniden tuzaklanma durumunda gözlenmesi beklenmez. Bununla birlikte Rabie ve Rumin (1975) tarafından yapılan TSC çalışmasında konsantrasyona bağlı gözlenen etki hızlı yeniden tuzaklanmanın baskın olduğunu göstermektedir.

Tek bir pikin gözleendiği ısıll yolla uyarılmış ölçüm süresince  $\tau$ ' nun sabit kaldığı varsayımı Saunders (1967) tarafından incelenmiştir. Bu durumda  $\tau = 1/(mA_m)$  olarak verildiğinden  $m$  azalırken  $\tau$  sıcaklıkla artar. İkinci mertebe durumu eşitlik (7.21) için, Saunders (1967) tarafından ısıll yolla uyarılmış iletkenlik ifadesi

$$\sigma(T) = e \mu \tau I = (s_1/s) \mu e N_c \exp(-E/kT) \left[ 1 + (s_1/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \right]^{-1} \quad (7.31)$$

şeklinde verilir. Burada  $s$  frekans faktörü olmak üzere  $s_1 = n_0 s/N$  olarak tanımlanır. Bu ifade ile eşitlik (7.23) ile verilen second order TL ifadesi arasındaki temel fark aynı ifadenin (-2) inci kuvveti yerine eşitliğin sağ tarafında

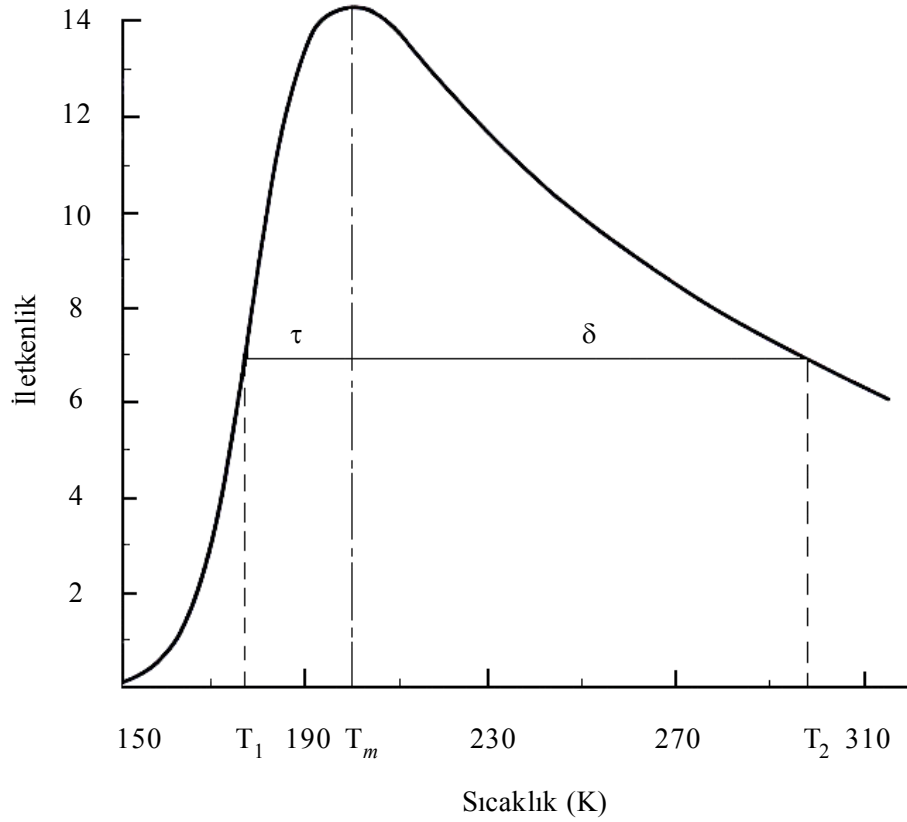
$\left[ 1 + (s_1/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \right]^{-1}$  ifadesi bulunmaktadır. Bu durum elde edilen

sonuç eğrinin yüksek sıcaklıktaki azalan kısmının oldukça yavaş olduğunu göstermektedir. Chen (1969c) tarafından eşitlik (7.31) ifadesi daha detaylı olarak ele alınmış ve bu ifade ile tanımlanan pikte karakteristik şekil faktörü (shape factor)  $\mu_g = \delta/\omega$  yaklaşık 0.8 olarak hesaplanmıştır. Şekil 7.3' te Chen (1969) tarafından eşitlik (7.31) kullanılarak hesaplanan eğri gösterilmektedir.

Benzer şekilde first order TL piki ile ilişkili TSC piki çalışmaları yapılmıştır (Chen 1970; Kelly ve Bräunlich 1970). Bu durumda iletkenlik ifadesi

$$\sigma(T) = (s/A_m) \exp(-E/kT) / \left[ 1 + \alpha \exp(s/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \right] \quad (7.32)$$

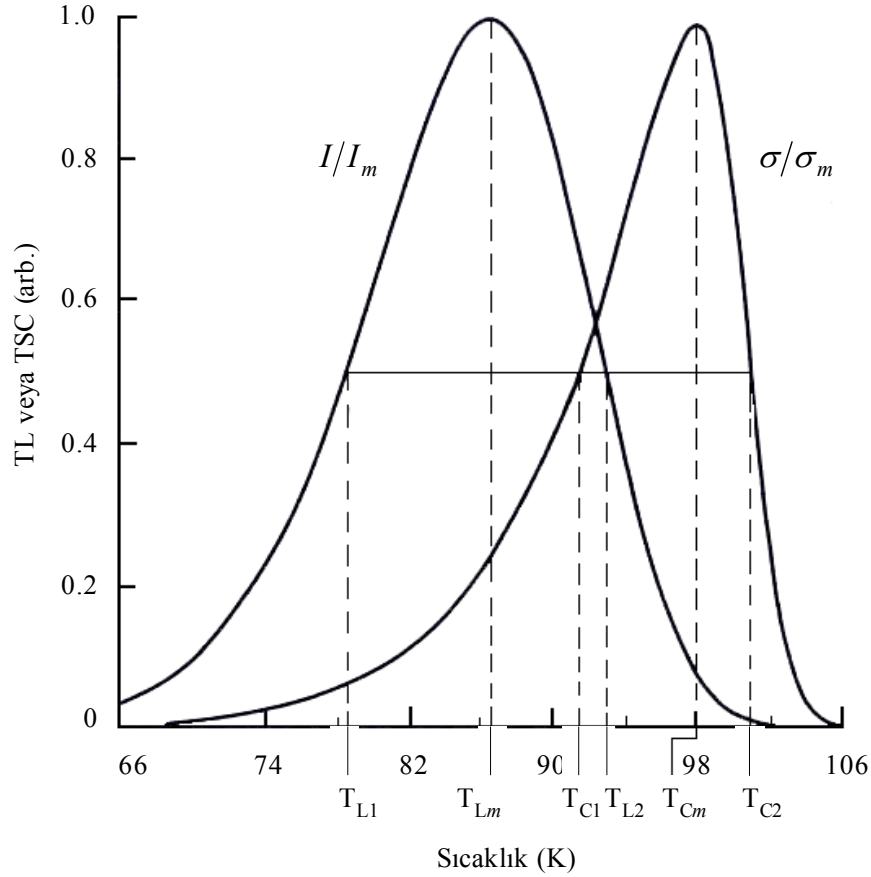
şeklinde verilir. Burada  $\alpha = c/n_0$  ve  $c$  ısıtılarak birbiri ile bağlantılı olmayan tuzaklardaki elektronların yoğunluğudur. Diğer bir deyişle bu durum pikin meydana geldiği bölgede  $n + c = m$  anlamına gelmektedir.



**Şekil 7.3.** Eşitlik (7.31) kullanılarak hesaplanan  $n_c(T)$  piki.  $E=0.4$  eV,  $s_1=10^{10}$  s<sup>-1</sup> ve  $\beta=0.5$  Ks<sup>-1</sup> (Chen 1969; Chen ve Kirsh 1981)

Çok büyük  $\alpha$  değerleri için eşitlik (7.32)' de 1 ihmal edilebilir ve bu ifade eşitlik (7.28) veya (7.26) gibi basit first order ifadesine dönüşür. Bununla birlikte  $\alpha < 1$  olduğu durumda pikin şekli tamamen farklı olacaktır. Bu durum oldukça düşük şekil faktörü değeri ile nitelendirilir. Örneğin,  $\alpha = 10^{-4}$  için  $\mu_g = 0.267$  olarak

bulunur (Chen 1970). Şekil 7.4' te eşitlik (7.32) kullanılarak hesaplanan iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi ve buna karşılık TL eğrisi birlikte gösterilmektedir.



**Şekil 7.4.** Eşitlik (7.32) kullanılarak hesaplanan normalize TL ve  $n_c(T)$  eğrileri.  $E=0.1$  eV,  $s = 10^5$  s<sup>-1</sup>  $A_m=10^5$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> ve  $\alpha= 10^{-3}$  (Chen 1970; Chen ve Kirsh 1981)

### 7.10. Isıl Yolla Uyarılmış Eğrilerin Analizi

Önceki kesimlerde tartışılan herhangi bir ısıl yolla uyarılmış yöntemde elde edilen sonuç eğride tek bir pikin gözlenmesi oldukça az karşılaşılan bir durumdur. Bir çok durumda belirli bir sıcaklık bölgesinde numunenin ısıtılması sürecinde birden fazla pik gözlenmektedir. Böyle bir ısıl yolla uyarılmış eğride birbirine komşu olan piklerin ayırt edilebilmesi için örtüşmenin (overlap)

minimum olması tercih edilir. Bazı ısı yolla uyarılmış yöntemlerde olayın kinetiği oldukça basittir; first, second veya general order. Gözlenen pik böyle basit bir yapıya sahip ise pikin analizi, aktivasyon enerjisi, pre-exponential faktörü ve kinetik mertebesi olmak üzere üç parametreyi içerir. TL ve TSC yöntemlerinde ise bu parametre ya özel bir durum varsayıldığında ya da sekiz değişkenin bulunduğu gerçek duruma bir yaklaşım yapılarak elde edilir.

Bu kesimde ele alınan yöntemlerin bir çoğu iki veya üç parametreye bağlı izole (birbirleriyle örtüşmeyen) TL pikleri için geliştirilmiştir. Bununla birlikte bu yöntemlerden bazıları diğer ısı yolla uyarılmış yöntemlerde gözlenen piklere kolaylıkla adapte edilebilir.

TL veya TSC gibi ısı yolla uyarılmış yöntemlerde gözlenen piklerin şeklini ya da davranışını etkileyen parametreler aşağıdaki şekilde beş grupta sınıflandırılır:

(I) Has (intrinsic) tuzak parametreleri:

$E$  : aktivasyon enerjisi (eV).

$s$  : frekans faktörü ( $s^{-1}$ ).

$A_m$  : birleşme olasılığı ( $cm^3s^{-1}$ ).

$A_n$  : yeniden tuzaklanma olasılığı ( $cm^3s^{-1}$ ).

Bu parametreler, çalışılan kristalde spesifik kusurları karakterize ederler.

(II) Tuzak yoğunluğu parametresi:

$N$  : belirlenen tuzak yoğunluğu ( $cm^3$ ).

Aynı katkı veya kusur farklı oranlarda bulunduğu zaman bu parametre numuneden numuneye değişebilir.

(III) Doldurma (filling) parametreleri:

$n_0$  : tuzaklardaki elektronların başlangıç konsantrasyonu ( $cm^{-3}$ ).

$m_0$  : birleşim merkezlerindeki hollerin başlangıç konsantrasyonu ( $cm^{-3}$ ).

$n_{c0}$  : iletim bandındaki elektronların başlangıç konsantrasyonu ( $cm^{-3}$ ).

Bu parametreler farklı uyarma koşullarında numunede değişebilirler.

(IV) Numune parametreleri:

$\mu$  : mobilite, TSC olayı ile ilgilidir, sıcaklığa ve bazı durumlarda tuzak parametrelerine bağlı olabilir.

$\alpha$  : lüminesans verimi, TL olayı ile ilgilidir, genellikle ihmal edilir ya da bir olarak alınır.

(V) Cihaz parametreleri:

Lineer ısıtma hızı  $T=T_0+\beta t$  olarak belirlenir.

İlk grupta bulunan dört parametre araştırmacılar tarafından en önemli parametrelerdir. Bu parametrelerin birbirlerinden ve (II) ile (III)' te yer alan konsantrasyon parametrelerinden bağımsız olması beklenir. Bu durum, örneğin belirli bir elektron tuzağı için aktivasyon enerjisi, frekans faktörü ve yeniden tuzaklanma olasılığının tuzak konsantrasyonundan bağımsız olması anlamına gelmektedir. Bu da kristalde bulunan kusurların küme oluşturmayacak şekilde birbirlerinden yeterince uzak olması koşulu ile oldukça mantıklı bir varsayım olabilir.

Bu kesimde izole ısı yolla uyarılmış eğrilerde gözlenen piklerden tuzak parametrelerinin elde edilmesi için kullanılan yöntemler ele alınacaktır. Bu yöntemler aktivasyon enerjisini belirlemek için geliştirilmiştir. Bazı durumlarda birden fazla yöntem kullanılabilir. Böylece verilerin ve kullanılan modelin doğruluğu araştırılabilir.

### 7.10.1. Akımdaki ilk artış yöntemi

İlk olarak Garlick ve Gibson (1948) tarafından kullanılan akımdaki ilk artış (initial rise) yöntemi sıcaklık artarken tuzakların boşalmaya başlaması yaklaşımına dayanır. Kesim 7.8' de elde edilen first order ifadesini tekrar ele alalım.

$$I = s n_0 \exp(-E/kT) \exp \left[ (-s/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \right] \quad (7.16)$$

Bu eşitlikte  $T$  sıcaklığı  $T_0$  düşük sıcaklığına çok yakın ise ifadedeki integral küçük

bir değerde olacaktır. Bu durumda  $\exp \left( (-s/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \right)$  ifadesi bire

yaklaşır ve hemen hemen sabittir. Böylece  $T \cong T_0$  olduğu ilk artış (initial rise) bölgesi için eşitlik (7.16)

$$I(T) \propto \exp(-E/kT) \quad (7.33)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlik ısı yolla uyarılmış eğrinin ilk artış kısmının sıcaklığa exponansiyel olarak bağlılığını göstermektedir. Isıl yolla uyarılmış eğrinin düşük sıcaklık bölgesinde  $\ln I(T)$ ' nin  $1/T$ ' ye göre değişimi, eğimi  $-E/k$  olan bir doğru verecektir. Böylece doğrunun eğiminden materyalin aktivasyon enerjisi  $E$  hesaplanır.

