PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CuGaSe₂ İNCE FİLMLERİNİN YAPISAL ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

H. Meltem CEYLAN

Anabilim Dalı : Fizik

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Koray YILMAZ

2013

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 111401015 nolu öğrencisi Hatice Meltem CEYLAN tarafından hazırlanan "**CuGaSe₂ İnce Filmlerinin Yapısal Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi**" başlıklı tez tarafımdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı :

Kalman

Jüri Üyesi : (Jüri Başkanı) Prof. Dr. Orhan KARABULUT

bulut

Doç. Dr. Koray YILMAZ

Jüri Üyesi :

Yrd. Doç. Dr. Reyhan KESKİN

Pamukkale Üniversitesi Fan Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28./98./2013 tarih ve 28./.1.2. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

i

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza

: M- 1/90

Öğrenci Adı Soyadı

: H. Meltem CEYLAN

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince benden bilgisini, desteğini ve tecrübelerini esirgemeyen, deneylerin her aşamasını yakından takip eden, her soruma sabırla ve özveriyle cevap veren danışmanım, değerli hocam Doç. Dr. Koray YILMAZ'a en içten duygularımla teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca gerek deneysel gerekse teorik olarak bilgi ve birikimlerini benden esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Orhan KARABULUT'a ve Dr. Yusuf ÖZCAN'a, deneysel çalışmalarım sırasında teknik sorunların yaşandığı anda her durumda yardımıma koşan değerli hocam Uzman Süleyman ÇELİK'e teşekkür ederim.

Lisans ve Yüksek Lisans dönemi boyunca beni yalnız bırakmayan, desteğini hiç esirgemeyen, en zor dönemlerimde bile fazlasıyla sabırlı davranan sınıf ve ev arkadaşım sevgili Emine ER'e, sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her başım sıkıştığında arayabildiğim, bana karşı fazlasıyla sabırlı olan, tezimin her anını kendi tezi gibi yakından takip eden değerli laboratuvar arkadaşım Yunus KAMAÇ'a teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen grup arkadaşlarım Duygu TAKANOĞLU'na, Fatih AŞKIN'a, İlyas ÜNAK'a ve Deniz GÖLCÜR'e teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmam sırasında bir taraftan da çalışmakta olduğum Denizli Arşimet Dershanesi kurucusu değerli hocam sayın Dilek DORUM'a ve diğer tüm mesai arkadaşlarıma, bana karşı olan anlayışlarından ve iyi niyetlerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak; bu çalışmamı, maddi manevi her durumda yanımda olan, her kararımın arkasında duran, umudumun tükendiği her anımda beni yeniden umutlandıran, bana sevgi ve huzur dolu bir yaşam sunan, hayatımın en değerli varlıkları sevgili annem Ferah CEYLAN'a ve sevgili babam Aziz CEYLAN'a ithaf ediyorum. İkisine de sonsuz teşekkürler.

Bu çalışma 2012FBE070 proje numaralı Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) tarafından desteklenmiştir.

Temmuz 2013

H. Meltem CEYLAN

İÇİNDEKİLER

3	<u>Sayfa</u>
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Önceki çalışmalar	2
2. YARIİLETKENLER	4
2.1. Yarıiletkenler ve Özellikleri	4
2.1.1. Yarıiletkenlerin bant yapıları	4
2.1.2. Yarıiletkenlerde katkılama	5
2.2. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri	7
2.2.1. Fermi Dirac dağılım fonksiyonu ve taşıyıcı konsantrasyonu	7
2.2.2. Elektriksel iletkenlik	9
2.2.3. Hall olayı	11
2.3. Yariiletkenlerin Optik Özellikleri	14
2.3.1. Yariiletkenlerde optik soğurma	15
2.3.2. Yarıiletkenlerde bant geçişleri	16
2.3.2.1. Doğrudan bant geçişi	16
2.3.2.2 Dolaylı bant geçişi	17
2.4. Yarıiletkenlerde İletim Mekanizmaları	20
2.4.1. Amorf yarıiletkenlerde iletim mekanizması	20
2.4.2. Kristal yarıiletkenlerde iletim mekanizması	21
3. DENEYSEL YÖNTEM	23
3.1 Bileşiklerin Oluşturulması	23
3.2 CuGaSe ₂ Ince Filmlerinin Elde Edilmesi	24
3.2.1 Termal buharlaştırma (thermal evaporation) yöntemi	25
3.3 Omik Metal Kontak Büyütme	27
3.4 Yüzey Yapısı ve Element Analizi	
3.4.1 Taramalı elektron mıkroskobu (SEM) analızı	
3.4.2 Enerji dağılımlı X-ışınları analizi (EDXA)	29
3.4.3 X-ışını kırınımı (XRD) analizi	
3.5 Elektriksel Iletkenlik Ölçüm Sistemi	
3.6 Fotoiletkenlik Ölçüm Sistemi	
3.7 Soğurma Olçüm Sistemi	
3.8 Hall Etkisi Olçüm Sistemi	
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	
4.1 CuGaSe ₂ Ince Filmlerinin Uretimi	
4.2 CuGaSe ₂ Ince Filmlerinin Yuzey Ozelliklerinin Incelenmesi	
4.2.1 XRD analizi	
4.3 CuGaSe ₂ Ince Filmlerinin Elektriksel Özelliklerinin Incelenmesi	41
4.3.1 Elektriksel olçum sonuçları.	
4.5.2 Hall etkisi olçum sonuçları	45 <i>ב</i> 1
4.5.5 rotolletkenlik olçum sonuçları.	
4.5.4 Opuk sogurma olçum sonuçları	
J. JUNUÇ YUKUM	
ΚΑΥΝΑΚŲΑ	58

KISALTMALAR

Cu	: Bakır
Ga	: Galyum
Se	: Selenyum
Si	: Silisyum
Ge	: Germanyum
As	: Arsenik
Т	: Mutlak sıcaklık
K	: Kelvin
⁰ C	: Santigrat
W	: Tungsten
Мо	: Molibden
HNO ₃	: Nitrik asit
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDXA	: Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı
CGS	: Oda sıcaklığında büyütülmüş CuGaSe ₂ ince filmi
CGS-100	: 100° C'ye tavlanmış CuGaSe ₂ ince filmi
CGS-200	: 200 ⁰ C'ye tavlanmış CuGaSe ₂ ince filmi

TABLO LÍSTESÍ

Tablolar

<u>Sayfa</u>

3.1: Üretilen filmlerin genel bilgileri2	7
4.1: CuGaSe ₂ bileşiğine ait EDXA analiz sonuçları40)
4.2: CGS-200 numunesine ait EDXA analiz sonuçları40)
4.3: Yarıiletken numunelere ait oda sıcaklığındaki (T=300K) özdirenç ve	
iletkenlik değerleri41	l
4.4: CGS, CGS-100 ve CGS-200 numunelerinin şekil 4.2'deki grafik sonuçlarına	
göre aktivasyon enerjileri4	3
4.5: Yarıiletken ince film numunelerin Mott parametreleri4	4
4.6: CGS, CGS-100 ve CGS-200 numunelerinin oda sıcaklığında (T=300 K) Hall	
etkisi ölçümleri4	5
4.7: CGS, CGS-100 ve CGS-200 filmlerinin belirli sıcaklık aralıklarındaki	
saçılma mekanizmaları	0
4.8: CGS, CGS-100 ve CGS-200 ince filmlerinin yasak enerji aralıkları54	4

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

<u>Sayfa</u>

2.1 : a) İletken (metal) b) Yalıtkan c) Yarıiletken malzemelerin enerji bant	
diyagramları	5
2.2: Si atomuna As katkılanması ve yarıiletkende donör enerji seviyesi	6
2.3: Si atomuna Ga katkılanması ve yarıiletkende akseptör enerji seviyesi	6
2.4: Saf yarıiletkenin T=0 K ve T>0 K'de Fermi yüzeyi ve elektronların konumu	7
2.5: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu.	8
2.6: Bir yarıiletkende elektrik alanın varlığında elektron ve hollerin	
hareket yönleri	.10
2.7: n-tipi yarı-iletkende Hall olayı	.12
2.8: p-tipi yarı iletkende Hall olayı	.13
2.9: (a) Enerjisi bant aralığının altında olan fotonlar için (b) Enerjisi bant	
aralığının üstünde olan fotonlar için soğurma olayı (Sarı, 2008)	.15
2.10: Parabolik bant yapısında doğrudan geçiş (Pankove, 1971)	.16
2.11: Dolaylı geçişler (Pankove, 1971)	.18
2.12: Soğurmanın sıcaklılığa bağlılığı (Pankove, 1971)	.19
2.13: Bir E _i ilk durumdan iletkenlik bandına mümkün dolaylı geçişlerden dördü	
(Pankove, 1971)	.20
2.14: Yarıiletkenlerde mobilitenin sıcaklığa bağlılığı (Streetman, 1980)	.22
3.1: a) Fırın b) Kuartz tüp içerisindeki malzemenin fırın içindeki hali c) Fırından	
çıkarılan kuartz tüp ve oluşan bileşik	
3.2: Bileşiğin agat havanda toz haline getirilmesi	.24
3.3: Paslanmaz çelik vakum çemberi	.25
3.4: Termal buharlaştırma sisteminin büyütme kaynakları ve kontrolleri	.26
3.5: Termal buharlaştırma sisteminin elektronik cihaz kabini	.26
3.6: Termal buharlaşma sisteminde akım uygulanan pota içindeki malzemenin	
görüntüsü	.27
3.7: Omik kontak maskesi a) şerit b) Van der Pauw geometrisi	.28
3.8: SEM cihazının şematik görüntüsü (Bahar, 2010)	.29
3.9: SEM ve EDXA sisteminin görüntüsü	.30
3.10: SEM'de gelen elektronların numune ile etkileşimi sonucu oluşan	
saçılmalar	.30
3.11: Kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelmesi	.31
3.12: XRD cihazının üstten görünümü	.32
3.13: Elektriksel iletkenlik ölçüm düzeneği	.33
3.14: Kriyostat içerisine yerleştirilmiş numune ve LED'in görünümü	.34
3.15: UV-Vis spektrometresi	.35
3.16: Bir UV-Vis spektrometresinin temel bileşenleri (Özkan, 2010)	.35
3.17: Hall etkisi deneyinin şematik diyagramı	.36
3.18: Hall ölçümünde kullanılan örnek geometrileri (Gölcür D, 2012)	.36
3.19: Van der Pauw metodu ölçme teknikleri (Özdemir R., 2010)	.37

3.20: Hall etkisi deney setinin şematik gösterimi	38
4.1: a) CGS b) CGS-100 c) CGS-200 XRD analizi sonuçları	39
4.2: a) CGS b) CGS-100 c) CGS-200 ince filmlerinin $Ln(\sigma)$ -1000/T değişimi	42
4.3: a) CGS b) CGS-100 c) CGS-200 numuneleri için taşıyıcı yoğunluğunun	
sıcaklıkla değişimi	46
4.4: a) CGS b) CGS-100 c) CGS-200 filmlerinin mobilite-sıcaklık değişimleri	47
4.5: a) CGS b) CGS-100 c) CGS-200 filmlerinin $Log(\mu)$ -Log(T)	
değişim grafikleri	49
4.6: a) CGS b) CGS-100 c) CGS-200 filmlerinin değişik ışık şiddetlerinde	
sıcaklığa bağlı foto-iletkenlik değişimleri	52
4.7: 300 K sıcaklıkta a) CGS, b) CGS-100 ve c) CGS-200 ince filmlerinin	
fotoakım-ışık şiddeti değişimi	53
4.8: CGS, CGS-100 ve CGS-200 ince filmlerinin soğurma katsayısının foton	
enerjisine göre değişimi	55

SEMBOL LİSTESİ

- E_F : Fermi enerji seviyesi
- E_V : Değerlik bandı enerji seviyesi
- E_C : İletim bantı enerji seviyesi
- E_g : Yasak enerji aralığı
- N_{C} : İletim bandındaki etkin durum yoğunluğu
- N_V : Değerlik bandındaki etkin durum yoğunluğu
- k_B : Boltzman sabiti
- *m_e* : Elektronun kütlesi
- m_p: Protonun kütlesi
- m^* : Etkin kütle
- m_e^* : Elektronun etkin kütlesi
- m_h^* : Hollerin (deşiklerin) etkin kütlersi
- *m_r* : İndirgenmiş kütle
- F_E : Fermi fonksiyonu
- n_0 : İletim bandındaki elektron konsantrasyonu
- p_0 : Değerlik bandındaki deşik (hole) konsantrasyonu
- n_i : Özgün (saf) yarıiletkenlerde elektron konsantrasyonu
- p_i : Özgün (saf) yarıiletkenlerde deşik konsantrasyonu
- J: Akım yoğunluğu
- J_n : Elektronların akım yoğunluğu
- **J**_p : Deşiklerin akım yoğunluğu
- V_n : Elektronların hızı
- V_p : Deşiklerin hızı
- μ : Mobilite
- μ_H : Hall mobilitesi
- μ_n : Elektronların mobilitesi
- μ_n : Deşiklerin mobilitesi
- \vec{E} : Elektrik alan
- σ : İletkenlik
- R_H : Hall sabiti
- V_H : Hall potansiyeli
- \vec{E}_{H} : Hall elektrik alanı
- F_L : Lorentz kuvveti
- *B*: Manyetik alan
- A : Hall faktörü
- I : t kalınlığındaki materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddetini
- I_0 : malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın şiddetini
- v : Frekans
- v_e : Elektronların frekansı
- v_p : Deşiklerin frekansı
- λ : Dalga boyu
- λ_g : Yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyu

h : Planck sabiti

- ħ: İndirgenmiş Planck sabiti
- *c* : Işığın boşluktaki hızı
- α : Soğurma katsayısı

- D: Tane büyüklüğü τ : Sistemin dengeye gelme zamanı ϕ_B : Enerji cinsinden tane sınırındaki bariyer yüksekliği

ÖZET

CuGaSe₂ İnce Filmlerinin Yapısal Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada $A^{I}B^{III}X^{VI}$ yarıiletken grubuna dahil olan CuGaSe₂ bileşiği sinterlenerek elde edilmiş ve termal buharlaştırma yöntemi ile cam alttaşlar üzerine oda sıcaklığında büyütülmüştür. Daha sonra elde edilen ince filmler 100 °C ve 200 °C sıcaklıklarda N₂ gazı ortamında 45 dakika tavlanmıştır. Filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri farklı analiz teknikleri ile incelenmiş ve bu özellikler üzerinde tavlama sıcaklıklarının etkileri araştırılmıştır.

