T.C. PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI

FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ VE DOKTOR BLADE KAPLAMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN CuInSe₂ İNCE FİLMLERİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CANSU AYTUĞ

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2020

T.C. PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI



FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ VE DOKTOR BLADE KAPLAMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN CuInSe₂ İNCE FİLMLERİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CANSU AYTUĞ

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2020

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.

CANSU AYTUĞ

ÖZET

FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ VE DOKTOR BLADE KAPLAMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİLEN CuInSe2 İNCE FİLMLERİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ CANSU AYTUĞ PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI:PROF.DR KORAY YILMAZ)

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2020

Bu çalışmada I-III-VI yarıiletken grubuna ait %1 Ge katkılı CuInSe₂ ince filmlerinin, yapısal, elektriksel ve optik özellikleri; XRD, sıcaklık bağımlı elektriksel iletkenlik, Hall etkisi ve soğurma ölçümleri ile belirlenmiştir.

İnce filmler termal buharlaştırma yöntemi ve doktor blade kaplama tekniği ile elde edilmişlerdir. Termal buharlaştırma yöntemi ile elde edilen filmler 100 ve 300 °C sıcaklıklarında, doktor blade kaplama tekniği ile elde edilen filmler ise 200 ve 400 °C sıcaklıklarında 30 dakika tavlanmıştır. Çalışmanın amacı tavlama işleminin film özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılmasıdır. Termal buharlaştırma yöntemi ile elde edilen filmlerin stokiyometrik oranı tutarlı değilken doktor blade kaplama tekniği ile üretilmiş filmlerin istenilen stokiyometrik orana sahip ve tetragonal yapıda olduğu belirlenmiştir.

İletim mekanizmaları, tuzak seviyeleri, iletkenlik tipi, taşıyıcı konsantrasyonları ve mobilitelerin belirlenmesi için sırasıyla termal buharlaştırma yöntemi ve doktor blade kaplama tekniği ile üretilen numuneler için, 200-420 K sıcaklık aralığı ve oda sıcaklığında Hall ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla termal buharlaştırma yöntemi ve doktor blade kaplama tekniği ile üretilen numunelerin özdirençlerindeki değişim, 5,24 × $10^5 - 1,69 \times 10^6 \Omega$. cm ve $8,64 \times 10^4 - 1,25 \times 10^6 \Omega$. cm aralığındadır. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak filmlerin özdirençlerinin düşüş eğiliminde olduğu görülmüştür. Numunelerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi üç farklı aktivasyon enerjisini ortaya koymaktadır. Sırasıyla termal buharlaştırma yöntemi ve doktor blade kaplama tekniği ile üretilen numunelerin aktivasyon enerjileri düşük sıcaklık bölgesinde 0,41-23 meV ve 14-26 meV aralığındadır. Hall ve hot probe ölçümleri ile numunelerin p tipi iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur.

Numunelerin yasak enerji aralıkları UV-VIS-IR spektroskopisinde 190-1100 nm dalga boyları arasında incelenmiştir. Üretim yöntemi ve tavlamaya bağlı olarak yasak enerji aralıklarının 2,24 eV'dan 0,95 eV değerine düştüğü gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Yarıiletken, İnce Film, Elektriksel Özellikler, Optik Özellikler, Yapısal Özellikler, CuInSe₂.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF CuInSe₂ THIN FILMS PRODUCED BY PHYSICAL VAPOR DEPOSITION METHOD AND DOCTOR BLADE COATING TECHNIQUE

MSC THESIS CANSU AYTUĞ PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE PHYSICS

(SUPERVISOR:PROF. DR. KORAY YILMAZ)

DENİZLİ, AUGUST 2020

In this study, the structural, electrical and optical properties of 1% Ge doped $CuInSe_2$ thin films belonging to the I-III-VI semiconductor group were determined by XRD, temperature dependent electrical conductivity, Hall Effect and absorption measurements.

Thin films were obtained by thermal evaporation method and doctor blade coating technique. The films obtained by thermal evaporation method are annealed at 100 and 300 °C, and the films obtained by doctor blade coating technique are annealed at 200 and 400 °C for 30 minutes. The aim of the study is to investigate the effect of annealing on film properties. The films produced by thermal evaporation method were not consistent with the stoichiometric ratio, while the films produced with the doctor blade coating technique had the desired stoichiometry and were tetragonal.

In order to determine conduction mechanisms, trap levels, conductivity type, carrier concentrations and mobility for the samples produced by thermal evaporation method and doctor blade coating technique, Hall measurements were performed at 200-420 K temperature range and room temperature, respectively. The change in resistivity of samples produced by thermal evaporation method and doctor blade coating technique, respectively is in the range of $5.24 \times 10^5 - 1.69 \times 10^6 \Omega$. cm and $8,64 \times 10^4 - 1,25 \times 10^6 \Omega$. cm. Depending on the annealing temperature, the resistivity of the films has been shown to tend to decrease. The variation of the conductivity of the samples with temperature revealed three different activation energies. The activation energies of the samples produced by thermal evaporation method and doctor blade coating technique are in the range of 0.41-23 meV and 14 - 26 meV in the low temperature zone, 341-550 meV and 131-405 meV meV in the high temperature zone. It was found that the samples have p type conductivity with Hall and hot probe measurements.

Forbidden energy gaps of the samples were investigated between 190-1100 nm wavelengths by UV-VIS-IR spectroscopy. Depending on the production method and annealing, it was observed that the forbidden energy gaps decreased from 2.24 eV to 0.95 eV.