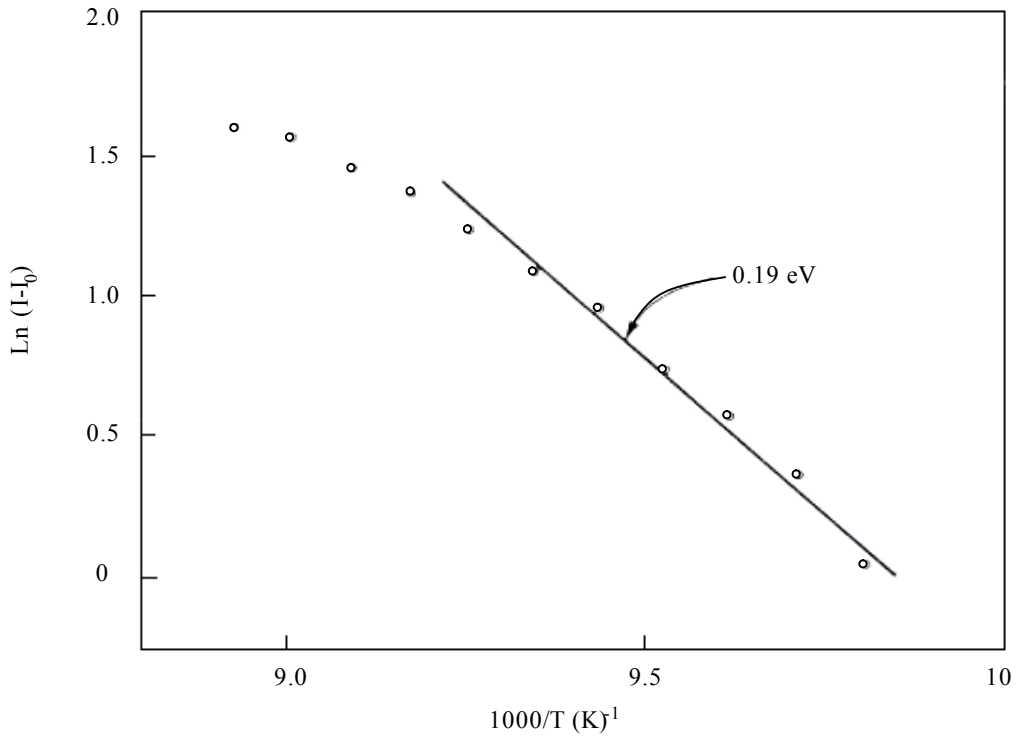
Düşük sıcaklık bölgesinde exponansiyel integralin küçük değerde olması dikkate alınarak aynı tartışma eşitlik (7.23) ile verilen second order kinetik durumu için de yapılabilir.

Şekil 7.5' te akımda ilk artış yöntemi kullanılarak GaAs için tuzak enerji seviyesinin hesaplanması gösterilmektedir. Bu yöntem ile tuzak enerji seviyesinin hesaplanmasında çok düşük sıcaklıklarda çok küçük akım değerleri söz konusu olduğu için akım değerindeki hata payı oldukça büyüktür. Şekil 7.5' te GaAs için hesaplanan 0.19 eV aktivasyon enerji değeri sınırı  $\pm 0.02$  eV olarak belirlenmiştir. Bu sonucun başka bir yöntem kullanılarak elde edilen değerle tam bir uyum içinde olduğu belirlenmiştir (Milnes 1973).

Küçük değerdeki akımların ölçülmesi nedeniyle oluşabilecek deneysel zorlukların dışında Bräunlich (1967) tarafından yapılan çalışmada TL piklerinde akımda ilk artış yönteminin kullanılması için teorik bir sınırlama ele alınmıştır. Bu çalışmada eğer tuzaklar tamamen doldurulur ise ve yeniden tuzaklanma



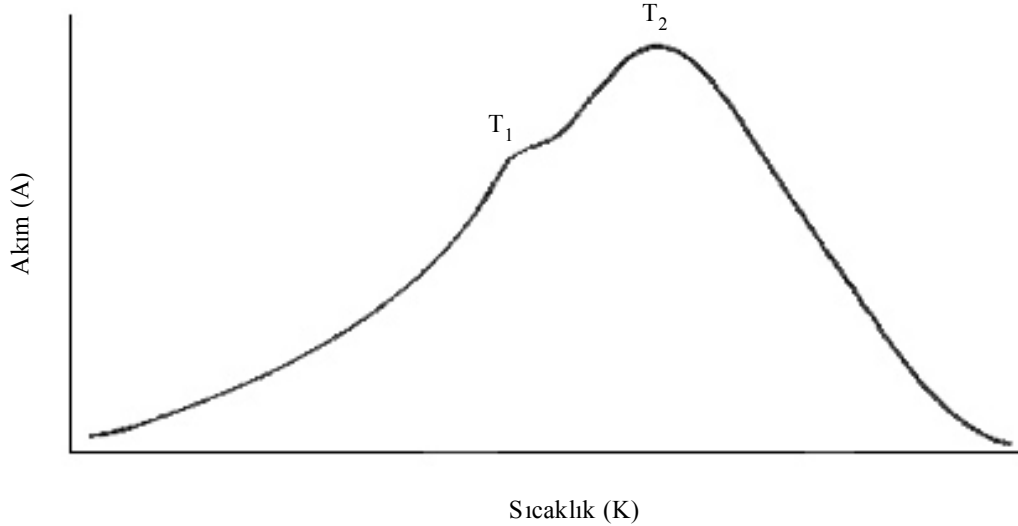
birleşmeden çok daha kuvvetli ise , yani  $A_n \gg A_m$ , bu yöntem ile belirlenen aktivasyon enerji değeri gerçek değeri ile karşılaştırıldığında iki kat daha küçük olabilir ( $A_n/A_m \approx 10^3$  için). Bu durumda problem daha kısa süreli uyarma dozu ile ölçümler tekrarlanılarak giderilebilir. Bu yöntem ile ısıll yolla uyarılmış bir eğrinin doğru olarak analiz edilebilmesi için tuzak yoğunluğu  $n'$  nin hemen hemen sabit olması gerekir.



**Şekil 7.5.** GaAs için ısıll yolla uyarılmış akımdan akımda ilk artış yöntemi ile tuzak seviyesinin belirlenmesi (Milnes 1973)

Akımda ilk artış yönteminin diğer yöntemlere göre önemli bir üstünlüğü sonuçların ölçüldüğü ilk artış bölgesinin sadece sıcaklığa bağlı olması ve ısıtma hızına bağlı olmamasıdır. Böylece numune ile sıcaklık okuma cihazı arasındaki sıcaklık farkıyla ilgili problemleri büyük oranda azaltması veya ortadan kaldırması nedeniyle küçük ısıtma hızları için elde edilen eğrilerde bu yöntem kullanılabilir.

İlk artış yöntemi yalnızca diğer piklerden belirgin biçimde ayrılmış veya tek bir pikten oluşan ısı yolla uyarılmış eğriler için uygulanır. Bir çok durumda belirli bir sıcaklık bölgesinde numunenin ısıtılması sürecinde birden fazla pik gözlenmektedir. Bu yöntemin örtüşmüş piklerin analizinde kullanılabilmesi için birbirine komşu olan piklerin birbirlerinden ayırt edilmesi gerekmektedir.



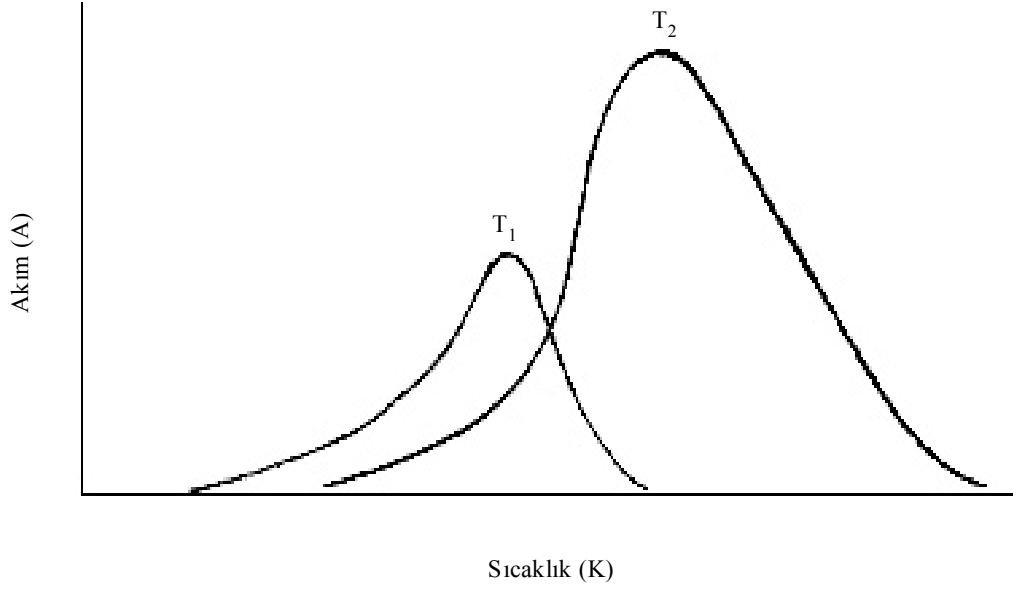
Şekil 7.6. İki farklı tuzak enerji seviyesine sahip materyal için TSC eğrisi (Micocci ve Tepore 1996)

Şekil 7.6’ da iki farklı tuzak enerji seviyesine sahip materyal için TSC eğrisi gösterilmektedir. Materyalde birden fazla tuzak enerji seviyesi varsa, her bir tuzak enerji seviyesine karşılık bir pik gözlenecektir. Akımda ilk artış yönteminde olduğu gibi elde edilen akım pikinin düşük sıcaklık bölgesinden yararlanılarak aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde her bir pik için bu sıcaklık bölgesinin tamamen “temiz” olması gerekir. Bu durumda her bir tuzak enerji seviyesine karşılık gelen aktivasyon enerjilerini belirlemek için piklerin birbiri üzerindeki etkisinin ortadan kaldırılması gerekir. Bu amaçla Nicholas ve Woods (1964) tarafından tanımlanan ısı temizleme (thermal cleaning) yöntemi uygulanmaktadır.

### Isıl temizleme yöntemi

Isıl temizleme (Thermal Cleaning) işleminde birden fazla pikin gözleendiği tam bir TSC eğrisi Şekil 7.6’ da verildiği gibi elde edildikten sonra

numune tekrar düşük sıcaklığa soğutulur ve bu sıcaklıkta tekrar numune aydınlatılarak tuzaklar doldurulur. Gözlenen eğride  $T_1$  ve  $T_2$  gibi iki pik maksimum sıcaklığı belirlenmiştir ( $T_1 < T_2$ ).



**Şekil 7.7.** Isıl temizleme işlemi sonucunda elde edilen TSC eğrisi (Micocci ve Tepore 1996)

Numune  $T_1$  ve  $T_2$  arasındaki uygun bir  $T'$  sıcaklığına kadar tekrar ısıtılır. Bu şekilde  $T_2$  sıcaklığından küçük sıcaklıklardaki tuzakların boşalması sağlanmış olur (Şekil 7.7). Daha sonra TSC eğrisinde gözlenen ve hemen hemen temiz ikinci piki elde etmek için numune tekrar ısıtılır. Akımdaki yeni artış  $T_2$  civarında yer alan tuzaklardan kaynaklanan taşıyıcılar tarafından belirlenir. Bu akım tam bir TSC eğrisindeki akımdan çıkarılırsa,  $T_1$  civarında yer alan ayrılmış pik elde edilir. Şekil 7.7' de görüldüğü gibi pikleri ayırt etme işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen her bir izole pikten aktivasyon enerji değeri hesaplanabilir (McKeever 1985; Micocci ve Tepore 1996).

### 7.10.2. Eğri uyumu yöntemi

Bir önceki kesimde ele alınan akımdaki ilk artış yöntemi gerçekte eğride gözlenen pikin ilk artış kısmının tek bilinmeyen parametrelili  $\exp(-E/kT)$

fonksiyonuna eğri uyumu (curve fitting) yöntemi olarak ifade edilebilir. Daha genel olarak bir ısı yolla uyarılmış eğri bazı parametrelere bağlı bir matematiksel forma sahip olduğunda bu parametreleri belirlemek için eğri uyumu yöntemi geliştirilmiştir. Isıl yolla uyarılmış akım eğrilerinde first order pikler için ilk olarak eğri uyumu yöntemi Cowell ve Woods (1967) tarafından öne sürülmüştür. Bu teknikte first order TSC eğrileri için ifade edilen matematiksel eşitliğin ilk iki teriminin dikkate alındığı bir yaklaşım kullanılır. TSC yönteminde first order kinetiğe sahip pikler için elde edilen ifade tekrar ele alındığında (7.26) ifadesi

$$\sigma(T) = A \exp \left\{ -\frac{E}{kT} - \frac{\nu}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left( \frac{-E}{kT'} \right) dT' \right\} \quad (7.34)$$

olarak yeniden yazılabilir (Mohan ve Chen 1970; Cowell ve Woods 1967). Burada  $\nu = N_c S v_{th}$  çarpımı olarak tanımlanan frekans faktörünün sıcaklıktan bağımsız olduğu ve TSC eğrisinin gözlemlendiği sıcaklık bölgesinde  $\mu$  ve  $\tau$ ' nun sıcaklıkla değişimi ihmal edildiği varsayılmıştır. Bu eşitlikteki integral ifadesinin sonucu asimptotik seriler kullanılarak elde edilir.

$$\int_{T_0}^T \exp \left( \frac{-E}{kT'} \right) dT' \cong T \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{kT}{E} \right)^n (-1)^{n-1} n! \quad (7.35)$$

Bu eşitlikte verilen serinin iki terimi kullanılarak eşitlik (7.34)' e en iyi yaklaşım

$$\sigma(T) \cong A \exp \left\{ -t - B \exp(-t) t^{-2} \right\} \quad (7.36)$$

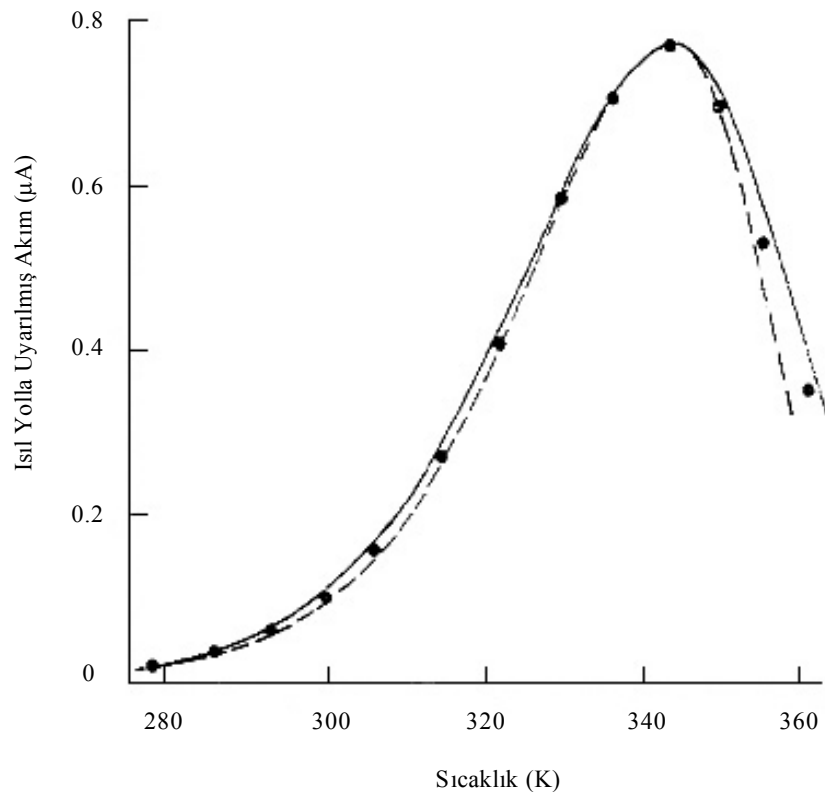
ifadesi elde edilir. Burada  $t = E/kT$ ,  $A$  ve  $B$  sabit olmak üzere

$$A = n_0 \tau e \mu \nu \quad ; \quad B = \nu E / \beta k \quad (7.37)$$

ile verilir. Denklem (7.36) ile tanımlanan ifade basitleştirilmiş first order kinetiğe sahip bir TSC eğrisini tanımlamaktadır (Cowell ve Woods 1967; Mohan ve Chen 1970). TSC eğrisinde maksimumu bulmak için bu ifadenin diferansiyeli alınıp sifıra eşitlendiğinde,  $t = t_m = E/kT_m$  olmak üzere,