İnce filmlerin elementel analizleri enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDXA) ile incelenmiştir. Filmlerin kristal yapıları ise X-ışını kırınım (XRD) metodu ile araştırılmıştır. Filmlerin elektriksel özelliklerini belirlemek için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ve Hall etkisi ölçümleri yapılmıştır. Filmlerin ışığa karşı duyarlılığını araştırmak üzere fotoiletkenlik ölçümleri değişik ışık şiddetlerinde gerçekleştirilmiştir. Son olarak, üretilen yarıiletken ince filmlerin yasak enerji bant aralığı UV-Vis spektrometre cihazı ile belirlenmiştir.

Sonuç olarak; CuGaSe₂ ince filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerinde tavlama sıcaklığının etkileri tartışılmış ve yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İnce Film, Termal Buharlaştırma, Tavlama Sıcaklığı, CuGaSe₂

SUMMARY

Investigation of Structural Electrical and Optical Properties of CuGaSe₂ Thin Films

In this work, CuGaSe₂ ternary semiconductor compound which belongs to $A^{I}B^{III}X^{VI}$ family were obtained by direct sinterization of the constituent elements. Then, thin films were grown on soda-lime glass substrates by thermal evaporation method at room temperature. Obtained films were annealed at temperatures of 100 °C ve 200 °C for 45 minutes in N₂ gas environment. The effects of annealing temperature on the structural, electrical and optical properties of thin films were investigated by various experimental techniques.

Elementel analysis of the thin films were studied by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXA) technique. The crystal structure of the semiconductor thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD) analysis. Hall effect and temperature dependent conductivity measurements were used to determine electrical properties of the thin films. Photoconductivity measurements which depend on light intensity were carried out to investigate photosensitivity of the films. Finally, optical band gap of the grown films were determined by using a UV-Vis spectrophotometer. As a conclusion; the effects of annealing temperatures on structural, electrical and optical properties of CuGaSe₂ thin films were discussed and interpreted.

Key Words: Thin Film, Thermal Evaporation, Annealing Temperature, CuGaSe₂

1. GİRİŞ

Elektronik endüstrisinde çok büyük bir öneme sahip olan yarıiletken ince filmler üzerinde en çok çalışılan konulardan biri olarak teknolojide önemli bir yere sahiptir. Yarıiletken ince film ve bulk materyal arasındaki yapısal, elektriksel ve optik farklılıkların temel nedenleri ve film oluşum prensipleriyle ilgili çalışmalar her geçen gün artmaktadır.

Teknolojik ve bilimsel çalışmalarda önemli bir yer tutan yarıiletken ince filmler 1950'li yıllardan beri çeşitli yöntemlerle elde edilmiştir. Teknolojinin gelişmesiyle beraber ince katlı filmlerin elde edilme yöntemleri de değişmiştir. İlk film 1838'de elektroliz yöntemiyle elde edilmiştir. 1852'de Busen kimyasal reaksiyon yöntemi ile 1857'de ise Grove, sıçratma yöntemi ile metal film elde etmişlerdir. 1887'de Nahwold platin ince filmini Joule ısıtması ile elde etmek için ilk defa vakum kullanmış ve daha sonraki yüzyılda Kundt aynı yolla metal filmler elde etmiştir (Zor, 1982).

Son yıllarda nanometre büyüklüğünde özellikle ince film formatında yarıiletken yapıda malzeme üretimi kayda değer bir ilgi alanına sahiptir. Güneş pilleri, süper kapasitörler, fotovoltaik araçlar ve elektrokromik pencerelerde kullanılan materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrolünün sağlanabilirliği, yarıiletken ince film ve nanoteknoloji içeren çalışmalara olan ilgiyi artıran nedenlerden biridir.

Bir yarıiletkenin nanokristal büyüklüğü, yarıiletkenin bant yapısını etkilediği için, yarıiletkeni oluşturan parçacıkların yeterince küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına neden olur (Baz, 2008).

Yariiletken ince filmler bir taban üzerine yaklaşık 1 µm civarında kalınlıkta üretilmektedir. Yarıiletken ince filmler üç temel yöntemle elde edilmektedir. Bunlar katlı epitaksiyel (homoepitaksiyel) filmler, katlı epitaksiyel tek cok (heteroepitaksiyel) filmler ve polikristal filmlerdir. Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel filmler ileri teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek filmlerdir. Bu nedenle bilimsel çalışmalarda düşük maliyetle ve pratik olarak elde edilen polikristal filmler tercih edilmektedir (F. Kırmızıgül, 2008).

Bu tez çalışmasında, termal buharlaştırma yöntemi ile elde edilen CuGaSe₂ üçlü bileşik yarıiletken ince filmleri değişik sıcaklıklarda tavlanarak elektriksel, yapısal ve optik özelliklerindeki değişimler araştırılmıştır.

1.1 Önceki Çalışmalar

Son yıllarda, $A^{I}B^{III}X^{VI}$ grubuna dahil olan CuGaSe₂ ince filmlerinin bazı özellikleri belirli şartlar altında ve bir takım parametrelere bağlı olarak çalışılmıştır.

J.H. Schön ve E. Bucher 2001 yılında Ge ve Zn ile ortak katkılama (co-dopping) tekniği kullanarak n-tipi CuGaSe₂ tek kristal hazırlamıştır. CuGaSe₂ tek kristali, taşıma ajanı olarak iyot kullanarak kimyasal buhar taşınımı (chemical vapor transport) metoduyla elde edilmiş, elde edilen tek kristaller tavlanmıştır. Bu metodun uygulanmasıyla 10^{10} - 10^{18} cm⁻³ aralığında değişen elektron yoğunlukları elde edilmiştir. 2-300 K sıcaklık aralığında magnetotransport ölçümleri, 8 T'ya kadar manyetik alan uygulanarak yapılmıştır. N-tipi CuGaSe₂ için kritik metal-yalıtkan geçişi konsantrasyonu $1,4x10^{17}$ cm⁻³ olarak bulunmuştur. Bu geçişin dielektrik tarafında, düşük sıcaklıklarda Mott tipinden Efros-Shklovskii tipi bir değişken erişimli sıçrama mekanizmasına dönüşüm gözlenmiştir. Buna ilave olarak, CuGaSe₂ homo-eklemleri hazırlanmıştır. Güneş ışığı altında toplam alan verimi %8,9 olarak elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin oda sıcaklığındaki özdirençlerinin, tavlama koşullarının ayarlanmasıyla $10^{-2} - 10^6$ (Ω .cm) aralığında değiştirilebileceği gözlenmiştir. Oda sıcaklığında elektron mobilitesi 100 (cm²/V.s) olarak elde edilmiş, 500 (cm²/V.s) maksimum değerine düşük sıcaklıklarda ulaştığı gözlenmiştir.

2003 yılında S. Nishiwaki ve arkadaşları, Termal buharlaştırma yöntemi ile molibden (Mo) kaplı Soda-lime (lamel) camlar üzerine CuGaSe2 ince filmlerini büyütmüştür. Güneş pili uygulamasının performansını arttırmak için film yüzeyi In₂(SO₄)₃, tiyoasetamit ve triethanolamin kullanılarak kimyasal banyo işlemiyle modifiye edilmiştir (değiştirilmiştir). Elde edilen filmlerin elementel bileşimleri Xışını floresans spektroskopisi (XRF) ile belirlenmiştir. Soda-Lime camların üzerine büyütülmüş filmlerin, VIS/NIR geçirgenlik ve yansıma spektrumları ölçülerek optik soğurma katsıyısı hesaplanmıştır. Aynı çalışmada, ZnO/CdS/CGS/Mo yapısında standart bir güneş pili RF sıçratma (sputtering) yöntemi ile hazırlanmıştır. Elde edilen güneş pillerinin karakterizasyonunu yapmak için; karanlık ortamda akımvoltaj ölçümleri, UV/VIS/NIR yansıma spektrumları ve spektral iç kuantum verimliliği (IQE) ölçümleri yapılmıştır. $In_2(SO_4)_3$ ve TEA uygulanmasının doluluk faktörü (FF)'yi arttırdığı ve uygulama zamanına bağlı olarak kısa devre akımı J_{sc}'nin arttığı gözlenmiştir. Bu artışlar pil verimliliğinin artmasına neden olmuştur. Ayrıca, yüzeyine $In_2(SO_4)_3$ uygulanmış olan numunelerin kuantum verimliliklerinde artış gözlenmiştir.

2011 yılında A.M. Fernandez ve J.A. Turner, elektrobiriktirme (elektrodeposition) ve buharlaştırma yöntemlerini birleştirerek Cu-Ga-Se ince filmlerini üretmiştir. Mo/Cam alttaş üzerine Cu-Se ince filmi elektrobiriktirme yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. Daha sonra bu tabakanın üzerine üç farklı kalınlıkta (0,25 µm, 0,5 µm, 1 µm) Ga buharlaştırılmıştır. Elde edilen Ga/Cu₃Se₂/Mo/Cam formasyonundaki ince filmler, 450 °C, 500 °C ve 550 °C sıcaklıklarda bir saat boyunca tavlanmışlardır. Üretilen filmler X-ışını kırınımı (XRD), fotoakım spektroskopisi (PS), endüktif eşleşmiş plazma (inductively coupled plasma-ICP) analizi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. X-ışını kırınım ölçümlerinden, 550 °C de tavlanmış olan 0,25 µm kalınlıktaki filmlerin CuGaSe₂ fazında oluştukları gözlenmiştir. Diğer filmlerin CuGa₃Se₅ ve CuGa₅Se₈ fazlarına sahip oldukları gözlenmiştir. CuGaSe₂ ince filmlerinin yasak enerji aralığı, optik soğurma ölçümleri ile 1,62 eV olduğu tespit edilmiştir. CuGa₃Se₅ ve CuGa₅Se₈ fazlarına sahip ince filmlerin yasak enerji aralıkları sırasıyla 1,73 ve 1,79 eV olduğu gözlenmiştir.

M.M. El-Nahass ve arkadaşları, 2011 yılında ani buharlaştırma (flash evaporation) metoduyla hazırladıkları CuGaSe₂ ince filmlerinin optik özelliklerini araştırmıştır. Filmlerin optik özellikleri, 400-2500 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik ve yansıma ölçümleri yapılarak araştırılmıştır. Filmlerin kırınım indisi (n) ve soğurma indisi (k) 'nin 132-423 nm kalınlık aralığında, kalınlıktan bağımsız olduğu gözlenmiştir. Foton enerjisinin soğurma katsayısına karşı grafiğinin analiz edilmesi ile 1,68, 1,79, 2,20 eV enerjilerine karşılık gelen üç direk geçişli yasak enerji aralığı tespit edilmiştir. Üç faklı yasak enerji aralığının varlığı, kristal alnına ve valans bandının en dışındaki spin-orbital yarılmasına atfedilmektedir. Ayrıca deformasyon potansiyeli 2,7 eV olarak tespit edilmiştir. Yansıma indisi dağınım parametreleri soğurulmayan (non-absorbing) bölgede tek salınıcı modeli kullanılarak elde edilmiştir.

2. YARIİLETKENLER

2.1 Yarıiletkenler ve Özellikleri

Katı maddeler elektriksel iletkenliği bakımından üçe ayrılırlar; iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar. Elektriksel iletkenliği bakımından yalıtkanlar ile iletkenler arasında bulunan ve mutlak sıfırda elektronlar tarafından tamamen doldurulan bir valans (değerlik) bandına sahip olan ve bu değerlik bandı mutlak sıfırda boş bir banttan küçük bir enerji aralığı ile ayrılmış olan kristal halindeki bir metal bir yarıiletken olarak bilinir. Yarıiletkenler silisyum, germanyum, selenyum, tellür, galyum arsenik, indiyum arsenik, silisyum karpit, indiyum antimonid, kurşun sülfür v.b. saf kimyasal numunelerdir. Bunlar saf (intrinsic) yarıiletkenler olarak bilinirler (C. Kittel, 1996).

2.1.1 Yarıiletkenlerin bant yapıları

Elektronlar en düşük enerji seviyesinden yukarıya doğru enerji seviyelerini doldururlar; fakat bir katıda atomların dalga özelliklerinden dolayı bazı enerji seviyeleri yasaklanmıştır. Burada izin verilen enerji seviyeleriyle bantlar şekillenir. T=0 K'de tam doldurulan seviyeye değerlik bandı denir. Değerlik bandındaki elektronlar iletime katılmazlar. Değerlik bandının üstündeki ilk boş seviyeye ise iletim bandı denir. İletkenlerden farklı olarak yarıiletkenler ve yalıtkanlarda iletim ve değerlik elektronlarının arasında yasak enerji aralığı bulunmaktadır. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı yaklaşık 1 eV civarındayken, yalıtkanlarınki 1 eV'dan çok daha büyüktür. Yasak enerji aralığı yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve atomların türü ile belirlenir. Farklı yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı 0,1 eV'dan 5 eV'a kadar değişebilir (K. KARA, 2008).