KEYWORDS: Semiconductor, Thin Film, Electrical Properties, Optical Properties, Structural Properties, CuInSe₂.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	.iii
	V
TABLO LISTESI	viii
SEMBOL LISTESI	.ix
ONSOZ	X
I. GIRIŞ	1
1.1 CulnSe ₂ nin Yapısı	3
1.2 Unceki Çalışmalar	4
2. 1 Verriletkenlerin Canal Özellikleri	,15 15
2.1 Yariiletkenierin Genel Özellikleri	15
2.1.1 Katharin Bani Teorisi	. 13 19
2.1.1.1 Katkisiz farmetkemer	20
2.1.1.2 Katkin Fallietkenler	20
2.1.1.2.1 II-upi Fametikenter	20
2.1.1.2.2 p-upi 1 annetkenner	21
2.2 I affilietkellerlif Elektriksel Özellikleri	<u> </u>
Tasiyici Konsantrasyonu	22
2.2.2. Katkısız ve Katkılı Variiletkenlerde Fermi Sevivesinin Veri	25
2.2.2 Varuletkenlerde Flektriksel İletkenlik	32
2.2.5 Fametkenlerde Elektrikser netkenik	36
2.2.4 Tarmetkenerde neum Wekanzmalar	36
2.2.4.1 Tuşiyici buruklenme Akım Yoğunluğu	36
2.2.4.1.2 Mobilite Etkisi	38
2.2.4.1.3 Sacılma Mekanizmaları	40
2.2.4.1.4 Toplam Tasivici Mobilitesi	.43
2.2.4.1.5 Mobilite-Sıcaklık Bağımlılığı	44
2.2.4.2 Tasıvıcı Difüzvonu	45
2.2.4.3 Hall Etkisi	.48
2.3 Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri	.55
2.3.1 Yariiletkenlerde Optik Soğurma	.55
2.3.1.1 Doğrudan Bant Geçişleri	.57
2.3.1.2 Dolaylı Bant Geçişleri	.58
2.3.1.3 Dolaylı Bantlar Arası Dolaylı Geçişler	.58
2.4 Yarıiletkenlerin Yapısal Özellikleri	.59
2.4.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi	.59
2.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı	
Spektrometresi (EDS) Analizleri	.62
2.5 Yariiletken İnce Film Teknolojisi	64
2.5.1 Giriş	.64
2.5.2 İnce Film Depolama Yöntemleri	.64
2.5.3 Termal Buharlaştırma Yöntemi	.65
2.5.4 Doktor Blade Kaplama Tekniği	.66
3. DENEYSEL YÖNTEM	,68
3.1 Giriş	68

3.2 Kristal Sentezlenmesi	68
3.2.1 Büyütme Tüplerinin Seçimi ve Temizlenmesi	68
3.2.2 Numunelerin Hazırlanması ve Sinterleme	69
3.3 İnce Film Depolama	71
3.3.1 Alttaşların Temizlenmesi	71
3.3.2 Termal Buharlaştırma Yöntemi ile İnce Film Depolama	72
3.3.3 Doktor Blade Kaplama Tekniği ile İnce Film Depolama	77
3.4 Tavlama İşlemi	78
3.5 Omik Metal Kontağın Oluşturulması İşlemi	79
3.6 İnce Film Yapısal Karakterizasyonu	82
3.6.1 X-Işını Kırınımı Analizi	82
3.6.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı	
Spektrometresi (EDS) Ölçümleri	82
3.7 Elektriksel Karakterizasyon Ölçüm Sistemi	83
3.7.1 Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik ve Hall Etkisi Ölçümleri	83
3.8 Optik Karakterizasyon	89
3.8.1 Optik Soğurma Ölçüm Sistemi	89
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	91
4.1 CuInSe ₂ Polikristalinin Yapısal Analizi	91
4.2 Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen Filmlerin Analizleri	94
4.2.1 Yapısal Karakterizasyon	94
4.2.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	94
4.2.1.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri	96
4.2.2 Elektriksel Karakterizasyon	97
4.2.2.1 Elektriksel İletkenlik ve Hall Etkisi Ölçümleri	97
4.2.3 Optik Karakterizasyon	. 103
4.2.3.1 Optik Soğurma Ölçümleri	. 103
4.3 Doktor Blade Kaplama Tekniği ile Üretilen Filmlerin Analizi	. 105
4.3.1 Yapısal Karakterizasyon	. 105
4.3.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	. 105
4.3.1.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri	. 107
4.3.2 Elektriksel Karakterizasyon	. 108
4.3.2.1 Elektriksel İletkenlik ve Hall Etkisi Ölçümleri	. 108
4.3.3 Optik Karakterizasyon	, 111
4.3.3.1 Optik Soğurma Ölçümleri	, 111
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	.113
6. KAYNAKLAR	,116
7. ÖZGEÇMİŞ	.125