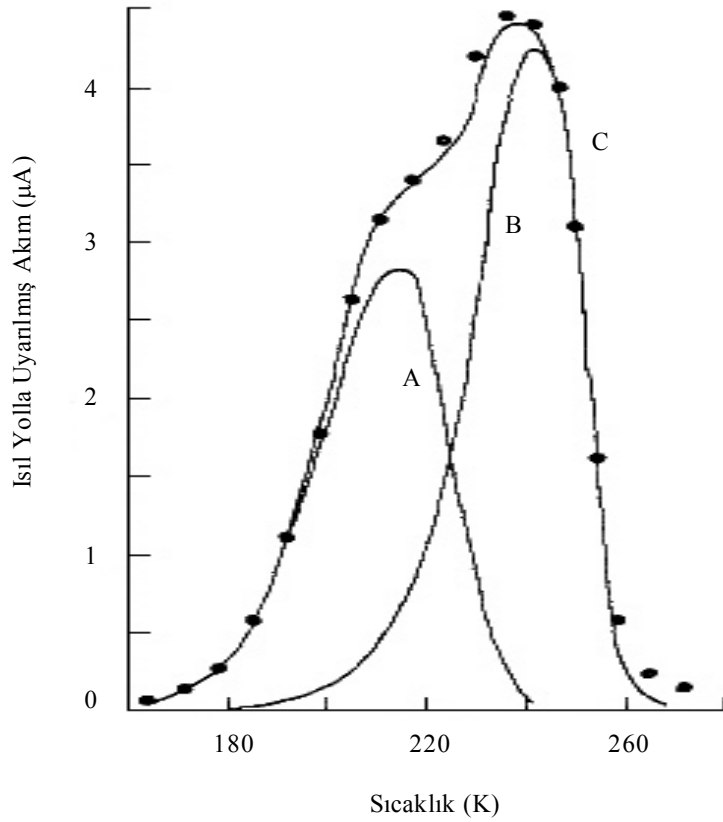
$$B \cong B' \cong \exp(t_m) \frac{t_m^3}{t_m + 2} \quad (7.38)$$

olarak bulunur. Burada  $B'$  eşitlik (7.36)' da tanımlanan  $B$  sabitinin yaklaşık değeridir. Böylece bu yaklaşım yardımıyla ( $B$  yerine  $B'$  sabitinin kullanılması) bilinmeyen parametreler  $E$  ve  $v$  yerine  $E$  ve  $T_m$  olacaktır. Bu durumda pik maksimum sıcaklığı  $T_m$  deneysel olarak belirlenebilir ve sadece bilinmeyen parametre aktivasyon enerji değeridir.



**Şekil 7.8.** Eğri uyumu tekniği uygulanmış bir TSC eğrisi ( $T_m = 341$  K) (Cowell ve Woods 1967)

Şekil 7.8’ de Cowell ve Woods (1967) tarafından yapılan bir çalışmada CdS için TSC eğrisinden aktivasyon enerjisinin eğri uyumu yöntemi ile belirlenmesi gösterilmektedir. Bu örnekte noktalar deneysel verileri, tam ve çizgili eğriler sırasıyla  $E = 0.62$  ve  $E = 0.63$  eV için eğri uyumu yöntemi ile belirlenen teorik eğrileri göstermektedir. Böylece aktivasyon enerji değeri 0.62 ve 0.63 eV arasında bir değerde olacaktır.



Şekil 7.9. Eğri uyumu tekniği uygulanmış kompleks bir TSC eğrisi (Cowell ve Woods, 1967)

Bir önceki kesimde ele alınan akımda ilk artış yönteminde ısıll yolla uyarılmış bir eğrinin sadece düşük sıcaklık bölgesinden yararlanılarak aktivasyon enerji değeri belirlenir. Eğri uyumu yönteminde ise ısıll yolla uyarılmış eğrinin bütün noktaları aktivasyon enerji değerini belirlemede kullanılmaktadır. Bu nedenle eğri uyumu yöntemi eğrinin yalnızca belirli bir kısmını ele alan yöntemlere göre daha güvenilir bir yöntemdir (Chen 1998). Bu yöntem izole

piklere uygulandığı gibi birden fazla pikin gözleendiği kompleks ısıll yolla uyarılmış eğrilere de uygulanabilmektedir (Cowell ve Woods 1967; Garcia ve ark. 1995).

şekil 7.9' da iki pikin gözleendiği kompleks bir TSC eğrisi için eğri uyumu yönteminin uygulanması gösterilmektedir. Bu yöntem yardımıyla her bir pik için aktivasyon enerji değerleri ve bu aktivasyon enerjilerine sahip piklerin teorik eğrisi belirlenebilmektedir. şekil 7.9' da verilen örnekte CdS için eğri uyumu yöntemi ile her iki tuzak durumu için aktivasyon enerji değerleri  $E = 0.38$  ve  $E = 0.42$  eV olarak belirlenmiştir. Bu tuzak seviyelerine karşılıll teorik eğriler A ve B eğrileri olarak gösterilmektedir. A ve B eğrilerinin toplamı deneysel noktalara eğri uyumu yöntemi uygulanılarak elde edilen C eğrisini vermektedir.

### 7.10.3. Pik şekli yöntemi

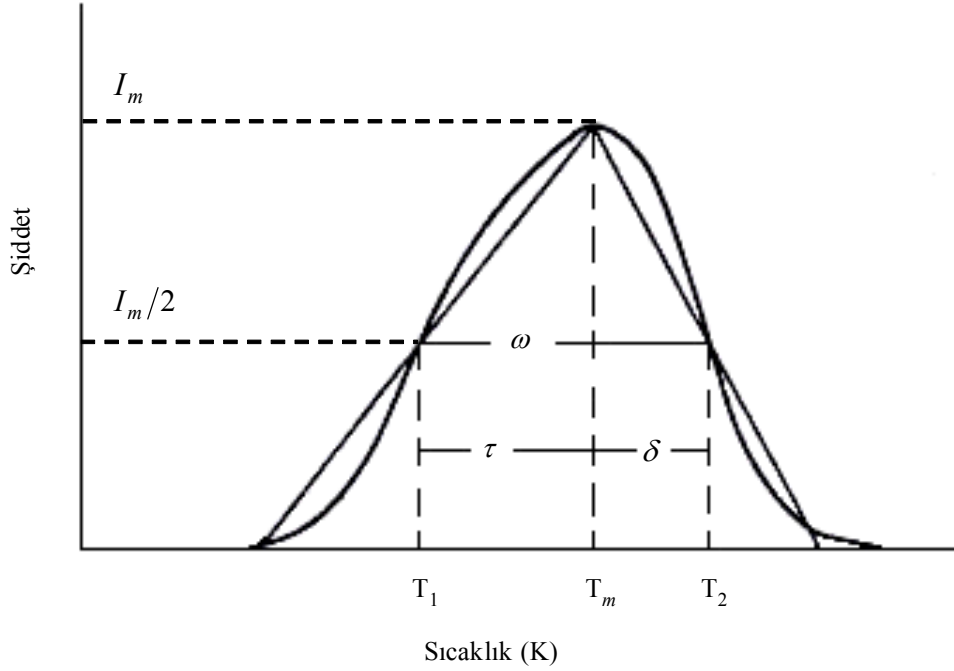
Önceki iki kesimde incelenen ısıll yolla uyarılmış eğride kısmi veya tam pik analizlerinin aksine pik şekli (peak shape) yöntemi eğride bulunan birkaç noktanın kullanılması temeline dayanan bir yöntemdir. Bununla birlikte bu yöntemin uygulanması diğer analiz yöntemlerine göre oldukça kolaydır.

Pik şekli yönteminde eğri analizi için kullanılan noktalar maksimum pik sıcaklığı  $T_m$ , pikin düşük ve yüksek sıcaklık kısmının yarı şiddeti sıcaklık değerleri  $T_1$  ve  $T_2$ ' dir. şekil 7.10' da bu yöntemde kullanılan noktalar gösterilmektedir.

Bu yöntem kullanılarak first order pike sahip ısıll yolla uyarılmış eğri için aktivasyon enerji değeri ilk olarak Grossweiner (1953) tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde şekil 7.10' da görüldüğü gibi ısıll yolla uyarılmış pikin düşük sıcaklık yarı genişliği  $\tau = T_m - T_1$  kullanılmıştır. Bu durumda aktivasyon enerjisi

$$E = 1.41 \frac{kT_m T_1}{\tau} \quad (7.39)$$

eşitliği ile verilir. Bu ifadedeki sayı değeri gerçekte Grossweiner tarafından 1.51 olarak belirlenmişti fakat daha sonra Dussel ve Bube (1967) tarafından 1.41 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 7.10.** Pik şekli yönteminde eğri analizi için kullanılan noktaların şematik olarak gösterimi (Chen ve Kirsh 1981)

Daha sonra yapılan çalışmalarda elde edilen pikin yüksek sıcaklık bölgesi kullanılarak  $T_m$ ' den sonraki sıcaklıklara kadar pik alanının Şekil 7.10' da gösterilen üçgenin alanı ile aynı olduğu yaklaşımı ele alınmıştır. Bu üçgen ile pikin yükseklikleri ve yarı genişlikleri  $\delta = T_2 - T_m$  aynıdır. Lushchik (1956) tarafından öne sürülen bu “üçgen yaklaşımı”

$$\delta I_m = \beta n_m \quad (7.40)$$

olarak ifade edilir. Burada  $I_m$  maksimum ısıl yolla uyarılmış şiddet,  $\beta$  sabit ısıtma hızı ve  $n_m$  maksimumda taşıyıcı konsantrasyonudur. First order kinetik



için  $I/n = s \exp(-E/kT)$  ile tanımlanan eşitlik (7.15) ve pik maksimum koşulu eşitlik (7.18) kullanılarak

$$I_m/n_m = \beta E / (kT_m^2) \quad (7.41)$$

bağıntısı elde edilir. Böylece eşitlik (7.40) ile verilen koşul

$$\beta/\delta = \beta E / (kT_m^2) \quad (7.42)$$

olarak yazılabilir. Bu eşitlikten Lushchik formülü

$$E = kT_m^2 / \delta \quad (7.43)$$

first order kinetiğe sahip eğriler için elde edilir. Benzer bir ifade second order kinetik için

$$E = 2kT_m^2 / \delta \quad (7.44)$$

eşitliği ile verilir.

Halperin ve Braner (1960) TL piklerinde  $T_m$  ve  $\tau$  ölçümüne dayanan bir yöntem öne sürmüştür. Bu çalışmada first ve second order durumları arasındaki fark ile taşıyıcıların bir bant içine ( $s \propto T^2$ ) ve birleşme öncesinde yasak enerji aralığındaki durumlara ( $s = \text{sabit}$ ) uyarılması arasındaki fark ele alınmıştır. Halperin ve Braner (1960) tarafından yapılan bu çalışma Chen (1969a) tarafından geliştirilmiştir ve düşük sıcaklık yarı genişliği  $\tau$  kullanılarak aktivasyon enerjisi

$$E = 1.52 kT_m^2 / \tau - 1.58 (2kT_m) \quad (7.45)$$

bağıntısı ile ifade edilmiştir.

Chen (1969a) çalışmasında aynı zamanda  $\omega = T_2 - T_1$  olmak üzere toplam yarı genişlik ve  $T_m$  maksimum pik sıcaklığını kullanarak aktivasyon enerjisi belirlemede benzer bir ifade geliştirmiştir. Bu durumda Lushchik (1956) tarafından öne sürülen “üçgen yaklaşımı”  $\omega I_m / \beta n_0 = 1$  olacaktır. Bununla birlikte geniş bir aktivasyon enerji ve pre-exponential faktör bölgesi için bu ifadenin daha doğru bir şekli

$$C_\omega = \omega I_m / \beta n_0 \quad (7.46)$$

olarak yazılabilir. Burada  $C_\omega$  gerçekte bir sabit ya da bir dereceye kadar birden farklı bir sabittir. Bu değer 0.1 ve 2.0 eV aktivasyon enerji aralığında ve  $10^5 - 10^{13}$  bölgesindeki frekans faktörü değerleri için sayısal olarak denenmiştir. Bu bölgede first order pikler için bu değer  $C_\omega = 0.92 \pm 0.8\%$  olarak bulunmuştur. Oldukça geniş  $E$  ve  $s$  bölgesi için bu kadar küçük değişim  $C_\omega$  değerinin sabit olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca  $C_\omega$  değerinin  $s \propto T^a$  ( $-2 \leq a \leq 2$ ) olacak şekilde frekans faktörü ve sıcaklık arasındaki ilişkide belirtilen  $a$ ’ dan bağımsız olduğu bulunmuştur. Second order pikler için  $C_\omega = 0.88$  olarak bulunmuştur. Böylece pik şekli yöntemi kullanılarak aktivasyon enerji ifadesi first order kinetik için

$$E_{\omega 1} = 2.52 kT_m^2 / \omega - (1 + \frac{1}{2}a) 2kT_m \quad (7.47)$$

ve second order kinetik için

$$E_{\omega 2} = 3.54 kT_m^2 / \omega - (1 + \frac{1}{2}a) 2kT_m \quad (7.48)$$

olarak ifade edilmiştir.

Şekil 7.10’ da gösterilen ısı yolla pikin düşük ve yüksek sıcaklık yarı genişlikleri ve pik maksimum sıcaklığı ayrı ayrı kullanılarak aktivasyon enerjisi

değerini belirlemede araştırmacılar tarafından farklı ifadeler elde edilmiştir. Elde edilen ifadeler Chen (1969a) tarafından tek bir eşitlikte toplanmıştır. Böylece (7.44), (7.45), (7.47) ve (7.48) eşitlikleri tek bir ifade olarak

$$E_{\alpha} = c_{\alpha} (kT_m^2 / \alpha) - b_{\alpha} (2kT_m) \quad (7.49)$$

yazılabilir. Burada  $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\tau$  ya da  $\omega$ ' yı temsil etmektedir. Her üç yöntem ve first ve second order durumları için  $c_{\alpha}$  ve  $b_{\alpha}$  değerleri Çizelge 7.1' de verilmiştir.