Şekil 2.1: a) İletken (metal) b) Yalıtkan c) Yarıiletken malzemelerin enerji bant diyagramları

2.1.2 Yarıiletkenlerde katkılama

Bir yarıiletken uygun katkı maddeleri ile katkılandığında çoğunluk taşıyıcıları elektronlar veya holler (boşluklar) olan bir numune elde edilebilir. Bu da yarıiletkenlerde iletimi sağlar.

Periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan Si ve Ge elmas yapıdadır. Si kristalinin her atomu komşu dört atomla kovalent bağlı olup, değerlik elektronu dört tanedir. As, P, Sb, N gibi V. grup elementlerinin değerlik elektronu ise beş tanedir. Bir katkı atomu olarak bu gruptan As (Arsenik) atomu kullanıldığında dört elektronu Si atomunun dört elektronu ile bağ yaparken bir elektronu kalır. Bu bağ yapmayan elektron As atomuna çok zayıf bir kuvvetle bağlıdır. As atomu ortamdan temin edebileceği ısıl enerji ile kolayca iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu As atomundan bağımsız olarak kristal içerisinde hareket eden elektron iletime katkı sağlar. Bu tip katkılama sonucu elde edilen yarıiletkene n-tipi yarıiletken denir. Kristale katkılanan atomlara elektron verici anlamında donör ve katkılanan atomların bulunduğu enerji seviyesine ise donör enerji seviyesi denir (C. Kittel, 1996).



Şekil 2.2: Si atomuna As katkılanması ve yarıiletkende donör enerji seviyesi

Diğer bir yarıiletken tipi ise, IV. grup elementlerinden S ve Ge kristaline III. grup elementlerinden Al, B, Ga, In gibi elementlerin katkılanmasıyla elde edilir. Bu tip yarıiletkenlere de p-tipi yarıiletken denir. Si kristaline Ga atomunun katkılanması durumunu göz önüne alalım. Ga atomu 3 değerlik elektronuna sahiptir ve silisyuma katkılanması durumunda elektron bağlarından biri boş kalır. Bu boşluk kristal içinde hareket eder ve bu şekilde iletime katkı sağlarlar. Katkı atomları değerlik bandından elektron alıp geride boşluk bıraktıkları için alıcı anlamında akseptör olarak adlandırılırlar. Akseptör atomlarının yarıiletken içerisinde bulundukları enerji seviyesine akseptör enerji seviyesi denir (C. Kittel, 1996).



Şekil 2.3: Si atomuna Ga katkılanması ve yarıiletkende akseptör enerji seviyesi

2.2 Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri

2.2.1 Fermi Dirac dağılım fonksiyonu ve taşıyıcı konsantrasyonu

Elektronlar bant içindeki moleküler orbitalleri (enerji düzeylerini) Pauli dışarlama ilkesine göre doldururlar. Eğer sadece s bandı dikkate alınırsa ve her bir atom bir s elektronu verirse T=0 K'de bandın en az 1/2 N'si dolar. T=0 K'de dolu en yüksek orbitale fermi seviyesi denir.



Şekil 2.4: Saf yarı iletkenin T=0 K ve T>0 K'de Fermi enerji seviyesi ve elektronların konumu

Bir yarıiletkenin önemli özelliklerinden birisi de birim hacimdeki taşıyıcı yoğunluğudur ve yarı iletkenin elektriksel özelliğini belirler. Yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunluğu sıcaklığa bağlıdır. Bir yarıiletkendeki taşıyıcıların sayısını bulmak için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonundan yararlanılır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{k_B T}} + 1}$$
(2.1)

ile verilir.Burada E_F , Fermi enerji seviyesi k_B ise Boltzmann sabitidir.



Şekil 2.5: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

Eğer mevcut durum yoğunluğu E ile E+dE aralığında ise iletim bandındaki elektron yoğunluğu;

$$n_0 = \int_{E_C}^{\infty} f(E)N(E)dE$$
(2.4)

şeklinde yazılabilir. Burada E_c iletim bandının en alt noktasının enerjisidir. Bu eşitlik daha da düzenlenirse;

$$n_0 = N_C f(E_C) \tag{2.5}$$

ile verilir. Burada N_c etkin durumların yoğunluğudur. Yani N_c sanki iletim bandının kenarına lokalize olmuş iletim bandının ulaşılabilir tüm durumlarını temsil eder. İletim ve değerlik bandının kenarları için etkin durum yoğunlukları;

$$N_{C} = \left(\frac{2\pi m_{e} k_{B} T}{h^{2}}\right)^{3/2}$$
(2.6)

ve

$$N_V = \left(\frac{2\pi m_p k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \tag{2.7}$$

olarak verilir. Fermi seviyesinin iletim bandının birkaç k_BT altında bulunduğunu varsayarsak,

$$(E_F - E_V) > k_B T \tag{2.8}$$

Fermi fonksiyonu;

$$F(E) \cong e^{-(E_C - E_F)/k_B T} \tag{2.9}$$

ve daha sonra denklem (2.5)' i kullanarak iletim bandındaki elektron konsantrasyonu

$$n_0 \cong N_C e^{-(E_C - E_F)/k_B T}$$
 (2.10)

olarak bulunurken benzer şekilde değerlik bandındaki deşik konsantrasyonu

$$p_0 \cong N_V e^{-(E_F - E_V)/k_B T}$$
(2.11)

şeklinde yazılabilir. Yukarıdaki elektron ve deşik konsantrasyonları termal dengede olan hem özgün hem de katkılı yarıiletkenler için geçerlidir. Özgün yarıiletkenlerde Fermi seviyesi yasak enerji aralığının ortasında ve E_i enerjisi ile aynı yerde bulunmaktadır. Özgün yarı iletkenlerde elektron ve deşik konsantrasyonları,

$$n_i = N_C e^{-(E_C - E_i)/k_B T} (2.12)$$

$$p_i = N_V e^{-(E_i - E_v)/k_B T}$$
(2.13)

ile verilebilir (O. Karabulut, 2003).

2.2.2 Elektriksel iletkenlik

Yarı iletkenlerde elektriksel iletim hem değerlik bandındaki holler hem de iletim bandındaki elektronlar ile oluşmaktadır. Buna göre elektronların ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu, kendi yükleriyle hızlarının çarpımına eşittir. *E* elektrik alanı uygulanan bir yarı iletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu *J*,

$$J = J_n + J_p = -enV_n + epV_p \tag{2.14}$$

bağıntısı ile verilir. Burada,

 $-e, n, V_n$ sırasıyla elektron yükünü, yoğunluğunu ve hızını

 $+e, p, V_p$ sırasıyla hole yükünü, yoğunluğunu ve hızını

göstermektedir. Şekil 2.6'da elektrik alanı uygulandığında bir yarıiletkendeki elektronların ve hollerin hareket yönleri gösterilmektedir. Şekle göre elektronlar

elektrik alanla ters yönde hareket ederken holler elektrik alanla aynı yönde hareket ederler.



Şekil 2.6: Bir yarıiletkende elektrik alanın varlığında elektron ve hollerin hareket yönleri

Mobilite (μ), birim elektrik alan başına yüklü parçacıkların hızıdır ve elektrik alan uygulanan bir yarıiletkende elektronların ve hollerin toplam mobiliteleri μ ;

$$\mu = \mu_n + \mu_p = \frac{V_n}{E} + \frac{V_p}{E}$$
(2.15)

bağıntısı ile verilir. Bir yarıiletkene elektrik alan uygulandığında, elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu *J*,

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_{\boldsymbol{n}} + \boldsymbol{J}_{\boldsymbol{p}} = \boldsymbol{e}(n_{i}\mu_{n} + p_{i}\mu_{n})\boldsymbol{E}$$
(2.16)

ile verilir. Elektriksel iletkenlik (σ), birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlandığı için,

$$\sigma = \frac{J}{E} \tag{2.17}$$

(2.16) nolu denkleme bakılacak olunursa;

$$\sigma = e \left(n_i \mu_n + p_i \mu_p \right) \tag{2.18}$$

Eğer n tipi bir yarıiletkende, elektron yoğunluğunu da göz önüne alarak iletkenlik ifadesi yeniden yazılır ise;

$$\sigma = N_C q \mu_n e^{-(E_C - E_i)/k_B T} \tag{2.19}$$

elde edilir. Burada μ_n elektronun mobilitesidir. Denklem (2.6)' dan yararlanarak $N_C \propto T^{3/2}$ orantılı olduğunu görebiliriz. Aynı şekilde μ ile T arasında da benzer bir ilişki bulunmaktadır. Eğer mobilite üzerindeki tek etki kristal etkileşmesi ise düşük sıcaklıklarda mobilitenin sıcaklığa bağımlılığı $\mu \propto T^{3/2}$ şeklindedir. Böylece iletkenlik;

$$\sigma = C e^{-(E_C - E_i)/k_B T} \tag{2.20}$$

şeklinde yazılabilir. Burada *C* sabit bir katsayıdır. $Ln\sigma - 1/T$ grafiğinin eğimi aktivasyon enerjisini verir (O. Karabulut, 2003).

2.2.3 Hall olayı

Akım taşıyan bir metal levhaya akım yönüne dik doğrultuda bir manyetik alan uygulandığında levhanın diğer iki kenarı arasında bir potansiyel farkı meydana geldiği gözledi. Bu olay ilk kez Edwin H. Hall tarafından 1879 yılından ortaya çıkarıldığı için Hall olayı olarak bilinir. Bu olay yarıiletken ve metallerin elektronik özelliklerini belirlemek açısından oldukça önemlidir.

Yarı-iletkenlerde iki tip taşıyıcı (elektronlar ve boşluklar) bulunması nedeni ile durum iletkenlere göre daha karmaşıktır. Ancak, bir tip taşıyıcının diğerinden daha fazla olması durumunda daha önce gördüğümüz metallerdeki basit durum uygulanabilir. Böylece R_H 'nin (Hall sabitinin) işaretinden çoğunluk taşıyıcılarının cinsi bulunabilir. Tek cins taşıyıcının hakim olduğu durum için σ da bulunarak;

$$\mu = |R_H|\sigma \tag{2.21}$$

bağıntısı yardımıyla taşıyıcı mobilitesi elde edilir.

n-tipi yarıiletkenlerde, elektronların yoğunluğu boşluklardan daha fazla olduğundan dolayı Hall olayı iletkenlerdeki gibi olur (şekil 2.7). Hall potansiyeli $V_H = R_H \frac{iB}{a}$ denklemi ile bulunabilir.



Şekil 2.7: n-tipi yarı-iletkende Hall olayı

p-tipi bir yarı-iletkene, şekil 2.8'de gösterildiği gibi bir manyetik alan uygulandığında, pozitif yüklü boşluklara Lorentz kuvvetinin (F_L) etkisi aşağıdaki gibidir.

$$F_L = eVB \tag{2.22}$$

Burada V elektronların hızı, B ise manyetik alandır. Denge durumunda $F_L = F_e$ eşitliğinden dolayı;

$$eVB = eE_H \tag{2.23}$$

bağıntısı vardır. Burada F_e elektriksel kuvvettir. Hall elektrik alanı (E_H),

$$\boldsymbol{E}_{\boldsymbol{H}} = \frac{V_{\boldsymbol{H}}}{a} \tag{2.24}$$

şeklindedir. Burada V_H Hall potansiyeli, *a* ise numunenin genişliğidir. (2.24) ifadesi ile verilen Hall alanının (2.23) denkleminde yerine konmasıyla, örneğin C ve D yüzeyleri arasındaki Hall potansiyeli için

$$V_H = \frac{1}{pe} \frac{i\mathbf{B}}{b} \tag{2.25}$$

ifadesi bulunur. Burada b örneğin manyetik alan yönündeki boyutudur. (2.25) denkleminde görüldüğü gibi Hall potansiyeli boşlukların konsantrasyonu (p) ve örneğin kalınlığı (b) ile ters orantılıdır. (2.25) denklemi

$$V_H = R_H \frac{i\boldsymbol{B}}{b} \tag{2.26}$$

olarak yazılabilir. Hall sabiti R_H

$$R_H = \frac{1}{pe} \tag{2.27}$$

ile verilir.



Şekil 2.8: p-tipi yarı iletkende Hall olayı

Görüldüğü gibi yarıiletken bir numunenin Hall sabitinin işareti çoğunluk yük taşıyıcılarını belirlenir. Hall sabitinin işareti negatif ise (-) n tipi yarıiletken, pozitif ise (+) p tipi yarıiletken bir malzeme olduğunu göstermektedir (Takanoğlu D., 2011).

Hall geriliminin çıkarılışında yük taşıyıcılarının hızı, ortalama hız olarak kabul edilmiştir. Gerçekte, elektron ve boşlukların hızla bağlı olan dağılım fonksiyonunu hesaba katmak lazımdır. Hall gerilimi ve Hall sabiti ifadelerinde yük taşıyıcılarının saçılma mekanizmaları da göz önüne alınmıştır. Bu faktörler hesaba katıldığında Hall sabitinin daha doğru ifadesi

$$R_H = \frac{A}{pe} \tag{2.28}$$

$$R_H = -\frac{A}{ne} \tag{2.28}$$

şeklinde verilir. Burada *A* Hall faktörüdür. *A*'nın değerleri yük taşıyıcılarının saçılma mekanizması ile bağlıdır, 1 ve 2 arasında değişmektedir.