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sayfa</u>

Şekil 1.1: Kalkopirit CuInSe ₂ bileşiğinin birim hücresi ve özellikleri4
Şekil 2.1: Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak Sodyum atomunun enerji
bant diyagramı16
Şekil 2.2: Katılarda enerji-bant yapıları17
Şekil 2.3: (a) 0 K'de ve (b) Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin bant diyagramı. 19
Şekil 2.4: Bir yarıiletkenin üç temel bağ temsili21
Şekil 2.5: Katkısız bir yarıiletkenin (a) Şematik bant diyagramı (b) Durum
yoğunluğu (c) Fermi dağılım fonksiyonu ve (d) Taşıyıcı
konsantrasyonu23
Şekil 2.6: Katkılı bir yarıiletkende (a) Donör iyonları ve (b) Akseptör
iyonlarının şematik gösterimi
Şekil 2.7: (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin
sıcaklıkla değişimi
Şekil 2.8: (a) n-tipi bir yarıiletken için $1/T$ 'ye karşı $\ln(\sigma)$ elektriksel iletkenliği
ve (b) p-tipi bir yarıiletken için 1/T'ye karşı $\ln(\sigma)$ elektriksel
iletkenliği grafiği
Sekil 2.9: Bir variletken icerisinde bulunan desiklerin (a) Elektrik alanın
uygulanmadığı durumda (b) Elektrik alanın uygulandığı durumda
tipik rastgele davranısları
Sekil 2.10: Yarıiletkenlerde mobilitenin sıcaklıkla değisimi
Sekil 2.11: Elektron voğunluğu ile mesafe iliskisi
Sekil 2.12: x-vönünde uvgulanan bir elektrik alan sonucu variiletken bir blok
icerisindeki elektronlar ve desiklerin hareket vönelimleri
Sekil 2.13: Coğunluk tasıvıcıların elektronlar olduğu n-tipi variiletken bir blok
icerisinde x vönünde bir elektrik alan, z vönünde ve blok bovunca
bir manyetik alan uygulanması sonucunda elektronların hareket
vönelimleri 50
Sekil 2 14. Coğunluk taşıyıcıların desikler olduğu n-tini yarıiletken bir blok
icerisinde x vönünde bir elektrik alan z vönünde ve blok boyunca
bir manyetik alan uygulanması sonucunda desiklerin hareket
vönelimleri 53
Sekil 2 15: (a) $hy = E_1$ durumu icin (b) $hy > E_2$ durumu icin (c) $hy < E_2$
$\int \frac{durumu}{durumu}$ join antik sočurma alavinin somatik göstarimi 56
Solvil 2.16. Uvolunluğuna sohin bir variilatkanda fatanların soğurulmaşı
Sekil 2.10. <i>i</i> Kaliningina samp on yannetkende lotoinarin sogurunnasi
Şekil 2.17. (a) Doğudalı ballı geçişleri ve (b) Dolayıl ballı geçişleri
Şekil 2.18: Dolayli bantlar arası dolayli geçişler için enerji bant diyagrami
Şekil 2.19: Tipik bir sogurma spektrum ornegi
$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ $
Şekil 2.21: Taramali elektron mikroskobu sisteminin çalışma şeması
Şekil 2.22: Rezistans isitici ile buharlaştırma yonteminin şematik diyagrami. 66
Şekil 2.23: Ince film üretiminde doktor blade kaplama tekniğinin şematik
gösterimi
Şekil 3.1: (a) Atomik ağırlıklarına göre hazırlanan elementler, (b) Kuvars tüp
içerisindeki sentezlenmiş polikristal
Şekil 3.2: (a) Protherm marka yatay firin, (b) Agat havan içerisinde toz haline
getirilmiş polikristal

Şekil 3.3: Vaksis marka PVD-Handy serisi ısısal buharlaştırma sistemi73
Şekil 3.4: Paslanmaz çelik vakum çemberi
Şekil 3.5: Termal buharlaştırma sistemine ait vakum alt birimlerinin şematik
gösterimi74
Şekil 3.6: Termal buharlaştırma sisteminin elektronik kabin ünitesi74
Şekil 3.7: (a) Örnek tutucu üzerine yerleştirilmiş cam alttaşlar ve kalınlık ölçer,
(b)Termal buharlaşma sisteminde akım uygulanan pota içerisindeki
malzemenin buharlaşma görüntüsü
Şekil 3.8: Vaksis PVD-Handy serisi ısısal buharlaştırma sistemi kullanıcı
arayüzü76
Sekil 3.9: Termal buharlastırma vöntemiyle üretilen ince filmler
Sekil 3.10: Doktor blade kaplama tekniği asamaları
Sekil 3.11: Doktor blade kaplama tekniğiyle üretilen ince filmlerin hazırlama
prosedürünün sematik divagramı
Sekil 3.12: Hall ölcümünde kullanılan yaygın Van der Pauw geometri örnekleri
80
Sekil 3.13: (a) Van der Pauw geometrisine uvgun sekillendirilmis bakır
maskeler. (b) Üzerine bakır maske verleştirişmiş ince filmin
vandan görüntüsü (c) Üzerine teflon hantla hakır maske sarılmış
ince film
Sekil 3 14: (a) İndiyum omik kontak büyütülmüs ince film. (b) Hayya
vardımıyla indiyum kontak atılmış ince film 81
Sekil 3 15: XRD sisteminin görseli 82
Sekil 3 16: SFM ve FDS sisteminin görseli
Sekil 3 17: Hall etkisinin incelendiği denev setinin sematik olarak gösterimi 83
Sekil 3.18: Van der Pauw geometrisine göre olusturulmus kontaklar üzerinde
direnc ölcüm isleminin sematik gösterimi 84
Sekil 3 19: Van der Pauw geometrisine göre olusturulmus kontaklar üzerinde
Hall voltaii ölcümlerinin sematik gösterimi 87
Sekil 3 20: UV/Vis snektrofotometresi 89
Sekil 3 21: Spektrofotometrenin ic vanisinin divagrami
Sekil 4 1: Toz haldeki %1 Ge katkılı Image bileşiğinin EDS spektrumu 92
Sekil 4.2: CuInSe- nolikristal hilesiğinin X-ısını kırınım deseni
Sekil 4.3: Toz haldeki CuInSe, bilesiğinin (a) 500 X büyütme altında ve (b)
1.50 K Y biyyitme altında SEM görüntüsü
Sekil 4.4: Termal bubarlastırma vöntemi ile üretilen filmlerin SEM görüntüleri
(a) T0 (b) T100 ve (c) T300
Sekil 4 5: T0 T100 ve T300 ince filmleri icin X_{-1} sını kırınım desenleri
Sekil 4.6: T0, T100 ve T300 numunelerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa
göre değişimi
Sakil 4.7: T0, T100 va T300 numunalarinin sicakliğa bağlı taşıyıcı
konsentrosvonu dožisimi
Sakil 4.8: T0 numunasinin mahilitasinin suakluğa hağlı dağışımı 102
Sekil 4.0. T200 numunosinin mobilitosinin stoakliga bağlı değişimi
Sekil 4.10: T0, T100 vo T200 inco filmlorinin ontik soğurma snaktrumu 104
Sekil 4.10. 10, 1100 ve 1500 mee immerinin optik sogurina spektrumu104
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3
(a) DU , (b) $D200$ ve (c) $D400$
Setti 4.12. DU, D200 ve D400 numuneteri için λ -işini kirinim desenteri 108
Şekli 4.13: DU, D200 ve D400 numunelerinin elektriksel iletkenliginin
sıcakılga göre değişimi109