Çizelge 7.1' de yer alan  $a$ , frekans faktörünün sıcaklığa bağlılığını gösteren ( $s \sim T^a$ ) bir üs olarak ifade edilir. Genellikle  $-2 \leq a \leq 2$  aralığında bir değer alır.

First ve second order pikler arasındaki fark dikkate alınarak  $\mu_g = \delta/\omega$  ile ifade edilen “simetri faktörü” tanımlanmıştır. First order pik için  $\mu_g \cong 0.42$  ve second order pik için  $\mu_g \cong 0.52$  olarak verilir.

**Çizelge 7.1.** Pik şekli yöntemi ile aktivasyon enerjisini hesaplamada eşitlik (7.49)' da verilen katsayı değerleri (Chen ve Kirsh 1981)

	First order			Second order		
	$\tau$	$\delta$	$\omega$	$\tau$	$\delta$	$\omega$
$c_{\alpha}$	1.51	0.976	2.52	1.81	1.71	3.54
$b_{\alpha}$	$1.58+a/2$	$a/2$	$1+a/2$	$2+a/2$	$a/2$	$1+a/2$

#### 7.10.4. Isıtma hızı yöntemi

Isıl yolla uyarılmış eğride gözlenen belirli bir pik için aktivasyon enerjisini belirlemede kullanılan ısıtma hızı (heating rate) yöntemi diğer bütün parametreler korunarak farklı ısıtma hızları için pik pozisyonundaki değişim temeline dayanır. First order eğri için tanımlanan pik maksimum koşulu eşitlik (7.18) ele alındığında bu ifade

$$\beta = (s k/E) T_m^2 \exp(-E/kT_m) \quad (7.50)$$

olarak yeniden yazılabilir. Isıl yolla uyarılmış bir yöntemde yapılan ölçümlerde ısıtma hızının artırılması bu ifadenin sağ tarafındaki bir artış ile sonuçlanır.  $T_m^2 \exp(-E/kT_m)$  ifadesi  $T_m$  maksimum pik sıcaklığının artan bir fonksiyonu olduğu için  $T_m$  yüksek sıcaklığa doğru kayar. Maksimum pik sıcaklığında gözlenen bu kayma aktivasyon enerjisi ve frekans faktörünün belirlenmesinde kullanılabilir. İki farklı ısıtma hızı  $\beta_1$  ve  $\beta_2$  için iki pik maksimum sıcaklığı  $T_{m1}$  ve  $T_{m2}$  elde edilir. First order kinetik durumunda verilen eşitlik (7.15),  $\beta_1$  ve  $\beta_2$  ısıtma hızları için ayrı ayrı yazıldığında ve birbirine oranlandığında

$$E = \left[ kT_{m1}T_{m2}/(T_{m1} - T_{m2}) \right] \ln \left[ (\beta_1/\beta_2) (T_{m2}/T_{m1})^2 \right] \quad (7.51)$$

elde edilir. Bu ifade first order ifadesinde yerine yazıldığında frekans faktörü  $s$  belirlenebilir.

Hoogenstraaten (1958) tarafından bir kaç farklı lineer ısıtma hızları kullanılarak  $\ln(T_m^2/\beta)$  ya karşı  $(1/T_m)$  değişimi eğimi  $E/k$  olan bir doğru vereceği öne sürülmüştür. Bu doğrunun extrapole  $(1/T_m = 0)$  edilmesiyle  $\ln(s k/E)$  değeri elde edilir ve böylece frekans faktörü  $s$  belirlenebilir.

Osada (1960) lineer olmayan ısıtma hızları için bu yöntemi genişletmiştir. Denklem (7.50) ile verilen ifadenin  $T = T_\infty - (T_\infty - T_0) \cdot \exp(-\alpha t)$  olarak tanımlanan exponansiyel ısıtma hızı için geçerli olduğunu kanıtlamıştır. Bu ifadede  $\alpha$  ( $s^{-1}$ ) bir sabit ve  $T_\infty$  zamanla asimptotik olarak ulaşılan son sıcaklıktır.

Bu ısıtma programı  $T_\infty$  sıcaklığında sonsuz bir ısıl banyo ile ısıl kontak yardımıyla uygulandığı durumlar için geçerlidir.  $T_m$  maksimum pik sıcaklığında anlık ısıtma hızı için eşitlik (7.50)' de  $\beta$  yerine  $\beta_m$  yazılmalıdır. Bu durum eşitlik (7.51)' in çeşitli exponansiyel ısıtma fonksiyonları için geçerli olduğunu gösterir ve bu durumda Hoogenstraaten yöntemi kullanılır. Chen ve Winer (1970) eşitlik

(7.50)' nin monoton olarak artan ısıtma hızı kullanıldığında herhangi bir first order pik için doğru olduğunu göstermiştir.

Genel olarak  $dT/dt \neq 0$  olacak şekilde artan herhangi bir ısıtma hızı için first order eşitliği

$$I = n_0 s \exp(-E/kT) \exp \left[ -s \int_{T_0}^T \frac{1}{(dT'/dt)} \exp(-E/kT') dT' \right] \quad (7.52)$$

şeklinde verilir. Bu durumda eğrinin maksimum koşulu

$$\beta_m E / (k T_m^2) = s \exp(-E/kT_m) \quad (7.53)$$

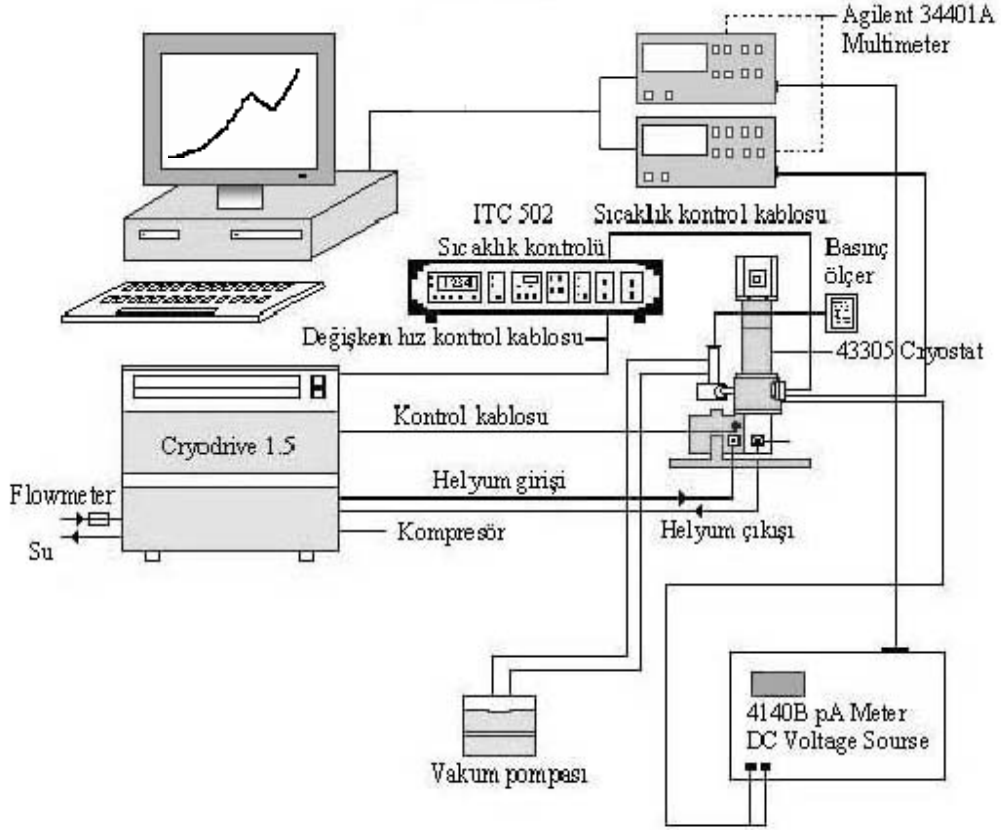
elde edilir. Burada  $\beta_m = (dT/dt)_{T_m}$  olarak tanımlanır ve lineer olmayan ısıtma hızları için eşitlik (7.50)' nin genelleştirilmiş durumudur.  $\beta_{m1} \neq \beta_{m2}$  olacak şekilde iki ısıtma hızı için eşitlik (7.51) kullanılarak veya farklı hızlarda yapılan ölçümler yardımıyla  $\ln(\beta_m/T_m^2)$ ' ya karşı  $(1/T_m)$  değişiminden aktivasyon enerjisi  $E$  belirlenebilir.

Bu yöntemin yalnızca first order durumu için geçerli olduğu ispatlanmasına karşın bazı araştırmacılar tarafından first order olup olmadığı belirlenmeksizin çeşitli piklere uygulanmış ve diğer yöntemlerle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

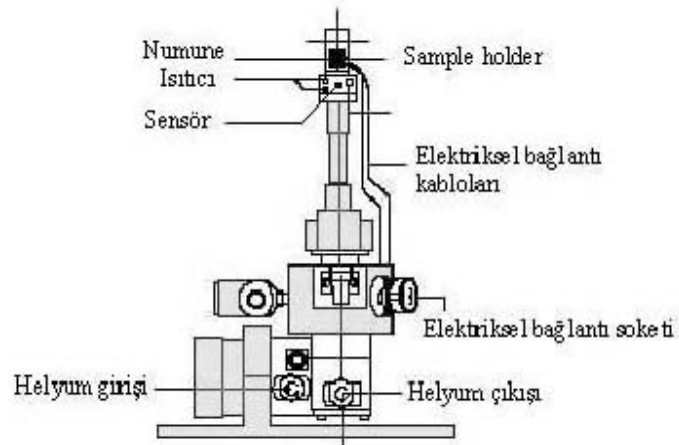
### 7.11. ZnS Filmlerinin TSC Ölçümleri

Spray pyrolysis yöntemi ile Au-ZnS-Au planar ve ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapılarındaki yarıiletken filmlerin TSC ölçümleri Oxford Instrument 43305 Model Cryostat, Oxford Model ITC 502 sıcaklık kontrol ünitesi, Agilent 34401A Model Dijital Multimetreler, HP 4140B pA meter/dc voltage source, 34970A Agilent Data Acquisition ve VEE One Lab 6.1 bilgisayar programı

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.11’ de ısıll yolla uyarılmış akım deney sistemi ve kriyostat cihazının kesit görünüşü verilmektedir (Zor 2003).



(a)



(b)

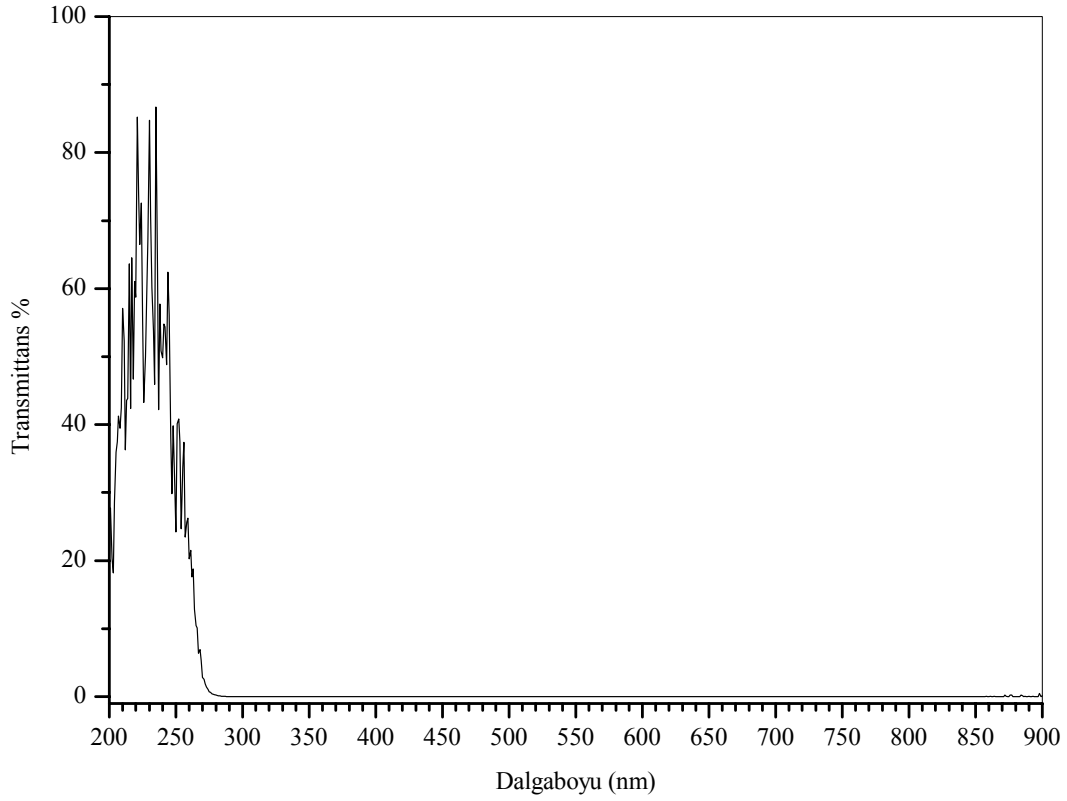
Şekil 7.11. (a) Isıl yolla uyarılmış akım deney sistemi ve (b) kriyostat cihazının kesit görünüşü (Zor 2003)

TSC ölçümlerine başlamadan önce elektrot uçları kısa devre halinde bulunan Au-ZnS-Au planar ve ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapılarındaki yarıiletken materyaller kriyostat içindeki materyal tutucuya (sample holder) yerleştirilmiş ve materyalden 4140B pA meter/dc voltage source ölçüm cihazına bağlantı 1mm çaplı altın koaksiyel kabloyla yapılmıştır. ITC sıcaklık ölçüm ünitesinde okunan sıcaklık materyal üzerindeki sıcaklık olmayıp materyal tutucunun sıcaklığıdır. Bu nedenle materyal üzerindeki sıcaklığı okumak için Chromel/Au-0.03 %Fe/Chromel (3-500 K) thermocouple ve referans sıcaklığı için buzlu su kullanılmıştır. Materyalin bulunduğu ortamın basıncı yaklaşık olarak  $10^{-3}$  mbar' a düşürüldükten sonra materyal yaklaşık 40 K başlangıç sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Numune bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiştir. Materyaldeki tuzaklar, 365 nm dalgaboylu UV lambasıyla 10 dakika süre ile aydınlatılarak, doldurulmuştur. ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmde üst elektrot aydınlatılmıştır. 350 nm kalınlığa sahip üst elektrotun gelen UV ışının dalgaboyu olan 365 nm dalgaboyunda ışığı geçirmediği geçirgenlik (transmittance) ölçümleri yardımıyla belirlenmiştir.

Şekil 7.12' de 350 nm kalınlığındaki Au elektrotun transmittans spektrumu görülmektedir. Bu durumda bir metal yüzeye gelen ışın absorplanan foton başına bir foto-akım oluşturabilir. Böylece metal yüzeyde uyarılmış taşıyıcılar meydana gelecektir.

Aydınlatılan elektrot tarafından salınan elektronlar numune içine enjekte edilirler. Bu durumda metal elektrottan yarıiletken numunenin iletim bandına enjekte edilen elektronlar düşük sıcaklıklarda tuzaklanırlar. Bu nedenle aydınlatmada kullanılan ışının enerjisi (3.4 eV) ZnS' in yasak enerji aralığı değerinden (3.66 eV) küçük olmasına rağmen taşıyıcılar tuzaklanabilmektedir.