2.3 Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma (absorption), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir (Askeland, 1998).

Malzeme üzerine düşürülen elektromanyetik bir dalga malzemenin içindeki elektriksel yüklerle etkileşir ve bir enerji kaybı olur. Bu olaya soğurma denir. Bu enerji kaybı materyalin atomları tarafından kullanılır. Kalınlığı t herhangi bir materyal, elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde, soğurma

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \tag{2.30}$$

eşitliği ile verilir. Burada, I_0 ; malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın şiddetini, I; t kalınlığındaki materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddetini ve α ; soğurma katsayısını ifade etmektedir. α ,

$$A = \log_{10}(I_0/I) \tag{2.31}$$

$$\alpha = 2.303 \, A/t$$
 (2.32)

eşitlikleri ile bulunur. A soğurganlık olup, soğurma katsayısı α , elektromanyetik dalganın dalga boyuna, malzemenin yoğunluğuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir (Nadeem ve ark., 1999). Yarıiletkenlerin bant yapılarını anlamadaki en yaygın yöntem optik soğurma yöntemidir. Değerlik ve iletim bantları arasındaki geçişler soğurma kenarına yol açar ve direkt geçişler için yasak enerji aralığının altında soğurma olayı beklenmez (Natsume ve Sakata, 2000). Soğurma olayında, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir foton enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan daha büyük olduğunda, yarıiletkenin değerlik bandındaki bir elektron bu fotonu soğurur ve elektron değerlik bandından iletim bandına geçer. Bu geçişin ardından elektron ardında bir deşik bırakır, böylece elektron deşik çifti oluşturulur (Kılıç T., 2006).

2.3.1 Yarıiletkenlerde optik soğurma

Temel soğurma olayında frekansı v olan bir fotonun enerjisi hv olmak üzere,

$$hv \ge E_g \tag{2.33}$$

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \tag{2.34}$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte, λ_g yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyunu, *c* ise ışığın boşluktaki hızını göstermektedir. Bu dalgaboyu değerinden daha küçük dalgaboylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalga boylu fotonlar soğrulmadan geçerler (Bedeaux, 2001; Mott, 1987).

Yarıiletken malzeme üzerine belirli bir büyüklükteki dalga boylu foton gönderildiğinde; enerjisi yasak enerji aralığından büyük fotonların engellendiği, enerjisi yasak enerji aralığından küçük fotonların ise diğer tarafa geçebildiği gözlenir.Yani $hv \ge E_g$ olan fotonların yarıiletkenler tarafından soğurulduğu açıktır (Şekil 1.9).



Şekil 2.9: (a) Enerjisi bant aralığının altında olan fotonlar için (b) Enerjisi bant aralığının üstünde olan fotonlar için soğurma olayı (Sarı, 2008)

Temel soğurma olayında yarıiletken malzemenin yapısına bağlı olarak farklı geçişler görülebilir. Bu farklı geçişler izinli doğrudan geçişler, yasaklanmış doğrudan geçişler, dolaylı kıyılar arası dolaylı geçişler, doğrudan kıyılar arası dolaylı geçişler ve bant kuyrukları arası geçişlerdir (Takanoğlu D., 2011).

2.3.2 Yarıiletkenlerde bant geçişleri

2.3.2.1 Doğrudan bant geçişi

a) İzinli Doğrudan Geçişler

Şekil 2.10'da gösterilen iki direk vadi arasındaki soğurma sabitini düşünelim, momentumun korunduğu geçişlerin izin verildiği yani geçiş olasılığı P_{if} fotonun enerjisinden bağımsız olduğu durum göz önünde tutulacaktır. E_i deki (taban durum enerjisindeki) her ilk durum E_f deki (Fermi enerji seviyesindeki) son durumla birleşir. Böylece;

$$E_f = hv - |E_i| \tag{2.35}$$

olarak yazılır.



Şekil 2.10: Parabolik bant yapısında doğrudan geçiş (Pankove, 1971).

Parabolik bir bantta,

$$E_f - E_g = \frac{h^2 k^2}{2m_e^*} ve \qquad E_i = \frac{h^2 k^2}{2m_h^*}$$
(2.36)

olarak tanımlanır. Buradan hareket ederek; (Güneri E., 2009)

$$hv - E_g = \frac{h^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right)$$
(2.37)

şeklinde bulunur. m_r indirgenmiş kütle olmak üzere şu şekilde bulunur.

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} \frac{1}{m_h^*}$$
(2.38)

Burada m_e^* elektronların etkin kütlesi, m_h^* ise deşiklerin etkin kütlesidir. Buradan soğurma katsayısı (α);

$$\alpha(hv) = A^* (hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad ve \quad A^* \approx \frac{q^2 \left(2\frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*}\right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*}$$
(2.39)

şeklinde ifade edilir. Burada hv ve E_g eV cinsinden ifade edilir (Pankove 1971).

b) Yasaklı doğrudan geçişler

Bazı metallerde kuantum seçim kuralları direk geçiş için k = 0 da izinsiz, $k \neq 0$ da izinlidir. Geçiş olasılığı k^2 ile artar. Şekil 2.10'a bakılacak olunursa geçiş olasılığının $hv - E_g$ ile doğru orantılı olduğu görülür. Doğrudan geçişlerde durum yoğunluğu $(hv - E_g)^{1/2}$ ile orantılı olduğundan soğurma katsayısı;

$$\alpha(hv) = A'(hv - E_g)^{3/2}$$
(2.40)

ile verilir. Burada A'

$$A' = \frac{4q^2 \left(2\frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*}\right)^{\frac{5}{2}}}{3nch^2 m_h^* m_e^* h\nu}$$
(2.41)

şeklinde verilir (Pankove, 1971).

2.3.2.2 Dolaylı bant geçişi

a) Dolaylı bantlar arasında dolaylı geçişler

Bir geçiş olduğunda hem enerjide hem de momentumda bir değişme olursa geçiş iki adımda gerçekleşir. Momentumdaki değişme şekil 2.11'de gösterildiği gibi bir fonon etkileşmesi ile olur. Bunlar genellikle boyuna ve enine akustik fononlardır. Bu fononların her biri karakteristik bir E_p enerjisine sahiptir. Böylece E_i den E_p ye geçişleri tamamlamak için bir fonon ya yayınlanır ya da soğurulur. Bu iki süreç söylenen sıraya göre aşağıdaki gibi verilir; (Pankove, 1971)

$$hv_e = E_f - E_i + E_p \tag{2.42}$$

$$hv_p = E_f - E_i - E_p \tag{2.43}$$



Şekil 2.11: Dolaylı geçişler (Pankove, 1971).

Dolaylı geçişlerde valans bandının tüm doldurulmuş durumları iletkenlik bandının tüm boş durumlarıyla bağlantılı olabilir. E_i enerjisindeki ilk durumların yoğunluğu aşağıdaki şekilde ifade edilir,

$$N(E_i) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_h^*)^{3/2} |E_i|^{1/2}$$
(2.44)

Ef deki durumların yoğunluğu ise aşağıdaki şekilde ifade edilir,

$$N(E_f) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_e^*)^{3/2} \left(hv - E_g \pm E_p + E_i\right)^{1/2}$$
(2.45)

Soğurma sabiti (2.44) eşitliği ile verilen ilk durumların yoğunluğunun çarpımıyla orantılıdır ve (2.45) eşitliği ile verilen son durum $hv \pm E_g$ tarafından ayrılan durumların tüm mümkün kombinasyonlarıyla birleşmiştir; α fononlarla etkileşme olasılığıyla dahi orantılıdır. Fononların sayısı Bose- Einstein istatistiği tarafından verilir,

$$N_{p} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{p}}{k_{B}T}\right) - 1}$$
(2.46)

Soğurma katsayısı bu durumda aşağıdaki gibi ifade edilir,

$$\alpha(hv) = Af(N_p) \int |E_i|^{1/2} (hv - E_g \pm E_p + E_i)^{1/2} dE_i$$
(2.47)

(2.46) eşitliğine (2.47) eşitliğindeki ifade yerleştirildikten ve integre edildikten sonra fonon soğurmasıyla birlikte bir geçiş için soğurma sabiti;

$$\alpha(hv) = \frac{A(hv - E_g - E_p)^2}{1 - exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)}$$
(2.48)

(2.48) eşitliği $h\nu > E_g - E_p$ için geçerlidir.

Hem fonon yayılımı hem de fonon soğurması, $h\nu > E_g + E_p$ olduğu zaman mümkündür soğurma sabiti bu durumda,

$$\alpha(hv) = \alpha_a(hv) + \alpha_e(hv) \tag{2.49}$$

yukarıdaki ifadeye eşittir. Düşük sıcaklıklarda fonon yoğunluğu çok küçüktür. α_a ve α_e 'nin sıcaklığa bağlılığı şekil 2.12'de gösterilmiştir. Bu grafikten yararlanarak $E_g - E_p$ ve $E_g + E_p$ değerleri bulunabilir.



Şekil 2.12: Soğurmanın sıcaklılığa bağlılığı (Pankove, 1971).

Ağır olarak katkılı dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenlerde elektron-elektron saçılması gibi saçılma işlemleriyle momentumu korumak mümkündür. Bu durumda saçılma olasılığı saçıcıların sayısı ve N ile orantılıdır ve fonon yardımına ihtiyaç duyulmaz. Böylece soğurma katsayısı;

$$\alpha(hv) = AN \left(hv - E_g - \xi_n \right)^2 \tag{2.50}$$

burada A bir sabittir.

b) Direk bantlar arasındaki dolaylı geçişler

Direk bantlar arasındaki geçişler, dolaylı bantlar arasındaki geçişlerin durumuna çok benzerdir. Momentum, fononun soğrulması veya yayılması yada safsızlıklar veya taşıyıcılar tarafından saçılması gibi ikinci mertebeden bir süreç tarafından korunur. Burada valans bandındaki doldurulmuş her hangi ilk durum iletkenlik bandının tüm boş durumlarıyla bağlantılıdır. Eğer fononlarla ilgileniliyorsa bu durum için soğurma sabiti, (2.50) eşitliğindeki formül tarafından belirlenir. Her iki durumda da soğurma kenarındaki soğurma sabiti fonon enerji değerinin karesi ile artar. Bu durum, iki basamakta gerçekleşen böyle dolaylı geçişlere göre daha az olasılığa sahiptir. Gerçek soğurma sabiti katkının toplamı olmalıdır (Pankove, 1971).



Şekil 2.13: Bir E_i ilk durumdan iletkenlik bandına mümkün dolaylı geçişlerden dördü (Pankove, 1971).

2.4 Yarıiletkenlerde İletim Mekanizmaları

2.4.1 Amorf yarıiletkenlerde iletim mekanizması

Amorf yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliği tanımlamak için birçok farklı teori ortaya atılmıştır. Bunların çoğu bant sınırlarında bulunan uzak durumlarla alakalıdır. Amorf malzemelerdeki düzensizliğin bir sonucu olan potansiyeldeki bölgesel dalgalanmalar tuzak durumların oluşmasına neden olur. Bu duruma istinaden Mott ve Davis amorf yarıiletkenler için aşağıdaki gibi farklı iletkenlik mekanizmaları önermişlerdir:

 i) Düşük sıcaklıklarda, iletkenlik Fermi seviyesindeki durumlar arasında tünellemeyle oluşur.

ii) Eğer Fermi enerjisi lokalize durumlara ait bir bantta bulunuyorsa taşıyıcılar fonon yardımlı tünelleme metodu ile durumlar arasında hareket edebilir.

iii) Bant kenarlarındaki lokalize durumlar için uyarılan taşıyıcıların oluşturduğu iletimdir. Lokalize durumların enerji seviyesi E_A veya E_B ve eğer akım deşikler tarafından oluşturuluyorsa iletim sıçrayış (hopping) şeklinde olur ve iletkenlik;

$$\sigma = \sigma_0 \left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/n} \right] \tag{2.51}$$

denklemi ile verilir. Burada T_{0} ; düzensizliğin derecesi, n; iletkenliğin boyutunu belirleyen bir sabittir.

2.4.2 Kristal yarıiletkenlerde iletim mekanizması

Düşük elektrik alanda sürüklenme hızı v;

$$v = \mu E \tag{2.52}$$

şeklinde yazılabilir. Burada mobilite yarıiletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığına bağlıdır. (Omar, 1975). Yarı iletkenlerde iki tür saçılma mekanizması vardır. Bu saçılmalar mobiliteyi etkiler.

Örgü saçılması atomların sıcaklığa bağlı hareketleriyle ilgilidir. Burada mobilitenin sıcaklığa bağlılığı, $\mu \propto T^{-3/2}$ şeklindedir. Katkılı yarıiletkenlerde katkı atomlarının yoğunluğu arttıkça mobilite azalmaktadır. Çünkü taşıyıcılarının ortalama serbest yolları azalmaktadır. Mobilitenin sıcaklığa bağlılığı Şekil 2.14'de verilmiştir (Neamen, 1997; Streetman, 1980).



Şekil 2.14: Yarıiletkenlerde mobilitenin sıcaklığa bağlılığı (Streetman, 1980)

Taşıyıcı yüklerin mobilitesi;

$$\mu = q\langle \tau \rangle / m^* \tag{2.53}$$

şeklinde yazılabilir. Burada τ sistemin dengeye gelme zamanı, m^* ise etkin kütledir.