Şekil 4.14: D0, D200 ve D400 ince filmlerinin optik soğurma spektrumu. ... 112

TABLO LÍSTESÍ

<u>Sayfa</u>

Tablo 3.1: Üretilen ince filmlerin isimlendirilmesi.	79
Tablo 4.1: Toz haldeki %1 Ge katkılı CuInSe ₂ bileşiğinin elementel	
kompozisyonu (at.%).	92
Tablo 4.2: T0, T100 ve T300 ince filmlerinin elementel kompozisyonu	
(at.%)	95
Tablo 4.3: T0, T100 ve T300 numunelerinin oda sıcaklığında sahip olduğu	ı bazı
elektriksel parametreler.	100
Tablo 4.4: D0, D200 ve D400 ince filmlerinin elementel kompozisyonu	
(at.%)	106
Tablo 4.5: D0, D200 ve D400 numunelerinin oda sıcaklığında sahip olduğ	ġu
bazı elektriksel parametreler.	111

SEMBOL LİSTESİ

E _C	:	İletim bandı enerji seviyesi
E _V	:	Valans bandı enerji seviyesi
Eg	:	Yasak enerji aralığı
f(E)	:	Herhangi bir E enerjili durumda bulunma ihtimali
E _F	:	Fermi enerji seviyesi
$\mathbf{m}_{\mathbf{e}}^{*}$:	İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi
$\mathbf{m}_{\mathbf{h}}^{*}$:	Valans bandındaki deşiklerin etkin kütlesi
N _h	:	Katkısız bir yarıiletkende valans bandındaki deşiklerin sayısı
N _e	:	Katkısız bir yarıiletkende iletim bandındaki elektronların sayısı
n _h	:	Deşik yoğunluğu
n _e	:	Elektron yoğunluğu
V _d	:	Ortalama sürüklenme hızı
J _{sürüklenme}	:	Sürüklenme akım yoğunluğu
J _n	:	Difüzyon akım yoğunluğu
τ	:	Ortalama serbest zaman
μ	:	Mobilite
μ_n	:	Elektron mobilitesi
μ _p	:	Deşik mobilitesi
$\mu_{\rm H}$:	Hall mobilitesi
σ	:	İletkenlik
ρ	:	Özdirenç
V _H	:	Hall voltajı
R _H	:	Hall sabiti
k _B	:	Boltzmann sabiti
h	:	Planck sabiti
c	:	Işık hızı
λ	:	Dalga boyu
α	:	Soğurma katsayısı
θ	:	Örgüye düşen X-ışınları ile örgünün yüzeyi arasındaki açı
d	:	Kristaldeki atomlar arası mesafe
n	:	Yansıma derecesi
В	:	Manyetik alan yoğunluğu
Ε	:	Elektrik alan
J	:	Akım yoğunluğu
I ₀	:	Gelen foton şiddeti
I _t	:	Geçen foton şiddeti

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans çalışmalarım boyunca göstermiş olduğu destek, sabır, teşvik ve rehberliği ile akademik kariyerimin çok daha iyi noktalara taşınmasındaki emeği yadsınamayacak büyüklükte olan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Koray YILMAZ'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma sırasında engin bilgi birikimini benden esirgemeyen ve mütemadiyen manevi desteğini hissettiren değerli hocam Prof. Dr. Orhan KARABULUT'a,

Bu çalışmanın her aşamasında gerek teorik gerekse deneysel bilgi ve tecrübelerini aktararak bana ve çalışmama değer katan, en zor ve sıkıntılı durumlarda bile bana inanmaktan vazgeçmeyerek; sevgi, ilgi ve desteğini üzerimde hissettiren çok kıymetli hocam Dr. Öğretim Görevlisi Duygu TAKANOĞLU BULUT'a,

Çalışmalarım sırasında yardıma ihtiyaç duyduğum her an benden yardım ve desteklerini esirgemeyen hocam Uzman Süleyman Şahin ÇELİK'e ve grup arkadaşım Çetin TANRIÖVER'e,

Son olarak doğduğum günden beri yanımda yürüyen, bana olan inancını asla kaybetmeyen ve benden koşulsuz sevgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen biricik annem Hülya BAŞARAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu çalışmayı kaybettiğim sevgili kardeşim Mehmet Emin AYTUĞ'a ithaf ediyorum.

1. GİRİŞ

Günümüz dünyasının artan enerji ihtiyaçları doğrultusunda doğan enerji talebi, araştırmacıları geleneksel enerji formları dışında kullanılabilecek alternatif enerji kaynakları aramaya teşvik etmektedir zira doğal gaz, petrol, kömür ve nükleer enerji reaktörleri gibi enerji kaynakları, çevreye önemli ölçüde zararlı olmalarının yanı sıra, sınırlı enerji kaynaklarına bağımlı olmayı gerektirmeleri nedeniyle de endişe uyandırmaktadırlar. Özellikle petrol gibi fosil yakıtlara bağımlı sürdürülen yaşam tarzı, çevreyi kademeli olarak tahrip etmekte, temiz su ve yiyecekler gibi biyolojik yaşam kaynaklarını önemli ölçüde etkileyen sera gazı salınımına sebep olarak, canlı yaşamını tehdit etmektedir. Tüm bunlara ek olarak; artan nüfus enerji kaynaklarını kontrolsüz bir şekilde tükenirken, enerji talebini ise arttırmaktadır.

Dünyadaki sürdürülebilir sağlıklı yaşam için yeni, temiz, çevre dostu ve yüksek verimli kaynaklara ihtiyaç duyulmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) Yeni Politikalar Senaryosu'nda modellenen mevcut ve planlı politikalara göre, enerji talebi 2040 yılına kadar %25'ten daha fazla artacaktır (Uluslararası Enerji Ajansı 2018). Bu yüzden enerji üretim yol haritası fosil yakıtlardan ziyade yenilenebilir enerjiye kaydırılmalıdır. Bu sebeple, özellikle son yıllarda, araştırmacılar çevre kirliliğinin en aza indirildiği yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesine odaklanmıştır. Bu durum, küresel iklim değişikliği ve hava kirliliği de dahil olmak üzere enerji güvenliği ile ilgili sorunlara bir çözüm olabilir (Pişkin 2013).