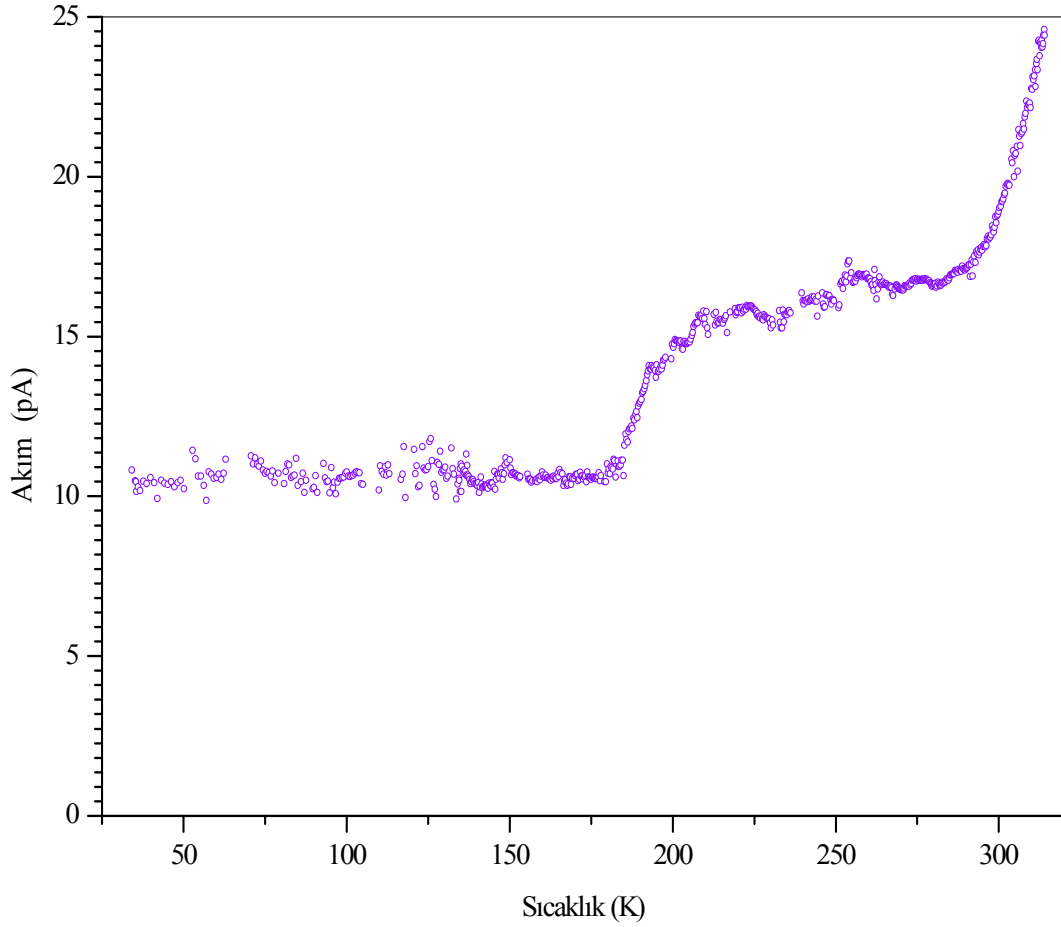
Yasak enerji aralığından daha küçük enerjili ışın ile aydınlatmadan (below-gap illumination) sonra numune farklı sabit ısıtma hızları ile 310 K sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Isıtma süresince numuneye 10 V sabit voltaj uygulanmış ve ısı yolla uyarılmış akımın sıcaklığa göre değişim verileri VEE One Lab 6.1 programı kullanılarak bilgisayarda depolanmıştır.



**Şekil 7.12.** ZnS numunelerde kontak materyal olarak kullanılan Au elektrotun transmittans spektrumu

Şekil 7.13' te Au-ZnS-Au planar yapıdaki yarıiletken film için ısı yolla uyarılmış akım-sıcaklık grafiği görülmektedir. Isıl yolla uyarılmış ölçümler 40-310 K sıcaklık aralığında, 10 V sabit voltaj altında ve  $\beta=0.3 \text{ K s}^{-1}$  ısıtma hızında elde edilmiştir. Numunenin ısı yolla uyarılmış akım-sıcaklık değişim eğrisinde 180 K sıcaklık değerine kadar ısı yolla uyarılmış akımda bir değişim gözlenmemiştir. Bu sıcaklıktan itibaren 290 K sıcaklık değerine kadar akımda çok az bir artış gözlenmektedir. Planar yapıdaki numunede 180-290 K sıcaklık aralığında gözlenen akımdaki artış ısı yolla uyarılmış olayda önemli bir artış veya bir pik olarak değerlendirilmemektedir. Numunede varolan tuzakların etkisinin tam olarak gözlenebilmesi için TSC eğrisinde belirgin bir akım pikinin gözlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle planar yapıdaki numunenin TSC eğrisinde ısı yolla uyarılmış akımda gözlenen çok az bir artış için aktivasyon enerji değeri belirlenmesi oldukça güçtür. Bu durumda Au-ZnS-Au yapıdaki filmlerde numunenin bulk özelliği tam olarak belirlenmemiştir.

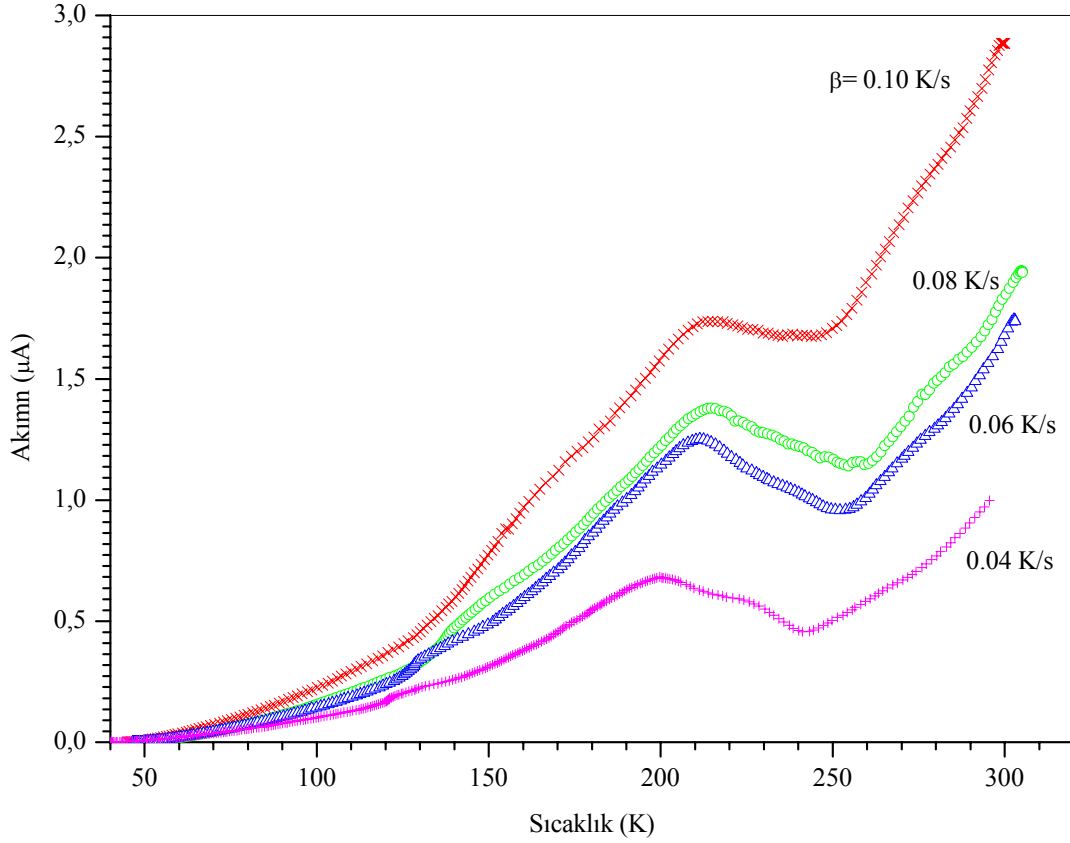




**Şekil 7.13.** Au-ZnS-Au planar yapıdaki yarıiletken film için ısı yolla uyarılmış akım-sıcaklık grafiği

Şekil 7.14' te ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken film için 40-310 K sıcaklık aralığında ısı yolla uyarılmış akım-sıcaklık değişimleri görülmektedir. Isıl yolla uyarılmış ölçümler 10 V sabit voltaj altında ve  $\beta_1=0.04$ ,  $\beta_2=0.06$ ,  $\beta_3=0.08$  ve  $\beta_4=0.10$  K s<sup>-1</sup> olmak üzere farklı ısıtma hızlarında elde edilmiştir. Planar yapıya sahip numunenin aksine, sandviç yapıdaki ZnS için ısı yolla uyarılmış akımda belirgin bir artış gözlenmektedir. Sandviç numunenin iletkenliğinde kısa süreli bu artış TSC eğrisinde yaklaşık 200 K sıcaklıkta bir pik olarak görülmektedir. 200 K sıcaklık civarında belirgin olarak gözlenen akım piki ile birlikte farklı sıcaklık değerlerinde üst üste binmiş pikler de görülmektedir. Bir çok durumda ısı yolla uyarılmış bir eğride birden fazla pik gözlenmektedir. Böyle

bir ısı yolla uyarılmış eğride birbirine komşu olan piklerin ayırt edilebilmesi için Kesim 7.10.1' de ele alınan ısı temizleme işleminin uygulanması gerekir.



Şekil 7.14. ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken film için ısı yolla uyarılmış akım-sıcaklık grafiği

Isıl yolla uyarılmış akım yönteminde yapılan ölçümlerde ısıtma hızının artırılması ile maksimum pik sıcaklığı  $T_m$  yüksek sıcaklığa doğru kayar. Şekil 7.14' te görüldüğü gibi ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken film için ısıtma hızının artırılması ile pik maksimumu  $T_m$  yüksek sıcaklığa doğru kaymıştır.

## 7.12. ZnS Filmlerinde Isıl Yolla Uyarılmış Eğrilerin Analizi

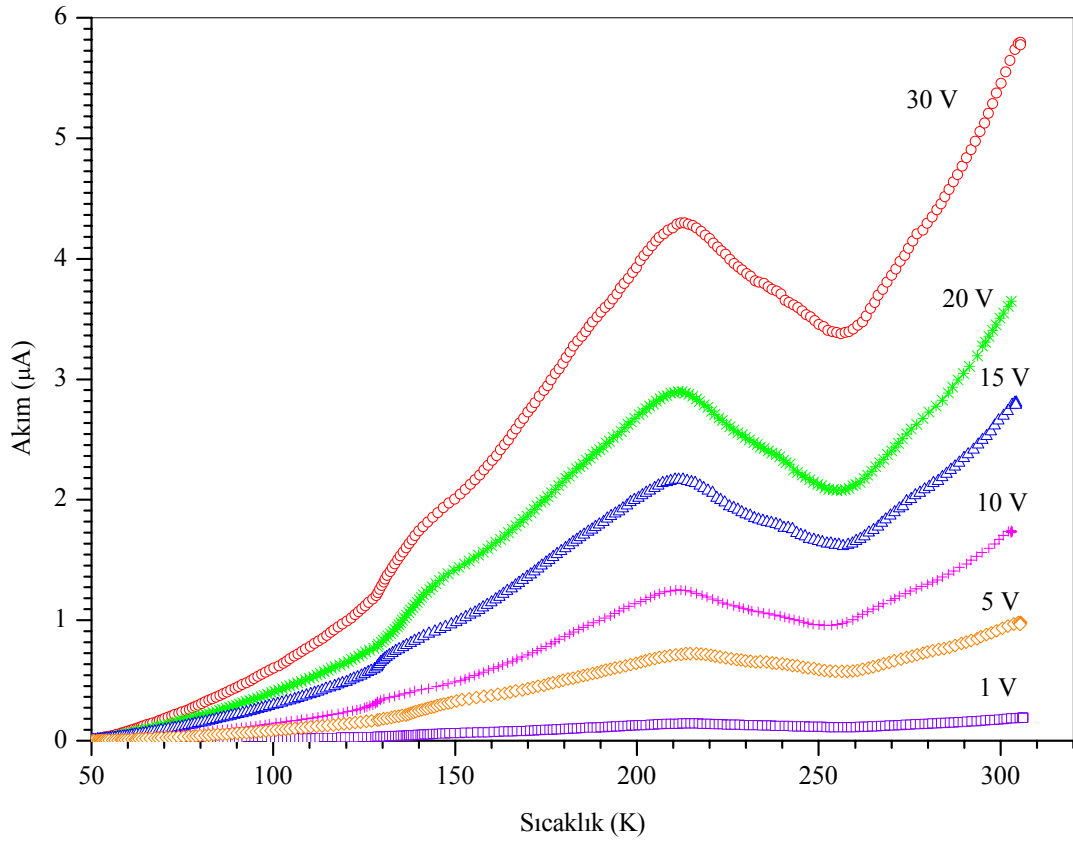
First veya second order kinetiğe sahip TSC eğrilerinin tuzak parametrelerini belirlemek için Kesim 7.10' da incelenen yöntemler kullanılabilir.

Bu yöntemlerin büyük bir bölümünde ısı yolla uyarılmış eğride gözlenen piklerin düşük ve yüksek yarı şiddet sıcaklığı değerleri veya pik maksimum sıcaklığı kullanılmaktadır. Bununla birlikte bazı yöntemler birden fazla pikin gözleendiği kompleks bir TSC eğrisi için uygulanabilirliği sınırlandırılmıştır. En güvenilir tuzak parametreleri değerleri elde edilen eğrinin en fazla noktası kullanılarak belirlenebilir. TSC eğrisinin değerlendirilmesinde en fazla deneysel verilerin kullanıldığı yöntemlerden birisi eğri uyumu yöntemidir. Ayrıca bu yöntem tek bir pikin gözleendiği eğrilere uygulandığı gibi birden fazla pikin gözleendiği kompleks TSC eğrilere de uygulanabilmektedir. Böylece her bir pik için hesaplanan aktivasyon enerji değerleri kullanılarak piklerin teorik eğrisi belirlenebilmektedir.

Bu çalışmada ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken film için 40-310 K sıcaklık aralığında  $0.06 \text{ K s}^{-1}$  ısıtma hızı için ölçülen kompleks bir ısı yolla uyarılmış akım-sıcaklık değişiminden numuneye ait tuzak parametrelerini belirlemede eğri uyumu tekniği kullanılmıştır. Bu yöntem TSC eğrisini matematiksel olarak tanımlayan parametreler kullanılarak hesaplanan teorik eğri ile deneysel eğrinin karşılaştırılması temeline dayanır. Deneysel eğri ve hesaplanan teorik eğri arasında en iyi uyumun elde edilebilmesi için TSC olayını ifade eden eşitlikte tanımlanan parametreler uyumun her aşamasında kontrol edilerek değiştirilebilir.