Polikristallerde ise iletkenlik yapıdaki kusurlara bağlıdır. Tuzaklar potansiyel engel meydana getirir.Bunun mobiliteye katkısı ise;

$$\mu = D \frac{q}{(2\pi m^* k_B T)^{1/2}} e^{\left(-\frac{\phi_B}{k_B T}\right)}$$
(2.54)

şeklindedir. Burada *D* tane büyüklüğüdür ve ϕ_B enerji cinsinden tane sınırındaki bariyer yüksekliğidir. İletkenlik ise;

$$\sigma = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} e^{\left(-\frac{\phi_B}{k_B T}\right)} \tag{2.55}$$

şeklinde yazılabilir (Oumous ve Hadiri, 2001).

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1 Bileşiğin Oluşturulması

CuGaSe₂ yarı iletken ince filmi 1150 ^oC'de sinterlenerek elde edilmiştir. Şekil3.1'de görüldüğü gibi külçe (bulk) numuneler erime sıcaklığı yaklaşık 2000 ^oC olan, 10 mm iç yarıçapa, 90 mm uzunluğa ve 1mm duvar kalınlığa sahip kuartz cam tüpler içinde üretilmiştir. Kuartz tüplerin erime sıcaklığının oluşturulacak bileşiğin erime sıcaklığından büyük olmasına dikkat edilmiştir. Elementler tüpün içerisine konulmadan önce kuartz tüpün içinin yağ, toz ve diğer kirliliklerden arındırmak için temizleme işlemi yapılmıştır. İlk olarak tüpler deterjan ve sıcak su ile yıkanır, daha sonra tüpleri kimyasal kirliliklerden arındırmak için 2 saat %40'lık HNO₃ (nitrik asit) çözeltisinde bekletilir ve hemen ardından tekrar deterjan ile temizlenip saf su ile durulanmıştır. Durulama işleminden sonra 30 dakikada izopropil alkolde bekleyen tüpler son olarak içindeki olası gazları dışarı çıkartmak için 10⁻⁵ Torr vakum altında ısıtılmıştır (Karabulut, 2003).

Hassas terazi ile 1:1:2 oranında tartılan %99,99 saflıktaki bakır (Cu), %99,99 saflıktaki galyum (Ga), ve %99,99 saflıktaki selenyum (Se) elementleri kuvartz tüpün içerisine yerleştirilmiştir. Tüpün içerisi 10⁻⁵ Torr'luk basınçta 2 saat mekanik pompa ile pompalandıktan sonra cam işleme ocağı ile kapatılmıştır.



Şekil 3.1: a) Fırın b) Kuartz tüp içerisindeki malzemenin fırın içindeki hali c) Fırından çıkarılan kuartz tüp ve oluşan bileşik
Ağzı kapatılan kuartz tüp Şekil 3.1 (a)'daki yatay fırına konularak elementlerin buharlaşma sıcakları olan 1150 ^oC'ye 3 günde kontrollü (5-10 ^oC/saat) olarak çıkarılmıştır. Tüpün çıkarılması için ise yatay fırın 1 günde kontrollü olarak oda sıcaklığına indirilmiştir. 4 günün sonunda elde edilen bileşik kuartz tüp kırılarak külçe şeklinde çıkarılmıştır. Külçe halinde olan bileşiğin büyütme işleminde elverişli olarak kullanılabilmesi için şekil3.2'deki gibi agat havanda toz haline getirilmiştir.



Şekil 3.2: Bileşiğin agat havanda toz haline getirilmesi

3.2 CuGaSe₂ İnce Filmlerinin Elde Edilmesi

CuGaSe₂ ince filmleri ısısal buharlaştırma (Thermal Evaporation) yöntemi ile oda sıcaklığında lamel cam alttaş üzerine büyütülmüştür.

Büyütme işlemine geçilmeden önce 8x10 mm², 10x12 mm² ebatlarında düzgün olarak kesilmiş 1 mm kalınlığındaki lamel camlar, üzerinde bulunan toz ve yağlardan arındırılmak için temizlenmiştir. Alttaş olan camların temizlenmesi işleminde sırasıyla şu yöntemler izlenmiştir:

Öncelikle beher içerisinde deterjanlı suda temizlenmiştir. Sonrasında bu işlem 70^{0} C de deterjanlı su bulunan başka bir beher içerisinde tekrarlanır. Camın üzerinden deterjanlı suyu temizleyebilmek için saf su bulunan beher içerisine konulan camlar 15 dakika ultrasonik banyoya bırakılır. Yüzeydeki kirliliklerden iyice arındırabilmek için %30 seyreltilmiş H₂O₂ (hidrojen peroksit) kaynar çözeltisi kullanılır. Bu sayede cam üzerindeki kirler suda çözünebilir hale gelmiştir. Son adımda ise camlar saf su dolu beherler içerinde ultrasonik banyoda 15 dakika çalkalanır. Büyütme yapılacak olan camlar saf sudan çıkarılıp sıcak hava üflenerek (kurutma makinası) kurutulur (Yılmaz K. 2004).

A^IB^{II}C^{VI} bileşik grubundan olan CuGaSe₂ ince filmleri Vaksis PVD-Handy termal buharlaştırma sisteminde üretilmiştir.

3.2.1 Termal buharlaştırma (thermal evaporation) yöntemi

Termal buharlaştırma yöntemi vakum ortamında maddenin ısıtılarak madde yüzeyinden ayrılan atom ve moleküllerin taban yüzeyine tutulması işlemidir (Süvüt, 2005). Buharlaşma sıcaklıkları yüksek olan potalar içine yerleştirilmiş kaynak malzemenin bulunduğu pota üzerinden akım geçirilir. Bu akım sayesinde pota ısınır ve içerisinde bulunan madde buharlaşma sıcaklığına ulaştığında buharlaşarak vakum içinde yukarı hareket ederek alttaşlar üzerine toplanır. Büyütme işlemi sırasında alttaşın sıcaklığı da kullanıcı tarafından ayarlanabilir. Termal buharlaştırma yöntemi ile ince film elde etme üç ana birimden oluşur.

a) Vakum Çemberi: Bu birim pompa istasyonu ve basınç ölçüm sisteminden oluşur(Şekil 3.3).



Şekil 3.3: Paslanmaz çelik vakum çemberi

b) Büyütme Kaynakları ve Kontrolleri: Termal buharlaştırmayı oluşturan alt öğeleri içerir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: 1) vakum çemberi 2)DC motor 3) ISO 100 gözlem penceresi 4) Alttaş tutucu 5) Isıtıcı 6)Kesici (shutter) 7) Karanlık monitöt başlığı 8) Basınç ölçüm başlığı
9) Çemberin atmosfer anahtarı 10) Turbo pompa vakum kırma vanası 11) Turbo pompa 12-13-14) termal buharlaştırma güç kaynakları

c) Elektronik Cihaz Kabini : Bilgisayar ve büyütme kaynakları kısmında açıklanan öğelerin elektronik kontrollerinden oluşur (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: 1) Kontrol bilgisayarı 2) Ampermetreler ve termal buharlaştırma güç kaynakları göstergesi 3) Turba pompa kontrol kısmı 4) Sıcaklık PID kontrol kısmı 5) Ana şalter 6) Aç/Kapa anahtarı

Üzerine büyütme yapılacak olan alttaşlar numune tutucuya yerleştirilir. Önceden elde edilen ve toz haline getirilen bileşik erime sıcaklıkları oldukça yüksek olan (W, Mo, Ta gibi) metallerden yapılmış potanın üzerine konularak vakum çemberin içine yerleştirilir. Daha sonra basınç 5x10⁻⁵ Torr'un altına düştüğünde potanın bağlı olduğu iki elektroda yüksek gerilim uygulanarak ısıtma işlemine başlanır (Şekil 3.6). Üzerinden geçen yüksek akım sayesinde pota içerisindeki malzeme ısınarak buharlaşır ve alttaşın üzerine birikir. Bu şekilde malzeme istenilen kalınlıkta bilgisayardan kontrol edilerek elde edilir.



Şekil 3.6: Termal buharlaşma sisteminde akım uygulanan pota içindeki malzemenin görüntüsü

Tablo 3.1: Üretilen filmlerin genel bilgileri.

Bileşik Adı	Tavlama Sıcaklığı	Kalınlığı (µm)	İsimlendirme
CuGaSe ₂	-	0,68	CGS
CuGaSe ₂	100 ⁰ C	0,68	CGS-100
CuGaSe ₂	200 ⁰ C	0,68	CGS-200

3.3 Omik Metal Kontak Büyütme

Şekil 3.7'de görüldüğü gibi örneğe iki farklı geometride termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak metal kontak alınmaktadır. İstenilen geometriyi yakalamak için kontak alınmayacak kısımlara ince bakır levhadan geometriye göre kesilmiş maskeler hazırlanır. Maskeler deterjanlı su ile ultrasonik banyo kullanılarak iyice temizlenir. Temizlenen maskeler ince film üzerine uygun şekilde yerleştirilerek

teflon bant ile sarılır. Kontak almaya hazır hale gelen numuneler termal buharlaştırma sisteminin içine yerleştirilir. Omik kontak yapmak için kurşun, indiyum, alüminyum, kalay ve altın alaşımları kullanılır. Bu çalışmadaki numunelerde indiyum kullanılmıştır. Yeteri miktarda indiyum tungsten potanın içerisine konulmuştur. Bu potada vakum çemberinin içerisine yerleştirilmiştir. İnce film büyütme sırasındaki işlemler yapılarak indiyum farklı geometride maskelenmiş numunelerin üzerine büyütülmüştür.



Şekil 3.7: Omik kontak maskesi a) şerit b) Van der Pauw geometrisi

3.4 Yüzey Yapısı ve Element Analizi

Elde edilen ince filmlerin yüzey yapısı ve element analizi için X-ışını spektrometresi (XRD), enerji dağılım spektrometresi (EDXA) üniteli taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

3.4.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

SEM'de görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması ile oluşturulur. Odaklanan elektron demeti numune üzerinde taratılır ve meydana gelen etkileşimler sonucu oluşan yansımalar uygun algılayıcılarla toplanır. Toplanan ışınlar sinyal güçlendiriciden geçtikten sonra katot ışınları tüpünün ekranına aktarılır ve böylece görüntü oluşur (Flegler, 1993).

SEM, optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşur (şekil 3.8). Optik kolon kısmında elektron tabancası elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası ve ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler bulunur.



Şekil 3.8: SEM cihazının şematik görüntüsü (Bahar, 2010)

Mercekler elektron demetini numune üzerine odaklamaktadır. Tüm sistem 10⁻⁴ Pa değerinde vakum altında tutulmaktadır. Elektron demetinin numune ile etkileşimi sonucunda oluşan ışımaları ve elektron saçılmalarını toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcı ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Brundle, 1992).

3.4.2 Enerji dağılımlı X-ışınları analizi (EDXA)

Bu sistem ile nicel ve nitel gözlem yapılabilmektedir. Bu teknik SEM ile birleştirilmiş haldedir (Şekil 3.9). SEM'de numune üzerine gönderilen elektronlar numune ile olan etkileşimi sonucu bir takım saçılmalar yapar (Şekil 3.9). EDXA, elektron bombardımanına uğramış numune üzerinden saçılan X-ışınlarının emisyonu ölçer. X-ışını emisyonunun enerjisi ya da dalga boyu farklılık gösterir. Bu farklılık her bir elemente has değerdedir (Özkan, 2010).



Şekil 3.9: SEM ve EDXA sisteminin görüntüsü



Şekil 3.10: SEM'de gelen elektronların numune ile etkileşimi sonucu oluşan saçılmalar

3.4.3 X-ışını kırınımı (XRD) analizi

X-ışınları kristale zarar vermeksizin kristalin yapısı hakkında bilgi veren bir yöntemdir. X-ışınları dalga boyu yaklaşık 1A⁰ civarındadır ve bu atomlar arası uzaklık mertebesinde bir değer olduğundan kullanımı çok yaygındır. X-ışınları sayesinde bir kristaldeki düzlemler arası mesafe, tanecik ve kristal yönelimi, tanecik boyutu ve tanecik şekli ile ilgili bilgi sahibi olabiliyoruz.

X-ışını kırınımı, kristal düzlemine gönderilen X-ışınlarının kristalin atom düzlemine çarparak yansıması olayıdır. Ancak bu yansıma olayı aynalardaki gibi yüzeysel değildir. Atom düzlemlerine ulaşırken aldıkları yollar ve kristal yüzeyine gelme açısı önemlidir. X-ışınları her durumda kırınıma uğramazlar. Kırınım deseni oluşturabilmeleri için Bragg koşulunu sağlamaları gerekir. X-ışınlarının atom düzlemine gelme açısı θ , atom düzlemleri arası uzaklık *d* ve gelen x-ışınlarının dalgaboyu λ olmak üzere Bragg koşulu;

$$2dsin\theta = n\lambda \tag{3.1}$$



Şekil 3.11: Kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelmesi

XRD metoduyla ince filmin tanecik büyükleri Scherrer formülü ile hesaplanabilir.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{3.2}$$

Burada D, kristal büyüklüğü; λ , x-ışını dalgaboyu; β , radyan cinsinden kırınım pikinin yarı maksimum genişliği; θ , kırınım açısı ve K, ince filmin sabitidir (P. Scherrer,1918).



Şekil 3.12: XRD cihazının üstten görünümü

Burada X-ışını üreten (Sol üst) başlık ile dedektör (sağ üst) V şeklinde bir açı ile bağlanmıştır. Bu açı değişmekte olup ve tam ortalarına numune yerleştirilmektedir.

3.5 Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sistemi

Bu sistemle üretilen ince filmlerin sıcaklığa bağlı I-V karakteristikleri elde edilmektedir. Buna bağlı olarak da sıcaklığa bağlı iletkenlikleri hakkında bilgi sahibi olunmaktadır.