Güneş enerjisi; rüzgâr enerjisi, biyoyakıt, dalga enerjisi, hidroelektrik ve jeotermal gibi diğer yenilenebilir enerji kaynakları arasında; dünyanın herhangi bir yerindeki enerji kaynağının neredeyse sonsuz miktarda olması sebebiyle daha da popüler hale gelmektedir. Güneş enerjisi, fototermal, fotokimyasal, fotoelektrokimyasal, fotobiyokimyasal ve fotovoltaik gibi çeşitli yöntemlerle başka formlara dönüştürülebilmektedir. Bu yöntemler arasında güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesinin en temiz ve en etkili yolu fotovoltaik (PV) veya güneş hücresi cihazlarıdır (Yılmaz 2004).

Geleneksel olarak ince film güneş pili cihazları, elektronik olarak birbirine benzemeyen iki malzemenin arasına ince bir elektronik bariyer ile birlikte yükü ayırmak için yerleştirilerek elde edilen ve ışığa maruz kaldıklarında PV (fotovoltaik) etkisi sergileyen yarıiletkenlerdir. Temelde bir ince film güneş pili, güneş ışığı ile reaksiyona girerek güneşten gelen enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir diyottur. Bu cihazlar fotovoltaikler olarak da bilinmektedirler.

Japonya Ulusal Araştırma ve Geliştirme Ajansı'nın Yeni Enerji ve Endüstriyel Teknoloji Geliştirme Örgütü (NEDO) ile dünyanın en büyük CIS güneş enerjisi çözümleri sağlayıcısı olan Solar Frontier K. K.'nın ortak araştırmasında ince film güneş pili verimliliği için yeni bir dünya rekoru kırıldı. Bu araştırmada Solar Frontier, kadmiyum (Cd) içermeyen CIS teknolojisini kullanarak 1 cm²lik bir hücrede %23,35 dönüşüm verimliliği elde etti (Solar Frontier 2019).

Günlük yaşantımızda, güneş hücreleri dışında da hemen her alanda kullandığımız aygıtlar içerisinde ince filmler oldukça önemli bir konuma sahiptir. Günümüzde teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici unsurlarından birini oluşturan ve bunu yaparken de çok çeşitli özelliklere sahip olması sebebiyle farklı amaçlara hizmet edebilen ince film teknolojisi; elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken/süperiletken cihazlar, gama ışın detektörleri, yalıtım ve iletim kaplamaları, yüksek verimli ince film transistörler, devre elemanı yapımı, opto elektronik aygıt üretimi, optik özellikleri sayesinde yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalar, kızılötesi optik, girişim filtreleri, optiksel diskler, manyetik özelikleri sayesinde hafiza diskleri, kimyasal özellikleri sayesinde oksidasyon veya korozyona karşı koruma, ışık yayan diyotlar, sensörler, kişisel bilgisayar ve donanımlar, ışığa bağımlı direnç uygulamaları, haberleşme sistemleri ve foto elektrokimyasal güneş pilleri gibi neredeyse tüm elektronik, optik cihazlarda ve farklı birçok teknolojik uygulamada rol oynamaktadır (Sönmezoğlu ve diğ. 2012). Tüm bunlara ek olarak, nano kristal yapıya sahip malzemelerin film kalınlıklarının veya kristal boyutlarının değiştirilebilir olmasıyla optik ve elektronik özelliklerinin kontrol edilebilir oluşu ince film teknolojisine her geçen gün elektronik uygulamalarda yeni alanlar açmakta ve bu alanlarda kilit rol oynamaktadır (Takanoğlu 2011). Bu araştırmada çalışılan yüksek soğurma katsayısı ve bant yapısı itibarıyla CuInSe₂ yarıiletken ince filmleri, enerji dönüşüm uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, gelecek adına umut vadeden en eski alternatif enerji kaynaklarından güneş enerjisini olabilecek en verimli şekilde dönüştüren fotovoltaik teknolojisinin temel taşı olan, ince filmlere odaklanılacaktır.

1.1 CuInSe₂'nin Yapısı

Uzun yıllar boyunca yoğun bir şekilde araştırılan I-III-VI grubunda yer almakta olan, (CIS) yapı olarak da bilinen bakır indiyum diselenid (CuInSe₂) uygun elektriksel ve optik özellikleri, dayanıklılığı ve maliyet etkisinden dolayı umut verici bir güneş hücresi materyali olarak ortaya çıkmıştır (Akl ve diğ. 2001). Sahip oldukları yüksek soğurma katsayısı, geniş bant aralığı ve kolay dönüşümlü n/p taşıyıcı tipi nedeniyle üçlü bileşik yarıiletken CuInSe₂; günümüzde bir taraftan güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılırken, bir taraftan da kızılötesi radyasyon monitörleri ve fiber optik kızılötesi dedektörleri gibi alanlarda potansiyel uygulamaları olan ve son derece verimli yarıiletkenler olarak dikkat çekmektedir (Leppävuori ve diğ. 1995, Kumar ve diğ. 1993, Joseph ve diğ. 1997, Firoz Hasan ve diğ. 2000).

CuInSe₂, sahip olduğu iyi termal ve elektriksel stabilite ile tek kristalli Si veya GaAs cihazlarından daha iyi radyasyon toleransına sahip olması nedeniyle ince film güneş hücrelerinde soğurucu bir tabaka olarak tercih edilmektedir (Shah ve diğ. 2009).

Güneş hücresi yapımında kullanılmak üzere; ani buharlaştırma (flash evaporation), radyo frekanslı buharlaştırma (RF sputtering), moleküler demet epitaksi (molecular beam epitaxy), sprey piroliz (spray pyrolysis), elektrodepozisyon (electrodeposition) ve birlikte buharlaşma (co-evaporation) gibi çeşitli tekniklerin hepsiyle üretilebilen CuInSe₂ ince filmleri hem n-tipi hem de p-tipi iletkenlikte üretilebilmeleri sebebiyle bu malzeme için hem homoeklem hem de heteroeklem olarak kullanılma potansiyeli bulunmaktadır (Kavcar ve diğ. 1992).