Isı yolla uyarılmış eğride numunenin tuzak parametrelerini belirlemede eğri uyumu yöntemini uygulamadan önce tek bir tuzak durumu, iletim bandı ve tek bir çeşit merkez arasında yüklü taşıyıcıların “trafiğini” tanımlamak gerekmektedir. TSC eğrisini değerlendirmede doğru yöntem tuzaklanma ve birleşme merkezleri için sırasıyla capture cross section ifadeleri  $S_T$  ve  $S_R$ ’nin büyüklüklerine bağlı olan birleşme olayının doğası ile ilişkilidir. Genellikle üç limit durumu göz önüne alınır: (i)  $S_T \ll S_R$ ; (ii)  $S_T = S_R$ ; (iii)  $S_T \gg S_R$  (Nicholas ve Woods 1964). (i) durumu serbest bırakılan elektronun hızlı bir şekilde merkezdeki hol ile birleşmesi olayını kapsayan ihmal edilebilir yeniden tuzaklanma durumunu ifade eder (first order kinetik). (ii) ve (iii) durumları second order kinetik için iki varsayım durumunu tanımlar. Bu iki varsayımda ısı olarak uyarılmış elektronlar ya yeniden tuzaklanma ve birleşme için eşit olasılıklara sahiptirler ya da merkezde birleşmeden önce bir çok kez yeniden tuzaklanırlar

(yeniden tuzaklanmanın baskın olduğu durum). Second order kinetiğe sahip eğrinin hemen hemen simetrik olmasına karşın first order eğri asimetric bir şekle sahiptir. Her iki kinetiğin sonuç eğrilerinin şekil olarak farklı olmasına ek olarak second order eğriyi first order eğriden ayırt eden bir diğer özelliği, sabit düşük bir sıcaklıkta tuzaklardaki elektronların başlangıç konsantrasyonunun ( $n_0$ ) artması ile pik maksimum sıcaklığında ( $T_m$ ) bir azalmanın gözlenmesidir. Diğer bir ifadeyle first order durumda pik sıcaklığı  $T_m$  tuzaklanmış taşıyıcıların başlangıç konsantrasyonundan ve böylece uyarma dozundan (excitation dose) bağımsızdır (Kristianpoller ve ark. 1974; Chen ve ark. 1983).



**Şekil 7.15.** ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken film için farklı voltaj değerleri için ısı yolla uyarılmış akım-sıcaklık eğrileri

Bu çalışmada ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken film için tuzaklardaki elektronların farklı başlangıç konsantrasyonları (tuzakların doluluk miktarı) için ısı yolla uyarılmış akım-sıcaklık eğrileri Şekil 7.15' te

gösterilmektedir. Bu ölçümlerde elde edilen veriler  $0.06 \text{ K s}^{-1}$  ısıtma hızında uygulanan farklı voltaj değerleri için gerçekleştirilmiştir. First order kinetik uyarılma dozu ile lineer olarak artan ısıll yolla uyarılmış bir eğri ile karakterize edilir. Dosimetry uygulamaları için en iyi ölçüm ısıll yolla uyarılmış eğrinin tamamı altında kalan alandır. Eğri altında kalan alan tuzaklanmış taşıyıcıların başlangıç konsantrasyonu  $n_0$  ile orantılıdır. Şekil 7.15' te görüldüğü gibi uygulanan farklı voltaj değerleri için eğri altında kalan alan artması nedeniyle taşıyıcıların başlangıç konsantrasyonu  $n_0$ ' in artmasına rağmen, pik maksimum sıcaklığı  $T_m$ ' de bir değişme olmamıştır. Bu nedenle yapılan çalışmada ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmde varolan tuzaklar için yeniden tuzaklanmanın baskın olmadığı, diğer bir ifade ile first order kinetiğe sahip mekanizmanın etkin olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak polikristal yapıdaki ZnS filmlerde tuzak parametrelerini belirlemek için first order kinetik için eğri uyumu tekniği uygulanmıştır.

Eğri uyumu yönteminde deneysel eğriden tuzak parametrelerini belirlemede birleşme kinetiklerine bağlı olarak farklı eşitliklerden yararlanılır. First order kinetik için ısıll yolla uyarılmış akım, eşitlik (7.34) ile tanımlanır (Mohan ve Chen 1970; Cowell ve Woods, 1967).

$$\sigma(T) = A \exp \left\{ -\frac{E}{kT} - \frac{\nu}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left( \frac{-E}{kT'} \right) dT' \right\} \quad (7.34)$$

Burada  $A$  bir sabit,  $E$  aktivasyon enerjisi,  $k$  Boltzmann sabiti,  $T$  mutlak sıcaklık,  $T_0$  ilk sıcaklık,  $\nu$  tuzaktan bir elektronun kurtulması için frekans (pre-exponential) faktörü ve  $\beta$  lineer ısıtma hızıdır.

Frekans faktörü  $\nu$  önceki kesimlerde de belirtildiği gibi  $\nu = N_c S v_{th}$  çarpımı olarak tanımlanır. Bu ifadede  $S$  tuzak için capture cross section,  $N_c = 2(2\pi m_e^* kT/h^2)^{3/2}$  olmak üzere iletim bandındaki etkin durum yoğunluğu ve  $v_{th}$  serbest bir elektronun ısıll hızı olarak tanımlanır. Frekans faktörü  $\nu$   $-2 \leq a \leq 2$  olmak üzere sıcaklığa  $T^a$  şeklinde bağlı olabilir. Bu sıcaklık ilişkisi

$N_c$  ve ısı hızın sıcaklığa bağıllığı ile ilgilidir. Bununla birlikte eşitlik (7.34)' te yer alan  $\exp(-E/kT)$  ifadesi ile karşılaştırıldığında, frekans faktörünün sıcaklığa bağıllığı oldukça zayıftır. Bu nedenle ilk yaklaşım olarak bu durum ihmal edilebilir (Chen ve Kirsh 1981).

Kesim 7.10.2' de verilen yaklaşımlar kullanılarak elde edilen eşitlik (7.36) ifadesi eğri uyumu yönteminde first order kinetik denklemi olarak kullanılmıştır. Sandviç yapıda üretilen katkısız ZnS yarıiletken filmin TSC eğrisinde üst üste binmiş birden fazla pik olduğu gözlenmiştir. Eğride gözlenen bütün pikleri analiz etmek için TSC spektrumunun bütün özelliklerini içeren uyum (fit) fonksiyonu

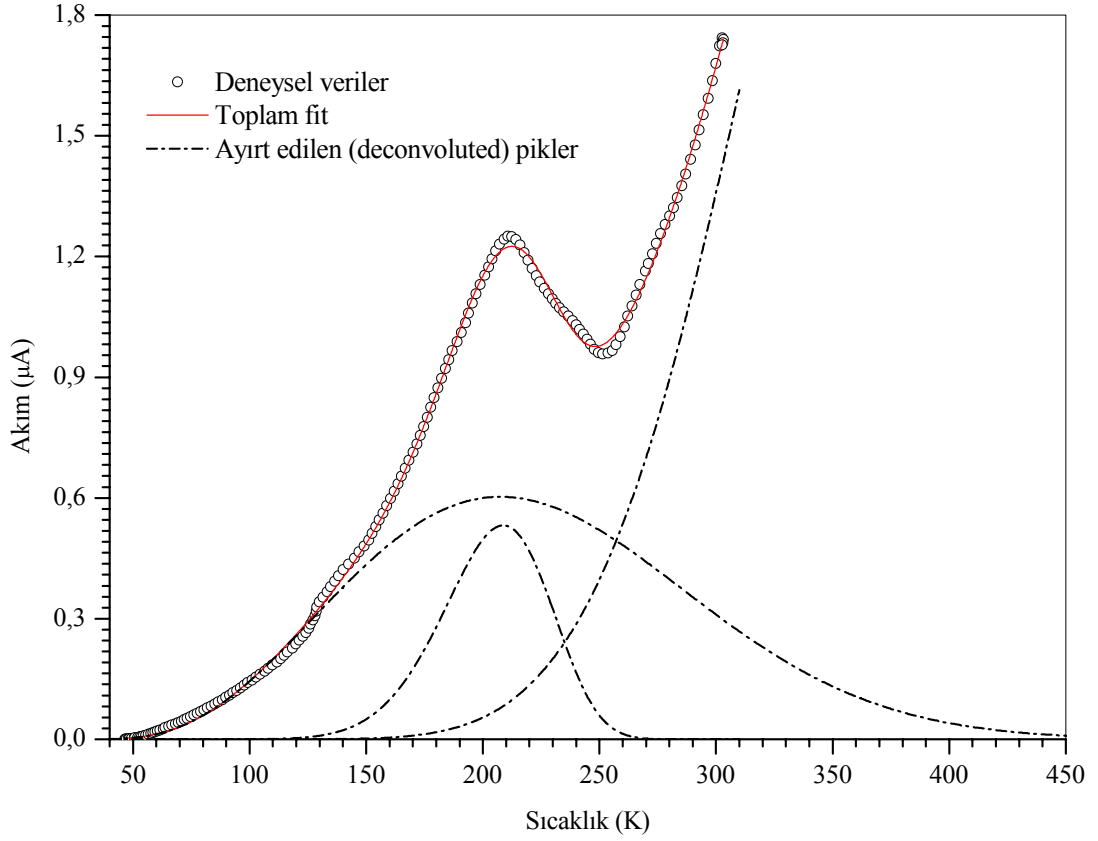
$$\sigma(T) = \sum_{i=1}^m \sigma_i(T) \quad (7.54)$$

ifadesi ile tanımlanır (Pintilie ve ark.1999; Yüksek ve ark. 2003; Mogaddam ve ark. 2006). Bu eşitlikte  $\sigma_i(T)$ , eşitlik (7.36)' dan hesaplanan her bir pikin akıma katkısını ve m hesaplamada yer alan tuzakların sayısını tanımlar.

Sandviç yapıda üretilen katkısız ZnS filminin üst üste binmiş kompleks TSC eğrisi ile teorik eğri arasında en iyi uyum üç first order pik için elde edilmiştir. Eğri uyumu yönteminde OriginPro 7.5 bilgisayar programı kullanılmıştır. Bu programda Marquardt–Levenberg algorithm yardımıyla deneysel veriler ve uyum fonksiyonu arasındaki fark mümkün olduğu kadar azaltılmıştır. ZnS yarıiletken filminin TSC spektrumunda 207, 209 ve 371 K sıcaklıklarda maksimumlara sahip üç first order pik belirlenmiştir. Eğri uyumu yöntemi ile belirlenen üç pik için aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 0.031, 0.144 ve 0.173 eV olarak bulunmuştur. Sandviç yapıda üretilen ZnS filminin kompleks TSC eğrisinde gözlenen her bir pik için hesaplanan teorik eğriler ve bu piklerin toplam fit eğrisi deneysel eğri ile birlikte Şekil 7.16' da gösterilmektedir.

Deneysel eğri ile teorik eğri arasındaki uyum elde edildikten ve her bir pik için pik maksimum ve aktivasyon enerji değerleri belirlendikten sonra  $B$  sabiti ve frekans faktörü  $\nu$  eşitlik (7.38) kullanılarak hesaplanmıştır. Frekans

faktörünün belirlenmesi ile eşitlik (7.5) kullanılarak her bir tuzak seviyesi için capture cross section değerleri hesaplanabilir.



**Şekil 7.16.** Eğri uyumu yöntemi ile ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmin TSC eğrisinde ayırt edilen (deconvoluted) üç first order pik

Bununla birlikte eşitlik (7.5)' te iletim bandındaki etkin durum yoğunluğunun ( $N_c$ ) hesaplanması için ZnS yarıiletken materyalde elektronun etkin kütlelerinin bilinmesi gerekmektedir. Literatürde (Nag 1980; Rodrigues 2006) wurtzite kristal yapıya sahip ZnS için verilen  $0.28 m_0$  etkin kütle değeri hesaplamalarda merkezi olarak fikir edinmek amacıyla kullanılmıştır. Çizelge 7.2' de ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki numune için eğri uyumu yöntemi ile hesaplanan frekans faktörü ve capture cross section değerleri verilmiştir.

Düşük sıcaklıkta foto-uyarmadan (photoexcitation) sonra tuzakların yoğunluğu  $N_t$  ısıll yolla uyarılmış eğrinin altında kalan alandan hesaplanabilir (Bube 1992):

$$N_t = \frac{1}{eG^*V} \int J_{TSC} dt \quad (7.55)$$

Bu ifadede  $e$  elektronun yükü,  $V$  numunenin hacmi,  $G^*$  fotoiletkenlik kazanç (photoconductive gain) ve  $J_{TSC}$  ısıll yolla uyarılmış akım yoğunluğudur. Fotoiletkenlik kazanç  $G^*$ , pik maksimumu  $T_m$  sıcaklığında  $J_{TSC}$  'ye eşit bir fotoakım üreten  $\Phi$  foton akısının ölçülmesi ile belirlenebilir (Bube 1992). Fotoiletkenlik kazanç ile foton akısı arasındaki ilişki

$$G^* = \frac{J_{\max}}{e\Phi} \quad (7.56)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $J_{\max}$  maksimum pik sıcaklığındaki ısıll yolla uyarılmış akım yoğunluğu ve  $\Phi$  foton akısıdır. Böylece ısıll yolla uyarılmış bir eğride pik alanı, numunenin hacmi ve fotoiletkenlik kazanç belirlendiği zaman tuzakların yoğunluğu  $N_t$  hesaplanabilir. Çizelge 7.2' de ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki numunede gözlenen her bir pik için hesaplanan tuzak yoğunluğu değerleri verilmektedir.

**Çizelge 7.2.** ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki numune için eğri uyumu yöntemi ile hesaplanan tuzak parametreleri değerleri

$T_m$ (K)	$E$ (eV)	$\nu$ (s <sup>-1</sup> )	$S$ (cm <sup>2</sup> )	$N_t$ (cm <sup>-3</sup> )
207	0.031	$1.35 \times 10^{-3}$	$3.43 \times 10^{-29}$	$1.39 \times 10^{17}$
209	0.144	5.66	$1.43 \times 10^{-25}$	$4.48 \times 10^{16}$
371	0.173	0.15	$1.16 \times 10^{-27}$	$1.09 \times 10^{17}$



Isıl yolla uyarılmış akım eğrisi her biri farklı aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü ile karakterize edilen ve elektronik tuzak durumları olarak davranan kristal kusurlarının ve/veya katkıların varlığını açıkça göstermektedir. Aynı zamanda polikristal bir materyalin TSC spektrumunun kusurlarda, tanelerde (grain) veya tane sınırlarında (grain boundary) yapısal değişikliklerden ve sığ ya da derin tuzak seviyelerinin bulunmasına oldukça duyarlı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle tuzak durumlarının miktarı ve aktivasyon enerji değerleri kristal yapıdaki kusurlarda, tanelerde ya da tane sınırlarındaki değişimden kuvvetli bir şekilde etkilenir. Eğer yarıiletken materyal epitaxial olmayan (non-epitaxial) koşullar altında veya amorf tabanlar üzerine üretiliyorsa materyal bu durumda polikristal yapıya sahip olacaktır. Polikristal yapıdaki bir materyalde iki kristal tanesi arasındaki sınır tuzak seviyesi gibi iletim mekanizmasına etkiye bulunabilir. Aynı zamanda özellikle n-tipi yarıiletken filmler oksijen adsorpsiyonu etkilerine karşı oldukça hassastır. Fiziksel olarak adsorbe edilen oksijen materyalden bir elektron alarak, kimyasal olarak adsorbe olmuş yüzey durumları oluşturur ve ardında materyal yüzeyine yakın yerde kıtlık bölgesi (depletion region) meydana getirir (Bube 1992).