Sistem bilgisayar kontrolünde çalışan ve akım kaynağı olarak kullanılan Keithley 2400 akım-voltaj kaynak-ölçüm cihazı, soğutmalı Janis marka kriyostat, sıcaklığa bağlı ölçümler için ± 0.1 K'lik hassasiyete sahip Lake Shore 331 sıcaklık ünitesi ve numunenin oksitlenme, buzlanma gibi istenmeyen durumların meydana gelmesini önleyen PFEIFFER marka D-35614 model vakum vakum pompasından oluşmaktadır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13: Elektriksel iletkenlik ölçüm düzeneği

Omik kontak alınmış ince film kriyostat içerisine yerleştirildikten sonra sistem vakuma alınır. İstenilen vakum değerine ulaşıldıktan sonra sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri için kriyostatın üst kısmından sıvı azot konulur. Azot numunenin sıcaklığını düşürmek içindir. Numune istenilen sıcaklık değerine getirildiğinde bilgisayardan gerekli veriler girilerek ölçme işlemi başlatılır. Bu deneyde numune üzerine uygulanan akıma karşılık her sıcaklıkta numune üzerinden voltaj ölçülmektedir. Deney sonunda elde edilen verilerle üretilen ince filme ait direnç, özdirenç ve iletkenlik değerleri hesaplanarak sıcaklığa bağlı değişimler incelenmektedir.

3.6 Fotoiletkenlik Ölçüm Sistemi

Bu ölçümde de elektriksel iletkenlik ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği kullanılmıştır (Şekil 3.13). Elektriksel iletkenlik ölçümlerinden farklı olarak numune üzerine LED ışık kaynağından ışık gönderilmiştir. LED sayesinde numune üzerine 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 mA akım uygulanmıştır (Her akım değeri için sırasıyla ışık şiddetleri; 5001, 6313, 7616, 8891, 10201, 11445, ve 12708 lüxdür). Her sıcaklık bölgesinde voltaj uygulanan numune için önce LED'e akım verilmeden (karanlıkta), sonra da 40-100 mA arasında akım verilerek numune aydınlatılıp her durumda

numune üzerinden geçen akım ölçülmüştür. Bu veriler ışığında da numunenin iletkenliği incelenmiştir.



Şekil 3.14: Kriyostat içerisine yerleştirilmiş numune ve LED'in görünümü

3.7 Soğurma Ölçüm Sistemi

Soğurma ölçümünde amaç üretilen ince filmin yasak enerji aralığını belirlemektir. Bu ölçüm sırasında numune zarar görmemektedir. Soğurma ölçümleri oda sıcaklığında UNICO marka SQ 2802 UV/Vis spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil: 3.15). Kullanılan spektrometrenin tarama bölgesi 190-1100 nm arasındadır. Kullanılan spektrometre beş kısımdan oluşmaktadır:

1) Işık kaynağı olarak halojen ve deteryum lambaları,

2) İstenen dalga boyunu seçmek için ve ikinci dereceden radyasyonu yok etmek için monokromatör,

3) Numune koyma bölmesi,

4) Geçen ışığı alan ve elektrik sinyaline dönüştüren dedektör,

5) Soğurma ve geçirgenliği gösteren dijital göstergedir.



Şekil 3.15: UV-Vis spektrometresi

Spektrometre şu şekilde çalışmaktadır. Işık girişe odaklanır ve toplayıcı aynalar ışığı prizma üzerine gönderir. Prizma bir spektrum üretecek şekilde ışığı dağıtır ve ışık çıkışa yönlendirilir. Buradan çıkan ışık demeti filitreden geçerek örnek üzerine düşürülür. Filitreler kırınım ağından gelen ikinci derece istenmeyen radyasyonu engeller. Numuneyi geçen ışık demeti silikon fotodiyot dedektörüne gelir ve elektrik sinyaline dönüştürerek dijital göstergede görüntülenir (Gölcür, 2012).



Şekil 3.16: Bir UV-Vis spektrometresinin temel bileşenleri (Özkan, 2010)

Tek dalga boyuna ayrıştırılmış olan ışık numune üzerine düşer. Burada eğer fotonun enerjisi, yasak enerji bant aralığından daha büyük ise fotonlar soğurulur, enerji bant aralığından daha küçük ise fotonlar soğurulmadan direk geçer. Maddeden geçen ışığın ne kadar soğurulduğunu anlamak için geçen demet şiddetini ölçmek üzere düzeneğe detektör yerleştirilmiştir (Şener 2006).

3.8 Hall Etkisi Ölçüm Sistemi

Hall etkisi ölçüm sistemine yerleştirilen numune Van der Pauw tekniği (4 kontak) kullanılarak incelenmiştir. Hall deneyi ölçümleri özdirenç ölçümleri ile birleştirildiğinde yarıiletken ince filmin çoğunluk yük taşıyıcıları (tipi), yük taşıyıcılarının yoğunluğu ve mobilitesi hakkında direk bilgi edinilebilir.



Şekil 3.17: Hall etkisi deneyinin şematik diyagramı

Hall olayı deneyinde direnç ve akımı ölçmek için Van der Pauw tekniğinden yararlanılır. Van der Pauw tekniğinin geometrileri şekilde gösterilmektedir.



Şekil 3.18: Hall ölçümünde kullanılan örnek geometrileri (Gölcür D, 2012)

Kontakların ikisinden akım uygulanırken diğer iki kontaktan potansiyel fark ölçülür. Bu teknikle serbest formlu levhaların özdirenç ölçümleri yapılmaktadır. Bunun için örneğin kenarlarından dört kontak alınır. Özdirenci hesaplayabilmek için şekil 3.19'da görüldüğü gibi A, B, C ve D noktalarından elektrotlar numune üzerine değdirilerek R_{AB,CD} direnci ölçülür ve A ve B noktaları arasındaki akıma karşılık gelen D ve C noktaları arasındaki V_D-V_C potansiyeli olarak tarif edilir. R_{BC,DA} direnci de benzer şekilde bulunur. Aşağıdaki (3.3) formülü ile özdirenç bulunur (Berger, 1958).

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left[\frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \right] f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) (\Omega \text{cm})$$
(3.3)

t: numunenin kalınlığı

R_{AB,CD}: A-B temas noktalarına karşı C-D'de oluşan direnç

R_{BC,DA}: B-C temas noktalarına karşı D-A'de oluşan direnç

f: RAB, CD ve RBC, DA değerlerinin farklı çıkması durumundaki düzeltme faktörü



Şekil 3.19: Van der Pauw metodu ölçme teknikleri (Özdemir R., 2010)

Van der Pauw tekniğinde Hall ölçümünün amacı V_H Hall gerilimini ölçerek yüzey taşıyıcı yoğunluğunu belirlemektir. Hall gerilim ölçümü, sabit bir akım ve örnek düzlemine dik bir manyetik alan uygulanmasıyla birlikte bir dizi gerilim ölçümünden ibarettir. V_H'ı ölçmek için bir I akımı karşılıklı kontak çifti A ve C'den geçmeye zorlanır ve bunun karşısındaki geri kalan kontak çiftleri B ve D'den ise V_H Hall gerilimi ölçülür. Hall voltajının belirlenmesiyle birlikte yüzey taşıyıcı yoğunluğu $n = \frac{IB}{q|V_H|}$ eşitliği kullanılarak belirlenir (Gölcür, 2012). Hall mobilitesi, yüzey taşıyıcı yoğunluğu *n* (veya *p*) ve yüzey direnç ölçümünden sağlanan R_s'den $\mu = 1/qn_sR_s$ (cm²V⁻¹s⁻¹) eşitliği kullanılarak bulunur.



Şekil 3.20: Hall etkisi deney setinin şematik gösterimi 1) Numunenin yerleştirildiği
kriyostat 2) 1.2 Teslalık GMW magnetleri 3) Magnetler için güç kaynağı 4) Akım kaynağı 5) Gerilim ölçümleri için veri kaydedicisi ve ölçülen gerilim uçlarını ölçüm esnasında değiştirmek için anahtarlama kartı 6) Sıcaklık kontrol ünitesi 7)
LABVIEW programı ile destekli bilgisayar 8) Sistemi soğutmak için helyum kompresör 9) Turbo moleküler vakum pompası 10)Magnetler için su soğutma sistemi

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 CuGaSe₂ İnce Filmlerinin Üretimi

CuGaSe₂ ince filmi oda sıcaklığında (soğuk) termal buharlaştırma yöntemi ile büyütülmüş ve daha sonra üretilen filmler 100 ^oC ve 200 ^oC sıcaklıklarda 45 dakika tavlanmıştır. Yapılan deneyler sonucu CuGaSe₂ ince filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmıştır. Bu bölümde, yapılan deneyler sonucu elde edilen bulgular ışığında CGS, CGS-100 ve CGS-200 yarıiletken ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri tartışılmıştır.

4.2 CuGaSe₂ İnce Filmlerinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi



4.2.1 XRD analizi

Şekil 4.1: a) CGS b) CGS-100 c) CGS-200 XRD analizi sonuçları

Üretilen ince filmlerin XRD analizleri yapılarak tavlamanın filmlerin yapısal özellikleri üzerinde etkisi araştırılmıştır. Filmlerin X-ışını kırınım desenleri 20⁰-70⁰ aralığında elde edilmiştir. Şekil 4.1'de filmlerin elde edilen XRD spektrumları verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi tavlamanın filmlerin yapısı üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır. Üretilen CGS, CGS-100 ve CGS-200 filmleri amorf yapıya sahiptir.

Yüzdece Ağırlık %	Atomik Ağırlık %
21,16	24,20
25,87	27,00
52,97	48,80
	Yüzdece Ağırlık % 21,16 25,87 52,97

Tablo 4.1: CuGaSe₂ bileşiğine ait EDXA analiz sonuçları

Tablo 4.2:	CGS-200	numunesine	ait EDXA	analiz sonuç	ları
-------------------	---------	------------	----------	--------------	------

Element	Yüzdece Ağırlık %	Atomik Ağırlık %
Cu	3,28	4,41
Ga	42,91	45,27
Se	53,81	50,32

Tablo 4.1'deki CuGaSe₂ bileşiğinin (toz halde) EDXA analiz sonuçlarına göre yüzeyce ağırlık ve atomik ağırlık yüzdeleri verilmiştir. Sonuçlar, yaklaşık olarak CuGaSe₂ bileşiğinin 1:1:2 stokiyometrik oranlarına uygun çıkmıştır. Ancak, Tablo 4.2'deki CGS-200 ince filminin EDXA sonuçlarını kaynak bileşiğin oranları ile karşılaştıracak olursak yüzeyce ağırlık ve atomik ağırlık yüzdeleri olarak Cu atomu oranının belirgin bir şekilde düştüğü, Se atomları oranının aynı kaldığı ve Ga atomları oranının ise yaklaşık Cu atomları oranının düşüşü kadar yükseldiği gözlenmiştir. Bu durum Cu atomlarının film yüzeyinden uzakta belli bölgelerde birikmiş (segregation) olabileceğini göstermektedir.

4.3 CuGaSe₂ İnce Filmlerinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

4.3.1 Elektriksel ölçüm sonuçları

Termal buharlaştırma yöntemi ile elde edilen CGS, CGS-100 ve CGS-200 ince filmlerin elektriksel iletkenlik ölçümlerinin yapılabilmesi için şerit kontak yöntemi uygulanmıştır. Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri sıvı azot soğutmalı kriyostat ile 80-420 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Numune sıcaklığı, Lake Shore 331 sıcaklık kontrol ünitesi yardımıyla ±0,1 K hassasiyetiyle kontrol edilmiştir. Akım kaynağı olarak ve voltaj ölçümü için Keithley 2400 cihazı kullanılmıştır. Üretilen filmlerin üzerindeki indiyum kontakların omik olup olmadığı değişik sıcaklıklarda test edilmiştir ve her üç numune için akım ile voltajın lineer olarak değiştiği gözlenmiştir. CGS, CGS-100 ve CGS-200 numunelerinin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişim grafikleri Şekil 4.2 'de verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi filmlerin iletkenlikleri sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir ve elde edilen ince filmler yarıiletken davranışı göstermektedir. Numunelere ait oda sıcaklığındaki özdirenç ve iletkenlik değerleri Tablo 4.3' de verilmiştir.

Tablo 4.3: Yarıiletken numunelere ait oda sıcaklığındaki (T=300 K) özdirenç ve iletkenlik değerleri.

Numune	Özdirenç (Ω. cm)	İletkenlik (Ω. <i>cm</i>) ⁻¹
CGS	3,75	0,27
CGS-100	1,66	0,60
CGS-200	0,72	1,39



Şekil 4.2 : a) CGS b) CGS-100 c) CGS-200 ince filmlerinin $Ln(\sigma)$ -1000/T değişimi

Şekil 4.2'deki grafiklerde her bir numunenin iletim mekanizmalarını tespit etmek için iletkenlik verileri,

$$\sigma = \sigma_0 exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \tag{4.1}$$

ile verilen iletkenlik ifadesi ile analiz edildi. Bu ifadeye göre $Ln(\sigma)$ -1000/T değişiminin lineer olduğu her değişik sıcaklık bölgesi o sıcaklık değerleri aralığında E_a aktivasyon enerjilerini verir. 80-400 K sıcaklık aralıklarında CGS, CGS-100 ve CGS-200 numunelerine ait aktivasyon enerjileri Tablo 4.4'de verilmiştir. Her bir film için sıcaklık arttıkça aktivasyon enerjisinin arttığı gözlenmiştir. Bu artışın sebebi sıcaklık ile daha derin seviyelerdeki elektronların uyarılabilmesidir. Ayrıca filmlerin tavlama sıcaklığı arttıkça aktivasyon enerjilerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum tavlama etkisi ile filmlerin biraz daha düzenli yapıya geçmeleri ve buna bağlı olarak bazı derin lokalize seviyelerin yok olması ile açıklanabilir.