Yaklaşık 1,04 eV değerinde doğrudan yasak enerji aralığına ve yaklaşık olarak 10⁵ cm⁻¹ soğurma katsayısına sahip olması sebebiyle fotovoltaik dönüşüm ve ince film cihazlar için ideal bir malzeme olan CuInSe₂yarıiletken bileşiği tetragonal kalkopirit yapısında kristalleşir (Gordillo ve diğ. 2003).

3



Örgü Sabiti (Å)	a = 5,78	
	b = 11,62	
Yoğunluk (g/cm ³)	5,75	
Erime Sıcaklığı (°C)	986	
Yasak Enerji Aralığı (eV)	1,04	

Şekil 1.1: Kalkopirit CuInSe₂ bileşiğinin birim hücresi ve özellikleri (Erkan 2012).

1.2 Önceki Çalışmalar

Ticari açıdan düşük maliyetle geliştirilebilir olmaları ve oldukça geniş alanlarda üretim teknolojisine sahip olmaları sebebiyle CuInSe₂ tabanlı güneş pilleri ilgi çekicidir. Özellikle fotovoltaik ve fotoelektrokimyasal cihaz uygulamaları için uygun olan yasak enerji aralığı, soğurma katsayısı ve azınlık taşıyıcı difüzyon uzunluğu gibi bazı istisnai yarıiletken özelliklerine sahip olması dolayısıyla elektriksel ve optik birçok fiziksel özelliğin istenilen şekilde değiştirilebilir olması bu malzemeyi avantajlı kılmaktadır (Kavcar 1992).

1980 yılında Piekoszewski ve arkadaşları tarafından önceden sentezlenmiş CuInSe₂ toz malzemesi kaynak olarak kullanılarak, RF magnetron sıçratma tekniğiyle (RF magnetron sputtering) CuInSe₂ ince filmleri üretilmiş olup, çeşitli tavlama ve soğuk presleme kombinasyonlarına tabi tutulmuştur. Elde edilen kalkopirit yapıdaki bu filmler, 1 µm'ye kadar tane büyüklüğüne, 0,3 ila 2,0 Ω .cm aralığında özdirenç değerlerine ve yaklaşık 6 cm²/V.s'ye kadar Hall mobilitesine sahiptir (Piekoszewski ve diğ. 1980).

1981 yılında R. A. Mickelsen ve W. S. Chen tarafından saçtırma (sputtering) metoduyla vakum altında hazırlanan, n-tipi CdS ve p-tipi CuInSe₂ yarıiletken malzemelerine dayalı polikristal ince film güneş hücresinin geliştirilerek, yaklaşık 5

mikronluk bir yarıiletken film kalınlığı için cihazın %9,5'lik bir verimliliğe ulaşması sağlanmıştır (Mickelsen ve Chen 1981).

1984 yılında R. Noufi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, üç ayrı Cu, In ve Se kaynağından vakumla biriktirme (vacuum deposition) ile 4 µm'den ince üretilen CuInSe₂ ince filmlerin farklı Cu/In oranlarına göre çoğunluk-taşıyıcı konsantrasyonu arasındaki ilişki incelenmiştir. Taşıyıcı tipi sabit bir Se konsantrasyonu korunurken, Cu:In oranının değiştirilmesiyle kontrol edilmiştir. 1. durum için film, Se/(Cu + In) > 1 ve Cu/In > 1 olacak şekilde üretilmiştir ve bu durumda p-tipi iletkenlik ve düşük özdirenç elde edilmiştir. 2. durum için ise yine film, Se/(Cu + In) > 1 fakat Cu/In < 1 olacak şekilde üretilmiştir ve bu durumda yine p-tipi iletkenlik ve orta düzeyde özdirenç veya n-tipi iletkenlik ve yüksek özdirenç elde edilmiştir. 3. durum için film, Se/(Cu + In) < 1 ve Cu/In > 1 olacak şekilde üretilmiştir ve bu durumda p-tipi iletkenlik ve düşük özdirenç elde edilmiştir. 4. ve son durum için ise yine film, Se/(Cu + In) < 1 ve Cu/In < 1 olacak şekilde üretilmiştir ve bu durumda yine p-tipi iletkenlik ve yüksek özdirenç veya n-tipi iletkenlik ve düşük özdirenç elde edilmiştir.

1986 yılında S. M. Wasim tarafından CuInSe₂ tek kristallerinin elektriksel ve optik özellikleri araştırılmış ve farklı yazarlar tarafından yayınlanan verilerin karşılaştırmalı bir analizi yapılmıştır (Wasim 1986).

1988 yılında K. W. Mitchell ve H. I. Liu tarafından, yüksek verimli CuInSe₂ (CIS) güneş pilleri ve modüllerinin geliştirilmesi, bağlantıların fotovoltaik (PV) performansını kontrol eden mekanizmaların anlaşılması adına bir CdS/ZnO penceresi kullanılarak yapılan çalışmada %14,1'lik hücre verimi sonucuna ulaşılmıştır (Mitchell ve Liu 1988).

1989 yılında L. L. Kazmerski tarafından CuInSe₂ ince filmlerinin de dahil olduğu mevcut fotovoltaik teknolojilerin tarihi ve durumu gözden geçirilerek, tek kristal yapının problemleri ve güçlü yönleri, çok kristalli ve amorf yapı teknolojileri tartışılmış, karşılaştırılmış ve değerlendirilmiş; malzemeler, hücreler ve modüller için geleceğin teknolojisi ve araştırma yönergeleri sağlanmıştır (Kazmerski 1989).