Oksijen, yüksek sıcaklıklarda numune üretilmesi sürecinde kristal yapı içine oldukça kolay difüz edebilmesi nedeniyle spray pyrolysis yönteminde önemli bir rol oynar. Film yüzeyinde ve tane sınırlarında adsorbe edilen oksijen tuzak merkezleri olarak davranır ve ısıl yolla uyarılmış yöntemde aktif tuzak olabilir (Yazici ve ark. 2003; Öztaş ve Yazici 2004). Spray pyrolysis yöntemi ile üretilen katkılanmamış ZnS yarıiletken filmde gözlenen sığ tuzakların (shallow trap) kaynağının film yüzeyinde veya yapı içindeki tane sınırlarında adsorbe olan oksijen olduğu düşünülmektedir. 0.031 eV aktivasyon enerji değerine sahip tuzak seviyesinin film yüzeyinde ve 0.144 ile 0.173 eV enerji değerlerine sahip diğer iki tuzak seviyesinin ise numunenin üretimi sürecinde yapıdaki tane sınırlarında adsorplanmış oksijen nedeniyle gözlemlendiği düşünülmektedir (Turan ve ark. 2007a).

## 8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada uygulaması kolay ve ekonomik bir yöntem olan spray pyrolysis yöntemini kullanarak II-VI ikili yarıiletken bileşiklerinden olan ZnS yarıiletken filmleri elde edilmiştir. Spray pyrolysis yöntemi ile Au-ZnS-Au düzlemsel (planar) yapıda oluşturulan filmler amorf cam tabanlar üzerine üretilmiştir. Bununla birlikte, ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki filmlerin üretilmesinde amorf cam tabanlar yerine çinko oksit (ZnO) kaplı tabanlar kullanılmıştır. ZnS filmi 490°C ve ZnO filmi 350°C taban sıcaklıklarında elde edilmiştir.

Bu çalışma ile ilk olarak spray pyrolysis tekniği kullanılarak sandviç yapıda ZnS filmleri elde edilmiştir. Daha önceki sandviç yapı oluşturma çalışmalarında, amorf cam tabanlar üzerine buharlaştırılan altın elektrot üzerine ZnS üretilmesi denenmiştir. Numunenin yüksek taban sıcaklıklarında spray pyrolysis ile üretimi sürecinde, alt elektrot materyalinde çatlaklar ve kavlamalar oluştuğu gözlenmiştir. Bu durumun, altın elektrot ve cam tabanlar arasındaki farklı ısıl genleşme katsayıları nedeniyle oluşabileceği gibi yüksek sıcaklıkta püskürtülen çözeltinin tabana tanecik şeklinde çarparak, elektrodun tabandan koparılmasına ve parçalanmasına da neden olacağı düşünülmektedir (Turan ve ark. 2007b). Bu sorunu gidermek amacıyla, sandviç yapı oluşturmada amorf cam tabanlar yerine ZnO kaplı cam tabanlar kullanılmıştır. Sandviç yapıya sahip ZnS filmleri dört-aşamalı bir işlem yardımıyla hazırlanmıştır.

Üretilen ZnS yarıiletken filmin x-ışını kırınım deseni yardımıyla kristal yapı incelemesinde, yedi belirgin pik gözlenmiştir. Gözlenen piklerin, wurtzite ZnS kristal yapısına ait ve (100), (002), (101), (102), (110), (103), ve (112) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir.

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde en çok kullanılan yöntem olan absorpsiyon yöntemi yardımıyla, materyalin oda sıcaklığındaki optik absorpsiyon spektrumundan yasak enerji aralığı değeri 3.62 eV olarak bulunmuştur.

ZnS yarıiletken filminin elektriksel özellikleri Au-ZnS-Au düzlemsel ve ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapılarda hem akım-voltaj karakteristikleri hem de ısı

yolla uyarılmış akım (thermally stimulated current, TSC) ölçümleri yardımıyla incelenmiştir. Au-ZnS-Au planar ve ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken filmin oda sıcaklığı akım-voltaj karakteristikleri artan voltaj değerlerine göre incelendiğinde akımın voltajla Ohm Yasasına uygun olarak değiştiği ve omik iletimin etkin olduğu görülmektedir.

ZnO/Au/ZnS/Au sandviç formda elde edilen numuneler için dc iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı 100-300 K sıcaklık aralığında akım-voltaj değişimlerinden yararlanılarak incelenmiştir. ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki numuneye ait akım-sıcaklık değişimlerinden 1 V sabit voltaj değeri için hesaplanan aktivasyon enerji değeri 0.089 eV olarak hesaplanmıştır. Belirlenen bu aktivasyon enerji değerinin, iletim bandının 0.089 eV altında bulunabilecek donör tipi merkezlerin yanında belki de etkin bir şekilde kontak materyal ile ZnS bulk materyali arasındaki ara yüzeyden kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde oda sıcaklığının altında (70-300 K) ZnS' e klor katılmasıyla elde edilen thermoluminescence çalışmalarında (Igarashi ve ark. 2002), klorün donör tipi tuzak enerji seviyesinin 0.087 eV olarak ölçüldüğü ifade edilmiştir. Yaptığımız çalışmada ZnS' in oluşumu için Zn kaynağı olarak ZnCl<sub>2</sub> kullanılmıştır. Yapı analizi için elde edilen x-ışını spektrumunda herhangi bir klor bileşiği piklerine rastlanmamakla birlikte ZnS içerisinde klorün bulunma ihtimali yüksektir. Klorün ZnS' deki sülfür ile yerdeğiştirmesi durumunda donör gibi davrandığı bilinmektedir. Akımın sıcaklığa bağlı elektriksel ölçümlerinden elde edilen aktivasyon enerjisinin de 0.089 eV mertebesinde olması elektron kaynağının yapıda yer alan klor iyonları olduğu düşünülmektedir. Bir diğer ifade ile Cl<sup>-</sup> donör gibi davranış sergilemektedir.

Au-ZnS-Au planar ve ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapılarında elde edilen numunelerin düşük sıcaklıklarda ısı yolla uyarılmış akım ölçümleri incelenmiştir. Au-ZnS-Au planar yapıdaki numunenin ısı yolla uyarılmış akım-sıcaklık değişim eğrisinde 180 K sıcaklık değerine kadar ısı yolla uyarılmış akımda bir değişim gözlenmemiştir. Bu sıcaklıktan itibaren 290 K sıcaklık değerine kadar akımda çok az bir artış gözlenmektedir. Planar yapıdaki numunede 180-290 K sıcaklık aralığında gözlenen akımdaki artış ısı yolla uyarılmış olayda önemli bir artış veya bir pik olarak değerlendirilmemektedir. Numunede varolan tuzakların etkisinin

tam olarak gözlenebilmesi için TSC eğrisinde belirgin bir akım pikinin gözlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle planar yapıdaki numunenin TSC eğrisinde ısı yolla uyarılmış akımda gözlenen çok az bir artış için aktivasyon enerji değeri belirlenmesi oldukça güçtür. Bu durumda Au-ZnS-Au yapıdaki filmlerde numunenin bulk özelliği tam olarak belirlenememiştir.

Planar yapıya sahip numunenin aksine, sandviç yapıdaki ZnS için ısı yolla uyarılmış akımda belirgin bir artış gözlenmektedir. Sandviç numunenin iletkenliğinde kısa süreli bu artış TSC eğrisinde yaklaşık 200 K sıcaklıkta bir pik olarak görülmektedir. 200 K sıcaklık civarında belirgin olarak gözlenen akım piki ile birlikte farklı sıcaklık değerlerinde üst üste binmiş pikler de görülmektedir.

ZnO/Au/ZnS/Au sandviç yapıdaki yarıiletken film için tuzaklardaki elektronların farklı başlangıç konsantrasyonları (tuzakların doluluk miktarı) için ısı yolla uyarılmış akım-sıcaklık eğrilerinin incelenmesiyle yarıiletken filmde varolan tuzaklar için yeniden tuzaklanmanın baskın olmadığı belirlenmiştir. Bu, bir diğer şekilde first order kinetik olarak bilinmektedir. Sandviç yapıdaki numunenin 40-310 K sıcaklık aralığında  $0.06 \text{ Ks}^{-1}$  ısıtma hızı için ölçülen kompleks bir ısı yolla uyarılmış akım-sıcaklık değişiminden numuneye ait tuzak parametrelerini belirlemede first order kinetik için eğri uyumu tekniği kullanılmıştır. Bu yöntem TSC eğrisini matematiksel olarak tanımlayan parametreler kullanılarak hesaplanan teorik eğri ile deneysel eğrinin karşılaştırılması temeline dayanır.

ZnS filmin üst üste binmiş kompleks TSC eğrisi ile teorik eğri arasında en iyi uyum üç first order pik için elde edilmiştir. Eğri uyumu yönteminde OriginPro 7.5 bilgisayar programı kullanılmıştır. ZnS yarıiletken filmin TSC spektrumunda 207, 209 ve 371 K sıcaklıklarda maksimumlara sahip üç first order pik belirlenmiştir. Eğri uyumu yöntemi ile belirlenen üç pik için aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 0.031, 0.144 ve 0.173 eV olarak bulunmuştur.

Deneysel eğri ile teorik eğri arasındaki uyum elde edildikten ve her bir pik için pik maksimum ve aktivasyon enerji değerleri belirlendikten sonra her bir tuzak seviyesi için frekans faktörü, capture cross section ve tuzak yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır.

Isıl yolla uyarılmış akım eğrisi her biri farklı aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü ile karakterize edilen ve elektronik tuzak durumları olarak davranan kristal kusurlarının ve/veya katkıların varlığını açıkça göstermektedir. Tuzak durumlarının miktarı ve aktivasyon enerji değerleri kristal yapıdaki kusurlarda, tanelerde ya da tane sınırlarındaki değişimden kuvvetli bir şekilde etkilenir. Polikristal yapıdaki bir materyalde iki kristal tanesi arasındaki sınır tuzak seviyesi gibi iletim mekanizmasına etkide bulunabilir. Aynı zamanda özellikle n-tipi yarıiletken filmler oksijen adsorpsiyonu etkilerine karşı oldukça hassastır. Fiziksel olarak adsorbe edilen oksijen materyalden bir elektron alarak, kimyasal olarak adsorbe olmuş yüzey durumları oluşturur ve ardında materyal yüzeyine yakın yerde kıtlık bölgesi (depletion region) meydana getirir (Bube 1992). Ayrıca; oksijen yüksek sıcaklıklarda numune üretilmesi sürecinde kristal yapı içine oldukça kolay difüz edebilmesi nedeniyle spray pyrolysis yönteminde önemli bir rol oynar.

ZnS geniş yasak enerji aralığına sahip olması nedeniyle optoelektronik uygulamalarda ilgi çekici bir materyaldir. Bu nedenle, ZnS yarıiletken filmlerinin thermoluminescence (TL), electroluminescence (EL) ve photoluminescence (PL) özellikleri literatürde kapsamlı olarak incelenmiştir. Özellikle son yıllarda, oda sıcaklığının üzerindeki yüksek sıcaklıklarda (300-500 K) thermoluminescence özellikleri ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır (Kang ve ark. 1997; Yazici ve ark. 2002; Yazici ve ark. 2003; Öztaş ve Yazici 2004). Yapılan bu çalışmalarda polikristal ZnS için yüksek sıcaklık bölgesinde 0.9-1.2 eV arasında tuzak enerji seviyeleri belirlenmiştir. Bununla birlikte, oda sıcaklığının altında (120-280 K) bir başka thermoluminescence çalışmasında (Liêm ve Sviszt 1974), homojen Zn-S-Ga yapıdan büyütülen ZnS tek kristalinin TL eğrisinde 173 K' de 0.25 eV ve 200 K' de 0.28 eV olmak üzere iki tuzak enerji seviyesi tespit edilmiştir. Bu çalışmada, oda sıcaklığının altında belirlenen 0.25 ve 0.28 eV' luk enerji değerleri,  $V_S$  sülfür boşlukları,  $V_{Zn}$  çinko boşlukları olmak üzere  $V_SX$  ve  $V_{Zn}Y$  karmaşık kusur (complex defect) modeline dayandırılmaktadır.

Yaptığımız TSC çalışması sonucunda tuzak enerji seviyeleri 0.031, 0.144 ve 0.173 eV değerlerinde bulunmuştur. Literatürde bulunan sonuçlarla bu değerler kıyaslandığında:

- (i) 0.031 eV' luk tuzak enerji değeri yüzeyde adsorplanmış oksijene bağlanmaktadır,
- (ii) 0.144 ve 0.173 eV' luk tuzak enerji değerlerinin ise püskürtme sürecinde materyaldeki tane sınırlarında yerleşmiş oksijene dayandığı düşünülmektedir (Turan ve ark. 2007a).

Ancak, yukarıda bahsedildiği gibi literatürde yer alan 0.25 eV ve 0.28 eV' luk enerji değerlerinin açıklanmasında söz konusu olan  $V_S$  sülfür boşluklarının ve  $V_{Zn}$  inko boşluklarının etkisi de dikkate alınabilir.

Püskürtme yöntemi kullanılarak sandviç yapıların elde edilebilmesi, planar yapıda çalışmalar yapan araştırmacılar için önemli bir alternatif olarak düşünülmektedir. Bu yöntemin de bilimsel çalışmalara önemli katkılar sağlayacağını ifade edebiliriz.