Tablo 4.4: CGS, CGS-100 ve CGS-200 numunelerinin Şekil 4.2'deki grafiksonuçlarına göre aktivasyon enerjileri

Numuneler	E _{a1} (meV)	E _{a2} (meV)	E _{a3} (meV)	E_{a4} (meV)
CGS	31	15	7	-
CGS-100	26,7	9,2	6,1	3,3
CGS-200	22,6	5,7	-	-

Yarıiletken ince filmlerdeki iletim mekanizmalarını araştırmak için sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçüm verileri Mott'un sıçrama iletim mekanizması teorisine göre analiz edilmiştir. Bu teoriye göre iletkenlik;

$$\sigma\sqrt{T} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}$$

$$4.2$$

şeklinde verilmektedir (Mott 1979).

Numune	Sıcaklık (K)	Т ₀ (К)	α (cm ⁻¹)	N(E _F) (cm ⁻³ eV ⁻¹)	R(cm)	W (meV)	αR	k _B T (meV)
CGS	90-150	7601	$27 \text{ x} 10^3$	$4,54 \text{ x}10^{14}$	4,29 x10 ⁻⁵	6,6	1,158	8,50
000	150-390	54127	15 x10 ⁴	1,17 x10 ¹⁶	1,02 x10 ⁻⁵	19,0	1,572	17,20
CGS-100	80-200	839	$62 \text{ x} 10^2$	4,83 x10 ¹³	10 x10 ⁻³	4,96	0,614	12,07
005-100	200-390	5017	$22 \text{ x} 10^3$	3,98 x10 ¹⁴	3,54 x10 ⁻⁵	13,58	0,796	25,44
CGS-200	80-210	2163,2	$17 \text{ x} 10^3$	4,68 x10 ¹⁴	4,30 x10 ⁻⁵	6,46	0,771	2,50
200	210-390	1572,4	$14 \text{ x} 10^3$	3,29 x10 ¹⁴	4,14 x10 ⁻⁵	10,29	0,593	25,87

Tablo 4.5 : Yariiletken ince film numunelerin Mott parametreleri.

Tablo 4.5'de verilen N(E_F) Fermi enerji seviyesinde lokalize olmuş durum yoğunluğu, W ortalama sıçrama enerjisi, R en yakın mesafeler arası ortalama sıçrama mesafesi, k_BT yük taşıyıcılarının belirli bir sıcaklıktaki termal enerjileri ve α sönüm parametresidir. Mott'un teorisine göre sıçrama iletim mekanizmasının baskın olabilmesi için, W>k_BT, α R>1 ve T₀>10³ şartlarının sağlanması gerekmektedir.

 $Ln(\sigma)$ -T^{-1/4} değişimi kullanılarak T₀ ve σ_0 değerleri hesaplanır ve Tablo 4.5 'deki diğer Mott parametreleri bu iki değer kullanılarak bulunur.

Her üç numune için hiçbir sıcaklık bölgesinde sıçrama iletim mekanizmasının baskın olmadığı gözlenmiştir. Bu sonuç, aktivasyon enerjisinin ortalama termal enerji değerinden büyük olduğu bölgelerde iletimin termal uyarılma (thermal excitation) ile, küçük olduğu bölgelerde ise tünelleme ile olduğunu gösterir. CGS, numunesi için, düşük sıcaklık bölgesinde, yani 90-150 K sıcaklık aralığında tünelleme iletim mekanizması baskındır. 150-390 K sıcaklık aralığında ise aktivasyon enerjisi k_BT değerinden büyük olduğu için termal uyarılma iletim mekanizması baskındır. CGS-100 numunesi için düşük sıcaklık bölgesinde (80-200 K) itenelleme akım mekanizması baskın iken yüksek sıcaklık bölgesinde (200-390 K) iletim termal uyarılma ile gerçekleşir. Son olarak, CGS-200 numunesi için k_BT tüm sıcaklıklarda aktivasyon enerjisinden küçük olduğu için iletim taşıyıcıların termal enerji ile uyarılmaları sonucu gerçekleşmektedir. Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümlerinden tavlama sonucu termal uyarılmanın daha geniş sıcaklık aralığında etkin hale geldiği görülmüştür. 100 °C ve 200 °C sıcaklıklarında tavlama, XRD

ölçümlerinden görüldüğü gibi oda sıcaklığında büyütülmüş yapıyı gözlenebilir bir şekilde değiştirmese de, film özdirenç değerlerinde bir miktar düşüşe neden olmuş bu da yapının az da olsa daha düzenli hale geçtiğini göstermektedir.

4.3.2 Hall etkisi ölçüm sonuçları

 $0.68 \ \mu m$ kalınlığındaki CGS, CGS-100 ve CGS-200 numunelerinin Hall etkisi ölçümleri sonucunda taşıyıcı yoğunluğu (n_e), Hall voltajı (V_H), Hall mobilitesi (μ_H) ve öz direnci (ρ) bulunmuştur. Tablo 4.3'de CGS, CGS-100 ve CGS-200 numunelerinin Hall etkisi deneyi sonuçlarında elde edilen değerleri verilmiştir. Hall voltajının negatif işaretleri yarıiletken numunelerin n tipi iletkenliğe sahip olduklarını göstermiştir.

Tablo 4.6: CGS, CGS-100 ve CGS-200 numunelerinin oda sıcaklığında (T=300 K) Hall etkisi ölçüm sonuçları.

Numune	Sıcaklık	ρ (Ω.cm)	$V_{\mathrm{H}}\left(\mathbf{V}\right)$	μ_{H}	$n_e (cm^{-3})$	tip
	(K)			(cm ² /V.s)		
CGS	300	3,75	$-5,52 \times 10^{-3}$	43,1	$2,00 \times 10^{15}$	n
CGS-100	300	1,66	-1,79x10 ⁻³	56,6	$6,16 \times 10^{15}$	n
CGS-200	300	0,72	$-1,58 \times 10^{-3}$	61,2	$6,98 \times 10^{15}$	n

CGS, CGS-100 ve CGS-200 numunelerinin taşıyıcı yoğunluğunun 40-400 K sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı değişim grafikleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklıkla;

$$n = n_0 exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \tag{4.3}$$

ifadesine uygun olarak değiştiği gözlenmiştir. Filmlerin tavlama sıcaklığındaki artışın, taşıyıcı yoğunluğuna belirgin bir etkisi olmadığı fakat az miktarda arttığı Tablo 4.6 'den görülebilmektedir.



Şekil 4.3: a) CGS **b)** CGS-100 **c)** CGS-200 numuneleri için taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.4: a) CGS b) CGS-100 c) CGS-200 filmlerinin mobilite-sıcaklık değişimleri

CGS, CGS-100 ve CGS-200 filmlerinin mobilite-sıcaklık (µ-T) değişimi grafikleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Mobilite değerleri her üç örnek içinde yaklaşık 100 K sıcaklığa kadar artmış ve daha sonra belirgin bir şekilde azalmıştır.

İnce filmlerin üretilmesi sürecinde, hassas davranılmasına rağmen kristal yapıda safsızlıklar ve örgü kusurları oluşmaktadır. Üretilen yarıiletken ince film içerisindeki bir elektron bu kusurlardan etkilenerek hareketini uzun mesafede devam ettiremez. Hareketi sırasında yapı içerisindeki safsızlık atomları ya da kusurlardan saçılmaya uğrar. Elektronun bu şekilde durumunu değiştirmesi saçılma mekanizması olarak ifade edilir (Yurdugül, 2005).

Mobilite çeşitli saçılma mekanizmalarıyla farklı değerler alan ortalama serbest zamana bağlı bir niceliktir. Mobilitenin sıcaklık bağımlılığı genellikle $\mu \propto T^n$ şeklinde olup, n değeri ise düşük ve yüksek sıcaklıklarda saçılmalara bağlı bir sabittir. Farklı n değerlerine karşılık farklı saçılma mekanizmalarının örgü içinde baskın olduğu söylenebilir. Filmlerdeki baskın saçılma mekanizmasını belirleyebilmek için Şekil 4.5'de verilen Log(μ)-Log(T) grafikleri analiz ediliştir. Elde edilen n değerleri Tablo 4.7 'de özetlenmiştir.



Şekil 4.5: a) CGS b) CGS-100 c) CGS-200 filmlerinin $Log(\mu)$ -Log(T) değişim grafikleri.

Numune	Sıcaklık Aralığı (K)	n
CGS	45-76	0.58
CGS	107-158	-0.58
CGS	168-178	-1.48
CGS	261-302	-2.53
CGS-100	40-92	2.68
CGS-100	133-298	-1.48
CGS-200	40-76	2.35
CGS-200	96-230	-0.64
CGS-200	240-282	-1.90

Tablo 4.7: CGS, CGS-100 ve CGS-200 filmlerinin belirli sıcaklık aralıklarındaki

 saçılma mekanizmaları

Tablo 4.5'deki n değerleri $\mu \sim T^n$ 'deki saçılma mekanizmalarını belirlemek için kullanılan sıcaklığın üstel bir değeridir ve n'in aldığı değerlere bağlı olarak ince filmlerin saçılma mekanizmaları hakkında bilgi elde edilmektedir.

Yüksek sıcaklıklarda mobilitenin $\mu \alpha T^{-3/2}$ şeklinde sıcaklıkla doğrusal bir değişim gösterdiği bölgede ısısal titreşimlerden ortaya çıkan akustik örgü (fonon) saçılma mekanizması baskındır (Sheng, 1977).

Düşük sıcaklık bölgesinde mobilitenin sıcaklıkla $\mu \alpha T^{3/2}$ şeklinde doğrusal bir değişim göstermesi bu bölgede baskın mekanizmanın iyonize safsızlık saçılması olduğunu göstermektedir (Sheng, 1977).

Mobilitenin sıcaklığa yaklaşık $\mu \alpha T^{-1/2}$ şeklinde bağlı olduğu bölgelerde polar optik fonon (piezoelektrik) saçılması baskındır (Sheng, 1977).

Mobilitenin $\mu \alpha T^{1/2}$ değerine karşılık geldiği bölgelerde ise nötral dönor safsızlık saçılma mekanizmasının baskın olduğunu gösterir (Sheng, 1977).

Bütün yarıiletkenler atomların sıralanmasında bir safsızlık ihtiva ederler. Kristal yapıdaki atom boşlukları ve yapısal bozukluklar kristalde bir gerilme meydana getirirler. Bu gerilme kristal potansiyelinin bozulmasına neden olur. Bu tip bir potansiyelden elektron saçılmaları dislokasyon saçılması veya kusur (defect) saçılması olarak adlandırılırlar. Bu durum n=2 değerine karşılık gelir (Pödör B., 1996, Gallaghe C., 1952, Vogel AF. L. 1956).

4.3.3 Fotoiletkenlik ölçüm sonuçları

Yarıiletken ince filmlerin ışığa karşı duyarlılıklarını belirlemek için sıcaklığa bağlı fotoiletkenlik ölçümleri 80-410 K aralığında yapılmıştır. Fotoiletkenlik, aydınlık ortamda ölçülen iletkenlikten karanlık ortamda ölçülen iletkenlik değerinin çıkarılması ile bulunur. Deney sonucunda elde edilen fotoiletkenliğin sıcaklıkla değişim grafikleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi ışık şiddeti arttıkça fotoiletkenlik değeri artmaktadır.



Şekil 4.6: a) CGS **b)** CGS-100 **c)** CGS-200 filmlerinin değişik ışık şiddetlerinde sıcaklığa bağlı foto-iletkenlik değişimleri.

Fotoiletkenliğin ışık şiddetine bağımlılığı dengede olmayan foto-taşıyıcıların yeniden birleşme mekanizmaları ile açıklanır. Bu yeniden birleşme merkezlerinin karakteristiği, fotoakım-ışık şiddeti bağımlılığının değişik sıcaklıklarda ölçülmesi ile elde edilebilir. Her bir örnek için 300 K sıcaklıktaki fotoakım- ışık şiddeti değişimi grafiği şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7: 300 K sıcaklıkta **a**) CGS, **b**) CGS-100 ve **c**) CGS-200 ince filmlerinin fotoakım-ışık şiddeti değişimi.

Fotoakımla ışık şiddeti arasındaki bağıntı $I_{ph} \sim \phi^r$ olarak verilir (Bube, 1960). Burada r kuvveti dengede olmayan taşıyıcıların yeniden birleşme mekanizmasının bir fonksiyonudur. Fotoakım-ışık şiddeti değişim grafiğinden r değeri bulunabilir. CGS, CGS-100 ve CGS-200 numuneleri için 300 K sıcaklıkta hesaplanan r değerleri sırasıyla 0,74, 0,63 ve 0,44 tür. Burada n değerinin 0,5 olması bimoleküler yeniden birleşme mekanizması, 1 olması monomoleküler yeniden birleşme mekanizmasına karşılık gelmektedir. Filmlerin tavlama sıcaklığının artışı ile r değerinin 0,5 değerine yaklaşığı gözlenmiştir (Bube, 1970).

4.3.4 Optik soğurma ölçüm sonuçları

CGS, CGS-100 ve CGS-200 ince filmlerinin oda sıcaklığında temel soğurma spektrumları 190-1100 nm dalgaboyu tarama bölgesine sahip UNICO marka SQ 2802 UV/VIS spektrometre cihazı ile elde edilmiştir. Elde edilen ince filmlerin $(\alpha hv)^{1/N}$ 'ye karşı foton enerjisi değişim grafikleri, direk geçişli (N=1/2) ve indirek geçişli (N=2) bant aralıkları için çizdirilmiştir. Yapılan analiz neticesinde her üç yarıiletken filminde direk geçişli bant yapısına sahip oldukları belirlenmiştir.