1990 yılında Kim W. Mitchell ve arkadaşları tarafından güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılan CuInSe₂ filmindeki metal oranının değiştirilmesiyle CIS hücre performansının değişimi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada küçük dopant ve alaşım konsantrasyonlarının etkisini keşfetmek için düşük konsantrasyonlarda galyum eklenmiş ve %15 ve daha azı kadar galyum katkılandığında foto-akım yoğunluğunun önemli ölçüde değişmediği, yani yasak enerji aralığının önemli ölçüde artmadığı sonucuyla birlikte %11,1'lik bir verim elde edilmiştir (Mitchell ve diğ. 1990).

1991 Yılında J. Herrero ve C. Guillen tarafından yapılan çalışmada, elektrodepolama (electro-deposition) yöntemi ile üretilen CuInSe₂ ince filmlerin optik soğurma katsayısı tespit edilmiştir. Filmlerin izinli doğrudan geçişlere sahip yasak enerji aralığı $E_{ga} = 0,96$ eV ve izinsiz doğrudan geçişlere sahip yasak enerji aralığı ise $E_{gf} = 1,38$ eV olarak bulunmuştur. Ayrıca 400 °C'deki ısıl işlemlerin ardından 1,1 eV 'nin altındaki enerjilerde optik soğurmada azalma gözlenmiştir (Herrero ve Guillen 1991).

1992 yılında N. Kavcar ve arkadaşları tarafından çok kristalli CuInSe₂ ince filmleri SEL metodu (stacked elemental layer) ile cam alttaşlar üzerine büyütülerek, bileşimin ve tavlama sıcaklığının malzeme özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmış, kompozisyona bağlı olarak yasak enerji aralığının belirgin bir şekilde kayması ve dirençliliğin kademeli değişimi gözlenmiştir (Kavcar ve diğ. 1992).

1993 yılında E. Hernandez ve arkadaşları yaptıkları çalışmayla; dikey Bridgman tekniğiyle hazırlanmış katkısız, oksijen katkılı ve altın katkılı CuInSe₂ külçelerin optik soğurma ve fotoiletkenlik özelliklerini araştırmışlardır. Elde edilen verilere göre O katkılı numune $p = 9,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ deşik konsantrasyonuna, $\mu =$ 2,28 cm²/V⁸ mobiliteye, $\rho = 2,99 \Omega$. cm özdirence ve E_g = 0,968 eV yasak enerji aralığına sahipken; saf numune $p = 120 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ deşik konsantrasyonuna, $\mu =$ 0,25 cm²/V⁸ mobiliteye, $\rho = 2,02 \Omega$. cm özdirence ve E_g = 0,955 eV yasak enerji aralığına, Au katkılı numune ise $p = 1000 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ deşik konsantrasyonuna, $\mu = 0,15 \text{ cm}^2/\text{V}^8$ mobiliteye, $\rho = 1,80 \Omega$. cm özdirence ve E_g = 0,959 eV yasak enerji aralığına sahiptir (Hernandez 1993).

1994 yılında Philip A. Jones ve arkadaşları tarafından ilk kez kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle (CVD) Cu:In:Se 1:1:2 stokiyometrik oranına sahip, kalkopirit yapıda CuInSe₂ ince filmleri büyütülmüştür. Hot point probe ölçümleri filmlerin iletkenlik tipinin n-tipi olduğunu göstermiştir (Jones ve diğ. 1994).

1995 yılında O. Solorza-Feria ve R. Rivera-Noriega tarafından yapılan çalışmada, elektrokimyasal depolama yöntemiyle (electrochemical deposition) üretilen p-tipi CuInSe₂ ince filmlerin fotoelektrokimyasal tepkisi hakkında araştırma yapılmıştır. Optik karakterizasyon sonucu elde edilen verilere göre yasak enerji aralığı $E_g = 1,04$ eV olan filmlerin sfalerit yapısına sahip olduğu ve tercihli (112) doğrultusunda yönelim gösterdiği tespit edilmiştir (Solorza-Feria ve Rivera-Noriega 1995).

1996 yılında A. Yaman tarafından yürütülen çalışmada, püskürtme yöntemiyle farklı sıcaklıklardaki alttaşlar üzerine üretilen CuInSe₂ ince filmlerinin optik ve elektriksel özellikleri incelenmiş, optik geçirgenliği %0,2 – 15 arasında olan filmlerin oldukça iyi bir soğurucu olduğu rapor edilmiştir. Dört nokta ölçer aleti (four point probe) ile elektriksel özellikleri ölçülen filmlerin özdirenci, $\rho = 0,01 -$ 72,0 Ω . cm; direnci, R = 0,96 – 9,7 × 10⁻² Ω olarak ölçülürken Van der Pauw yöntemiyle ölçülen özdirenç değeri, $\rho = 0,76 × 10^{-3} - 2,02 × 10^{-3} \Omega$. cm olarak bulunmuştur (Yaman 1996).

1997 yılında C. M. Joseph ve C. S. Menon tarafından yapılan çalışmada, tek bir kaynak kullanılarak, basit bir geleneksel vakum sistemi ile polikristal yapıya sahip 2000 Å kalınlığında CIS ince filmler üretilmiştir. Oda sıcaklığında üretilen filmlerin amorf yapıda olduğu belirtilmiştir. Üretilen filmler 1 saat boyunca 50 °C'lik adımlarla 50-200 °C aralığındaki sıcaklıklarda tavlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre 50 °C'de tavlanan film bile CIS ince filmlerinin faz davranışının baskın özelliklerini vermiştir (Joseph ve Menon 1997).

1998 yılında N. Kavcar tarafından yapılan çalışmada, CuInSe₂ ince filmleri için yasak enerji aralığı ve optik geçişlerin yapıdaki Cu/In oranına bağlı olduğu ve bu oran ile filmlerin kristalit boyutu arasında açıkça bir ilişki olduğu kanısına varılmıştır (Kavcar 1998).

1999 yılında R. Ugarte ve arkadaşları tarafından elektrodepolama (electrodeposition) yöntemi ile CuInSe₂ polikristal ince filmleri üretilmiş ve kalkopirit yapı oluşumu için 400 °C sıcaklıkta tavlama işlemi uygulanmıştır. Elde edilen filmlerin ptipi davranış sergilediği görülmüştür (Ugarte ve diğ. 1999).