## KAYNAKLAR

- Abounadi, A., Blasio, M.D., Bouchara D., Calas J., Averous, M., Briot, O., Briot, N., Cloitre, T., Aulombard, R.L. ve Gil, B., “Reflectivity and photoluminescence measurements in ZnS epilayers grown by metal-organic chemical-vapor deposition,” *Phys. Rev. B*, **50**, 11677-11683, 1994.
- Adirovitch, E.I., “Le formule de Becquere et la loi elementaire du decline de la luminescence des phosphores cristallins,” *J. Phys. Rad.*, **17**, 705–707, 1956.
- Afifi, H.H., Mahmoud, S.A. ve Ashour, A., “Structural study of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis,” *Thin Solid Films*, **263**, 248-251 1995.
- Arabacı, E., *ZnS yarıiletken bileşiminin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2001.
- Ashour, A., Afifi, H.H. ve Mahmoud, S.A., “Effect of some spray pyrolysis parameters on electrical and optical properties of ZnS films,” *Thin Solid Films*, **248**, 253-256, 1994.
- Ashour, A., Kaid, M.A., El-Sayed, N.Z. ve Ibrahim, A.A., “Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique,” *App. Surf. Sci.*, **252**, 7844–7848, 2006.
- Aybek, Ş., *Zn(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)S yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1996.
- Bar-Lev, A., *Semiconductor and electronic devices*, Prentice-Hall, New York, A.B.D., 1993.
- Bougnot, J., Duchemin S. ve Savelli, M., “Chemical spray pyrolysis of CuInSe<sub>2</sub> thin films,” *Sol. Cells*, **16**, 221-236, 1986.
- Bräunlich, P., “Comment on the initial-rise method for determining trap depths,” *J. Appl. Phys.*, **38**, 2516-2519, 1967.
- Briot, O., Briot, N., Abounadi, A., Gil, B., Cloitre, T. ve Aulombard, R.L., “Reflectivity analysis of ZnS layers grown on GaAs and Si substrates by

- metal organic vapour-phase epitaxy,” *Semicond. Sci. Technol.*, **9**, 207-209, 1994.
- Bube, R.H., *Photoelectronic Properties of Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, İngiltere, 1992.
- Campbell, S.A., *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, Oxford University Press, New York, A.B.D., 2001.
- Chamberlin, R.R. ve Skarman, J.S., “Chemical spray deposition process for inorganic films,” *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 86-89, 1966.
- Chen, R., “On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves,” *J. Appl. Phys.*, **40**, 570-585, 1969a.
- Chen, R., “Glow curves with general order kinetics,” *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1254-1257, 1969b.
- Chen, R., “Thermally stimulated current curves with non-constant recombination lifetime,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2**, 371-375, 1969c.
- Chen, R., “On the kinetics of thermally stimulated conductivity,” *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 125-127, 1970.
- Chen, R. ve Winer, S.A.A., “Effects of various heating rates on glow curves,” *J. Appl. Phys.*, **41**, 5227-5232, 1970.
- Chen, R. ve Kirsh, Y., *Analysis of Thermally Stimulated Processes* Pergamon Pres, Oxford, İngiltere, 1981.
- Chen, R., Huntley, D.J., ve Berger, G.W., “Analysis of TL data dominated by second order kinetics,” *Phys. Stat. Sol. (a)*, **79**, 251-261, 1983.
- Chen, R. ve McKeever, S.W.S., *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, World Scientific Publications, London, İngiltere, 1997.
- Chen, R., “Evaluation of parameters from thermal desorption spectra - methods borrowed from the analysis of thermoluminescence,” *Surf. Sci.*, **400**, 258-265, 1998.
- Cheng, J., Fan, D., Wang, H., Liu, B., Zhang, Y. ve Yan, H., “Chemical bath deposition of crystalline ZnS thin films,” *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, 676-679, 2003.
- Cowell, T.A.T. ve Woods, J., “The evaluation of thermally stimulated current curves,” *Brit. J. Appl. Phys.*, **18**, 1045-1051, 1967.



- Cullity, B.D. ve Stock, S.R., *Elements of X-ray diffraction*, Pearson Prentice Hall, New Jersey, A.B.D., 2001.
- Dussel, G.A. ve Bube, R.H., "Theory of TSC in a previously photoexcited crystal," *Phys. Rev.*, **155**, 764-779, 1967.
- Elidrissi, B., Addou, M., Regragui, M., Bougrine, A., Kachouane, A. ve Bernède, J.C., "Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis," *Mater. Chem. Phys.*, **68**, 175-179, 2001.
- Furetta, C., *Handbook of thermoluminescence*, World Scientific Publications, River Edge, Singapur, 2003.
- Garcia, M., Alonso, J.C., Falcony, C. ve Ortiz, A. "Alternating current electroluminescent devices prepared using low-temperature remote plasma-enhanced chemical vapour deposition SiO<sub>2</sub>, and ZnS:Mn deposited by spray pyrolysis," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28**, 223-225, 1995.
- Garlick, G.F.J., ve Gibson, A.F., "The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors," *Proc. Phys. Soc.*, **60**, 574-590, 1948.
- Grossweiner, L.I., "A note on the analysis of first-order glow curves," *J. Appl. Phys.*, **24**, 1306-1307, 1953.
- Haering, R.R. ve Adams, E.N., "Theory and application of TSC in photoconductors," *Phys. Rev.*, **117**, 451-454, 1960.
- Halperin, A. ve Braner, A.A., "Evaluation of thermal activation energies from glow curves," *Phys. Rev.*, **117**, 408-415, 1960.
- Hammond, C., *The basic of crystallography and diffraction*, International Union of Crystallography, New York, A.B.D., 2001.
- Hoogenstraaten, W., "Electron traps in ZnS phosphors," *Philips Res. Rep.*, **13**, 515-562, 1958.
- Hummel, R. E., *Electronic Properties of Materials*, Springer-Verlag, New York, A.B.D., 2001.
- Igarashi, T., Kusunoki, T., Ohno, K., Isobe, T. Ve Sena, M., "A thermoluminescence study on the state of Cl in ZnS:Ag by electron beam," *Mater. Res. Bull.*, **37**, 533-539, 2002.

- Jenniches, H. J., "Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy," *Basic Semiconductor Physics* (Ed: Hüfner, S.), Springer Berlin Heidelberg, New York, A.B.D., 172-198, 2001.
- Kabak, M., *X-ışınları kristalografisi*, Bıçaklar Kitabevi, Ankara, Türkiye, 2004.
- Kaid, M.A. ve Ashour, A., "Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique," *App. Surf. Sci.*, **253**, 3029–3033, 2007.
- Kang, J.S., Park, S.H., Lee, S.G. ve Sohn, S.H., "Electrooptical properties of II-VI semiconducting thin-films doped with isoelectronic impurities," *J. Korean Phys. Soc.*, **30**, 600-607, 1997.
- Keating, P. N., "Thermally stimulated emission and conductivity peaks in the case of temperature dependent trapping cross sections," *Proc. Phys. Soc.*, **78**, 1408-1415, 1961.
- Kelly, P. ve Bräunlich, P., "I. Phenomenological theory of thermoluminescence," *Phys. Rev. B*, **1**, 1587-1595, 1970.
- Kristianpoller, N., Chen, R. ve Israeli, M., "Dose dependence of thermoluminescence peaks," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **7**, 1063-1072, 1974.
- Köse, S., *Spray pyrolysis metodu ile elde edilen  $Cd_{1-x}Zn_xS$  filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1993.
- Kul, M.,  *$Cd(In_2S_3)S$  yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1996.
- Ladd, M.F.C. ve Palmer, R.A., *Structure determination by X-ray crystallography*, Plenum Press, New York, A.B.D., 1978.
- Liêm, P. ve Sviszt, P., "Study of trapping states in ZnS single crystals grown from gallium melt," *J. Lumin.*, **9**, 32-39, 1974.
- Lushchik, C.B., "The investigation of trapping centers in crystals by the method of thermal bleaching," *Sov. Phys. JETF*, **3**, 390–399, 1956.
- Madelung, O., *Semiconductors-Basic Data*, Springer-Verlag, Berlin, Almanya, 1996.

- Maruyama, T. ve Kawaguchi, T., "ZnS thin films prepared by thermal decomposition of a coordination compound," *Thin Solid Films*, **188**, 323-327, 1990.
- Maudes, J.S. ve Rodrigues, T., "Sprayed SnO<sub>2</sub> films: Growth mechanism and film structure characterization," *Thin Solid Films*, **69**, 183-190, 1980.
- McKelvey, J.P., *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper&Row, London, İngiltere, 1966.
- McKeever, S.W.S., *Thermoluminescence of solids*, Cambridge University Press, Cambridge, İngiltere, 1985.
- McLaughlin, M., Sakeek, H.F., Maguire, P., Graham, W.G., Molloy, J., Morrow, T., Lavery, S. ve Anderson, J., "Properties of ZnS thin films prepared by 248-nm pulsed laser deposition," *J Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1865-1867, 1993.
- Micocci, G. ve Tepore A., "Determination of electron traps in tin disulphide crystals by thermally stimulated current measurements," *J. Appl., Phys.* **80**, 894-897, 1996.
- Milnes, A.G., *Deep Impurities in Semiconductors*, John Wiley, New York, A.B.D., 1973.
- Mogaddam, N.A.P., Yuksek, N.S., Gasanly, N.M. ve Ozkan, H., "Determination of trapping center parameters of Tl<sub>2</sub>InGaS<sub>4</sub>-layered crystals by thermally stimulated current measurements," *J. All. Comp.*, **471**, 23-8, 2006.
- Mohan, N.S. ve Chen, R., "Numerical curve fitting for calculating glow parameters," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **3**, 243-247, 1970.
- Mooney, J.B. ve Radding, S.B., "Spray pyrolysis processing," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **12**, 81-101, 1982.
- Mott, N.F. ve Gurney, R.W., *Electronic processes in ionic crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, İngiltere, 1948.
- Mott, N.F. ve Davis, E.A., *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London, İngiltere, 1971.
- Nag, B.R., *Electron transport in compound semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Almanya, 1980.

- Nicholas, K.H. ve Woods, J., "The evaluation of electron trapping parameters from conductivity glow curves in cadmium sulphide," *Brit. J. Appl. Phys.*, **15**, 783-795, 1964.
- Osada, K., "Thermoluminescence of zinc sulfide phosphors," *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 145-149, 1960.
- Öztaş, M. ve Yazıcı, A.N., "The effect of pre-irradiation heat treatment on TL glow curves of ZnS thin film deposited by spray pyrolysis method," *J. Lumin.*, **110**, 31-37, 2004.
- Pamplin, B.R., "Spray pyrolysis of ternary and quaternary solar cell materials," *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **1**, 395-403, 1979.
- Pankove, J. I., *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, New York, A.B.D., 1975.
- Peker, D., *CuAl<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1999.
- Pintilie, L., Pintilie, I., Petre, D., Botila, T. ve Alexe, M., "Trap characterization for Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin films by thermally stimulated currents," *Appl. Phys. A*, **69**, 105–109, 1999.
- Rabie, S. ve Rumin, N., "Characterization of trapping kinetics from the lifetime dependence of thermally stimulated conductivity spectra," *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 29-31, 1975.
- Randall, J.T. ve Wilkins, M.H.F., "Phosphorescence and electron traps I. The study of trap distributions," *P. Roy. Soc.Lond.A Mat.*, **184**, 366-389, 1945.
- Randall, J.T. ve Wilkins, M.H.F., "Phosphorescence and electron traps II. The interpretation of long-period of phosphorescence," *P. Roy. Soc.Lond.A Mat.*, **184**, 390-407, 1945.
- Rodrigues, C.G., "Electron mobility in n-doped zinc sulphide," *Microelectr. J.*, **37**, 657-660, 2006.
- Ruffner, J.A., Tuenge, R.T., Sun, S., Grandon, P.D. ve Hlava, P.F., "Sputter deposition of ZnS:Mn/SrS:Ce multilayered thin film white phosphor," *Thin Solid Films*, **310**, 123-131, 1997.

- Saunders, I.J., "The relationship between thermally stimulated luminescence and thermally stimulated conductivity." *Br. J. Appl. Phys.*, **18**, 1219-1220, 1967.
- Shao, L., Chang, K. ve Hwang, H., "Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications," *Appl. Surf. Sci.*, **212-213**, 305-310, 2003.
- Sharma, G., Han, S.D., Kim, J.D., Khatkar, S.P. ve Rhee, Y.W., "Electroluminescent efficiency of alternating current thick film devices using ZnS:Cu,Cl phosphor," *Mater. Sci. Eng. B*, **131**, 271–276, 2006.
- Siefert, W., "Properties of thin In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process," *Thin Solid Films*, **120**, 275-282, 1984.
- Singh, J., *Semiconductor Devices: An Introduction*, McGraw-Hill, New York, A.B.D., 1994.
- Singh, J., *Semiconductor Optoelectronics*, McGraw-Hill, New York, A.B.D., 1995.
- Smith, W.F., *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill, A.B.D., 1990.
- Solyman, L. ve Walsh, D., *Electrical properties of materials*, Oxford University Press, New York, A.B.D., 2004.
- Studenikin, S.A., Golego, N. ve Cocivera, M., "Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution," *J. Appl. Phys.*, **83**, 2104-2111, 1998.
- Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley, New York, A.B.D., 1981.
- Thornton, W.A., "dc electroluminescence in zinc sulfide films," *J Appl. Phys.*, **33**, 3045-3048, 1962.
- Turan, E., Zor, M., Aybek, A.Ş. ve Kul, M., "Thermally stimulated currents in ZnS sandwich structure deposited by spray pyrolysis," *Physica B*, **395**, 57-64, 2007a.
- Turan, E., Zor, M., Aybek, A.Ş. ve Kul, M., "Electrical properties of ZnO/Au/ZnS/Au films deposited by ultrasonic spray pyrolysis," *Thin*

- Solid Films* (In Press, Corrected Proof), doi:10.1016/j.tsf.2007.04.001, 2007b.
- Viguie, J.C. ve Spitz, J., "Chemical vapor deposition at low temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 585-588, 1975.
- Waldrip, K.E., Lewis, J.S. ve Zhai, Q., "Improved electroluminescence of ZnS:Mn thin films by codoping with potassium chloride," *J Appl. Phys.*, **89**, 1664-1670, 2001.
- Wrzesinska, A., "Impurity activated crystalline phosphors, their production and TL curves," *Acta Phys. Pol.*, **15**, 151-, 1956.
- Yang, E.S., *Microelectronic Devices*, McGraw-Hill, New York, A.B.D., 1988.
- Yano, S., Schroeder, R., Ullrich, B. ve Sakai, H., "Absorption and photocurrent properties of thin ZnS films formed by pulsed-laser deposition on quartz," *Thin Solid Films*, **423**, 273-276, 2003.
- Yazici, A.N., Öztaş, M., Bedir, M. ve Kayalı, R., "Determination of the trapping parameters of ZnS thin films developed by chemical spraying technique," *Turk. J. Phys.*, **26**, 277-282 2002.
- Yazici, A.N., Öztaş, M. ve Bedir, M., "Effect of sample producing conditions on the thermoluminescence properties of ZnS thin films developed by spray pyrolysis method," *J. Lumin.*, **104**, 115- 122, 2003.
- Yukse, N.S., Gasanly, N.M. ve Ozkan, H., "Thermally stimulated current analysis of shallow levels in TlGaS<sub>2</sub> layered single crystals," *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, 834-838, 2003.
- Zavyalova, L.V., Savin, A.K. ve Svechnikov, G.S., "ZnS:Mn electroluminescent films prepared from chelate metal-organic compounds," *Displays*, **18**, 73-78, 1997.
- Zhang, L., Szargan, R. ve Chasse, T., "Electron-diffraction and spectroscopical characterisation of ultrathin ZnS films grown by molecular beam epitaxy on GaP(001)," *Appl. Surf. Sci.*, **227**, 261-267, 2004.
- Zor, M., *Spray pyrolysis ile elde edilen AgInS<sub>2</sub> bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri*, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1982.

Zor, M., *Bileşik yarıiletkenlerin elde edilmesi ve özelliklerinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi*, Anadolu Üniversitesi ve Devlet Planlama Teşkilatı, Proje No.97 K 120390, Eskişehir, 2000.

Zor, M., *Isıl Yolla Uyarılmış Akım ve Tuzak Derinliği Ölçümü*, Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu , Proje No.O11056, Eskişehir, 2003.