Her üç örnek için de, soğurma yaklaşık 700 nm dalga boyundan başlayarak 630 nm dalga boyuna kadar hızlı biçimde artmaktadır. Bu soğurma sınırının dışında 700 nm dalga boyundan daha büyük dalga boylarında materyal hemen hemen geçirgen ve 630 nm dalga boyundan küçük dalga boylarında ise kuvvetli soğurma özelliği göstermektedir. Şekil 4.8'deki grafiklerde değişimin lineer kısımlarının hv eksenini kestiği bölge numunenin yasak enerji aralığını vermektedir. Her bir numune için yasak enerji aralığı değerleri Tablo 4.9'da verilmiştir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla filmlerin yasak enerji bant aralığı değerlerinin çok belirgin bir değişim göstermediği fakat 2,74 eV'dan 2,88 eV'a arttığı gözlenmiştir.

Tablo 4.8: CGS, CGS-100 ve CGS-200 ince filmlerinin yasak enerji aralıkları

Numuneler	Yasak Enerji Aralığı E _g (eV)
CGS	2,74
CGS-100	2,76
CGS-200	2,88



Şekil 4.8: CGS, CGS-100 ve CGS-200 ince filmlerinin soğurma katsayısının foton enerjisine göre değişimi

5. SONUÇ YORUM

Bu çalışmada termal buharlaştırma yöntemi ile üretilmiş A^IB^{III}X^{VI} grubuna dahil olan CuGaSe₂ ince filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarında yapısal, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmıştır.

Filmlerin stokiyometrileri ve yapıları EDXA üniteli taramalı elektron mikroskobu ve X-ışını kırınım tekniği ile incelenmiştir. EDXA analizi sonucunda elde edilen külçe şeklindeki CuGaSe₂ bileşiğinin 1:1:2 oranına uygun olarak stokiyometrik olduğu görülmüştür. XRD sonuçlarından ise filmlerin amorf yapıya sahip oldukları ve 200 °C'ye kadar uygulanan büyütme sonrası tavlama ile yapının değişmediği belirlenmiştir.

Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümlerinden CGS, CGS-100 ve CGS-200 filmlerinin iletkenliklerinin sıcaklıkla üstel olarak değiştiği ve elde edilen ince filmlerin yarıiletken davranışa sahip oldukları belirlenmiştir.

CGS, CGS-100 ve CGS-200 filmlerinin $Ln(\sigma)$ -1000/T grafiklerinin eğimlerinden yararlanarak filmlerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre tavlama sıcaklığı arttıkça filmlerin aktivasyon enerjilerinin düştüğü gözlenmiştir. $Ln(\sigma)$ -1000/T ve $Ln(\sigma)$ -T^{-1/4} grafiklerinden yararlanılarak her bir numunenin değişik sıcaklık bölgelerinde etkin iletim mekanizmaları araştırılmıştır. Bu analizler sonucunda; her üç numune için hiçbir sıcaklık bölgesinde sıçrama (hopping) iletim mekanizmasının baskın olmadığı gözlenmiştir. CGS, numunesi için, 90-150 K sıcaklık aralığında tünelleme ve 150-390 K sıcaklık aralığında ise aktivasyon enerjisi k_BT değerinden büyük olduğu için termal uyarım iletim mekanizması baskındır. CGS-100 numunesi için düşük sıcaklık bölgesinde (80-200) tünelleme akım mekanizması baskın iken yüksek sıcaklık bölgesinde (200-390) termal uyarım akım mekanizması baskındır. CGS-200 numunesi için k_BT tüm sıcaklıklarda aktivasyon enerjisinden küçük olduğu için iletim taşıyıcıların termal enerji ile uyarılmaları sonucu gerçekleşmektedir. Yarıiletken davranış gösteren CGS, CGS-100 ve CGS-200 ince filmlerinin Hall etkisi ölçüm sonuçlarına göre n-tipi iletkenliğe sahip oldukları tespit edilmiştir. Bütün numunelerde yarıiletken davranışa uygun olarak sıcaklıkla taşıyıcı yoğunluğunun üstel olarak arttığı gözlenmiştir. Tavlama etkisi, incelenen filmlerin taşıyıcı yoğunluğunda az da olsa artışa neden olmuştur. Yine Hall etkisi ölçümü verilerine dayanarak CGS, CGS-100 ve CGS-200 filmlerinin µ-T değişimi incelenmiş ve mobilite değerleri her üç örnek içinde yaklaşık 100 K sıcaklığa kadar artmış ve daha sonra belirgin bir şekilde azalma göstermiştir.

CGS, CGS-100 ve CGS-200 yarıiletken ince filmlerin ışığa karşı duyarlılıklarını belirlemek için sıcaklığa bağlı fotoiletkenlik ölçümleri 80-410 K aralığında yapılmıştır. Deney sonucunda fotoakıma karşılık ışık şiddeti değişimi incelenmiştir. Fotoakım-ışık şiddeti değişimi $I_{ph} \sim \phi^r$ bağımlılığına göre incelenmiş ve filmlerin tavlama sıcaklığının artışı ile *r* değerinin 0,5 değerine yaklaştığı gözlenmiştir.

CGS, CGS-100 ve CGS-200 ince filmlerinin oda sıcaklığında temel soğurma spektrumları 190-1100 nm dalgaboyu tarama bölgesinde elde edilmiştir. Elde edilen ince filmlerin $(\alpha h \upsilon)^{1/N}$ 'ye karşı foton enerjisi değişim grafikleri, direk geçişli (N=1/2) ve indirek geçişli (N=2) bant aralıkları için çizdirilmiştir. Yapılan analiz neticesinde her üç yarıiletken filmin direk geçişli bant yapısına sahip olduğu gözlenmiştir. Soğurma 700 nm dalga boyundan başlayarak 630 nm dalga boyuna kadar hızlı biçimde artmaktadır. Tavlama ile filmlerin band aralıklarının 2,74 eV'dan 2,88 eV'a artttığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Akaltun A., 2006: CdSe, ZnSe ve CdxZn1-xSe Yarıiletken İnce Filmlerinin SILAR Tekniği İle Büyütülmesi Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi 1-3
- Akgöz, A., 2010: Polianilin-Pomza Kompozitinin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli
- Akyüz, İ.,2005: CdO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Al Katkılama ve Tavlama İşlemlerinin Etkileri, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Alkaya, A., 2005: Amorf Silikon Güneş Pillerinde Fototaşıyıcı Rekombinasyon Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Allison, J., 1990: Electronic Engneering Semiconductors and Devices, Mc Graw -Hill Book Company, London.
- Al-Nahass M.M., Frag A.A.M, Soliman H.S., 2011: Optical absorption and dispersion characterizations of CuGaSe2 thin films prepared, Optics International, London.
- **Bar-Lev, A.,** 1984: Semiconductors and Electronic Devices, Prentice Hall International, London.
- Baz, Z., 2008: Atmalı Filtreli Katodik Vakum Depolama Yöntemiyle Çinko Nitrür (Zn3N2) Üretimi ve Optiksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana
- Beiser, A., 1997: Modern Fiziğin Kavramları, (çev. G. Önengüt), Akademi Yayınları, İstanbul.

Berger, L.I., 1958. Van Der Pauw, Philips Research Reports, 13, 1-18.

Brodsky, M.H., 1979: Amorphous Semiconducturs, Springer Verlag, Berlin.

Brundle, C.R., Eves, C.A., Wilson, Jr.S., 1992: Ebcyclopedia of Materials

- **Bube, R.H.,** 1970: Photoconductivity of Solids, John Wiley & Sons Inc., London.
- Chihiro H., 2009: Basic Semiconductors Physics Springer Osaka 287-291

Çolak Ü., 2006: Ge Yarıiletken Numunelerinin Elektriksel Karakterizasyonu Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi

El-Nahass M.M., Ark., 2011: Optical absorption and dispersion

characterizations of CuGaSe₂ thin films prepared

Eid A.H., Ark., 2008: Journal of Applied Sciences Research, 4(3): 319-330

- Flegler, S.L., Heckman, J.W., Klomparens, K.L., 1993: Scanning and Transmission Elektron Microscopy: An Introduction, Oxford Univ. Press, ISBN [0-19-510751-9].
- Fernandez A.M., Turner J.A., 2011: Cu–Ga–Se thin films prepared by a combination of electrodeposition and evaporation techniques, Jornual of Solar Energy, 86 1045-1052, Mexico
- Gallaghe, C. R, "Elements of germanium" Phys. Rev., B15(2): 823-827 (1952).
- Gölcür D., 2012: CdInTe İnce Filmlerinin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- Güneri E., 2009: Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilmiş SnS İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi
- Kara K., 2008: Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle P-tipi ZnO (Çinko Oksit) Üretimi ve Yapısal Özellikleri, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- Kılınç T., 2006: Zn₁-xFexS İnce Filmlerinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi 1-2
- Kırmızıgül F., 2008: CdO İnce filmlerin Püskürtme Yöntemi İle Hazırlanması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi Adana,
- **Kittel C.,** 1996: Katıhal Fiziğine Giriş, (Çrv. B. Karaoğlu), Güven Yayınları, İstanbul.
- Karabulut O., 2003: Structural, Electrical and Optical Characterization of Nand Si Implanted GaSe Single Crystal Grown By Brigman Method, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 17-20
- Kırmızıgül F., 2008: CdO İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemi ile Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana
- Nag B.R., 1980: Electron Transport in Compound Semiconductors, Springer Verlay, Berlin
- Mckelvey J.P., 1960: Solid Stateand Semiconductor Physics, Harper & Row Pres, New York.
- Neamen D. A., 1997: Semiconductor Physics and Devices, Irwin Book Team.
- Meeder A., Ark., 2002: Photoluminescence and subband gap absorption of CuGaSe₂ thin films
- Nishiwaki A., Ark., 2003: Surface treatments and properties of CuGaSe2 thin films for solar cell applications, Thin Solid Films, 431-432 296-300, Germany
- Mott N.F. and Davis E.A., 1971: Electronic Processes in Non Crystalline Materials, Claredon Press Oxford Univ., London.
- Omar M. A., 1975: Elementary Solid Sta. Rustresistantpotatoes, United Kingdom Patent, Node Physics, Addison-Wesley Publishing Company Inc, Menlo Park California.
- Oral M., 1979: Güneş Pilleri, Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir.
- **Oumous H., Hadırı H.,** 2001: Optical and electrical properties of annealed CdS thin films obtained f rom a chemical sol ut i on. Thin Solid Films,386:87-90.

- Özdemir R., 2010: Elektrodepolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Özdirenç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yardımıyla İncelenmesi, Kiilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- Özkan, M., 2010: Termoiyonik Vakum Ark (TVA) Tekniği ile II-VI Grubu Bazı Yarıiletken Bileşiklerin İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Pankove, J. I., 1971: Optical Process in Semiconductors. Dover Publicat ions, Inc. New York, 422s.
- Pödör, B., "Semiconductors" Phys. Stat.Sol., 16:K 176-181 (1966).
- Sarı, H., 2008: Yarıiletkenler ve Optik Özellikler, Yüksek Lisans Ders Notları, Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara.

Scherrer, P., 1918: Nach. Ges. Wiss Göttingen, 9

- Schenker O., Klenk M., Bucker E., 2000: Some results from CuGaSe2 solar cells prepared by rapid thermal processing, Thin Solid Films, 361-362 454-457 Germany
- Schön J. H., Bucher E. 2001: Electrical properties of n-type CuGaSe₂, Jornual of Thin Solid Films, 387 23-25, Germany
- Sheng S. Li, 1977: The Dopant Density and Temperature Depence of Electron Mobility and Resistivity in N-Type Silicon, U.S. Goverment Printing Office, Washington.
- Siebentritt S., 2004 : Hole transport mechanisms in CuGaSe₂, Jornual of Thin Solid Films, 480-481 312-317, Germany
- Süvüt, H.H., 2005: Değişik Yöntemlerle Elde Edilen CdS'ün Optik ve Elektriksel Özelliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Sze, S. M., 1985. Physics of Semicnducturs Devices, John Wiley and Sons. 523 s. New.

- Şener, D., 2006: Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlana Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Takanoğlu D., 2011: Katkısız ve Katkılı CdSe İnce Filmlerinin Optik ve Elektrik Özelliklerinin Araştırılması, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- Taylo, J.R., Zafaritos, C.D., 1996: (Çev. Bekir Karaoğlu) Fizik ve Mühendislikte Modern Fizik, Bilgi Tek Yayıncılık, İstanbul, 455s.
- **Tunalıoğlu S.Ş.,** 2007: InGaP Yarıiletkeninde Mobilite Analizi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi 37
- Vogel, AF.L., 1956: "Solid State and semiconductor elements" j. Metals, 8:946-952
- Yazıcı, D., 2007: Fosfin Metal Komplekslerin Fiziksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Yılmaz, K. 2004: Investigation of InSe Thin Film Based Devices, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yurdagül, Ü., 2005: LEC Tekniği ile Büyütülen Te Katkılı n-tipi InSb Yarıiletkeninde Sıcaklık Bağımlı Manyetik ve Elektron İletim Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- **Zor, M.,** 1982: Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInSn2 Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: H. Meltem CEYLAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Akseki, 13.06.1987

Adres: Siteler Mah. 6255. Sok. No:10 Kat:1 Kınıklı, Denizli

Lisans Üniversite: Muğla Üniversitesi