2000 yılında S. M. Firoz Hasan ve arkadaşları tarafından CuInSe₂ ince filmlerin optik ve elektriksel özelliklerini araştırmak için yapılan çalışmada, SEL (stacked elemental layer) tekniği ile büyütülen ince filmlerin 143-400 K arasındaki sıcaklıklardaki elektriksel iletkenlikleri (σ), taşıyıcı konsantrasyonları (n) ve Hall mobilitesi (μ) gibi özellikleri araştırılmıştır. Çalışmanın amacı, bileşikteki Cu/In oranlarının değiştirilmesiyle oluşan farklılıkları incelemektir. 300 K'de filmlerin iletkenliği, $\sigma = 2,15 \times 10^{-3} (\Omega. \text{ cm})^{-1}$ ile $\sigma = 1,60 \times 10^{-1} (\Omega. \text{ cm})^{-1}$, taşıyıcı konsantrasyonu, $n = 2,28 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ile $n = 5,74 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ve mobilitesi, $\mu = 1,74 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ ile $\mu = 5,88 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ arasında değişmektedir ve bu değerler filmlerin bileşimine bağlıdır. Hesaplanan yasak enerji aralıkları sırasıyla 0,958, 0,632 ve 0,579 Cu/In oranları için 0,967, 0,975 ve 0,978 eV'dir. Elde edilen sonuçlara göre (i) indiyum bakımından zengin filmlerin n-tipi iletkenliklere, bakırca zengin filmlerin ise p-tipi iletkenliklere sahip olduğu, (ii) p-tipi filmlerin n-tipi filmlerden daha yüksek iletkenliklere sahip olduğu ve (iii) her iki tip filmde de iletkenliğin Cu/In oranı ile arttığı belirtilmiş ve p-tipi filmlerin, n-tipi filmlerden daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu kaydedilmiştir (Firoz Hasan 2000).

2001 yılında A. H. Moharram ve arkadaşları tarafından, termal birlikte buharlaştırma (coevaporation) tekniği kullanılarak oluşturulan CuInSe₂ ince filmlerinin elektriksel ve yapısal özelliklerinin incelendiği çalışmada, bu filmlerin iletimi için aktivasyon enerjisinin tavlama sıcaklığının artmasıyla azaldığını ve safsızlık kusurlarının yasak enerji aralığı içerisindeki akseptör (acceptor) benzeri seviyelerin uyarılmasından sorumlu olduğuna kanaat getirilmiştir (Moharram 2001).

2001 yılında A. A. S. Akl ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, üçlü yarıiletken CuInSe₂ ince filmleri ani buharlaştırma tekniği (flash evaporation) kullanılarak hazırlanmıştır. Yapılan çalışmada 1, 2, 5 saat gibi farklı tavlama sıcaklıkları ve oda sıcaklığından 350 °C'ye kadar farklı alttaş sıcaklıkları gibi hazırlama parametrelerinin filmlere olan etkisi araştırılmıştır. Araştırmaya göre oda sıcaklığında hazırlanmış ve tavlama işlemine tabi tutulmamış filmler amorf bir yapı gösterirken, daha yüksek alttaş sıcaklıkları (≥ 200 °C) ve tavlama işlemi kristalimsi bir doğayla sonuçlanmıştır. En iyi kristallik ve en yüksek CIS oranı için 250 °C'lik alttaş sıcaklığı ve 350 °C'de 3-4 saatlik tavlama işlemi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır (Akl ve diğ. 2001).

2001 yılında A. M. Hermann ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, CIGS tabanlı ince filmler, sıralı püskürtme (sequential sputtering), elektrodepolama (electro-deposition) yöntemi ve fiziksel buhar biriktirme (physical vapor deposition) yöntemleri ile üretilmiş olup, farklı sıcaklıklarda ve sürelerde tavlanarak karakterizasyonları yapılmıştır. Optimize edilmiş tavlama koşulları kullanılarak %10'dan fazla hücre verimliliği elde edilmiştir. Elektrodepolama yöntemiyle büyütülmüş filmlerin kompozisyon analizi yapıldığında CIS filmlerin bulk iletkenliğinin p-tipi iletkenlik iken, yüzey iletkenliğinin n-tipi olduğu görülmüştür (Hermann ve diğ. 2001).

2003 yılında G. P. Vassilev ve arkadaşları tarafından çok bileşenli katmanların doğrudan sentezi için yeni bir yöntem denenmiştir. Denenen bu yeni yöntemde, CuInSe₂ filmleri üç bileşenli bir hedef kullanılarak cam, KCl, Mo gibi farklı alttaşlar üzerine biriktirilmiş olup, elektriksel özdirençlerin aralığı (2-4) x $10^{-3} \Omega$.cm olarak bulunmuş ve özdirenç değerlerinin sıcaklığa bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Bunlara ek olarak yapılan bu çalışmada, XRD verileri; CuInSe₂ oluşumunda oda sıcaklığından 400 °C'ye hiçbir faz geçişi olmadığını göstermiştir (Vassilev ve diğ. 2003).

2006 yılında J. Müller ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bakır indiyum diselenid (CuInSe₂) ince filmleri, stokiyometrik katmanların elde edilme kabiliyeti ve geniş alanlı cihazlara ölçeklenebilirliği nedeniyle radyo frekansı püskürtme tekniği (radio frequency sputter deposition) ile üretilmiştir. Argon gazı atmosferinde, ultrasonik ve kimyasal olarak organik çözücülerde temizlenen ve sıcaklıkları 20 ila 300 °C aralığında değişen cam alttaşlar üzerine 1,2 kV püskürtme voltajı ile büyütülen filmlerin optik soğurma verilerinden tahmin edilen bant aralığı Eg için, alttaş sıcaklığı ve bias voltajı gibi püskürtme koşullarına bağlı olarak 0,6-1,08 eV arasında değerler bulunmuştur. EDAX ölçümlerine göre 200 °C'yi aşmayan alttaşlar üzerine büyütülen filmlerin stokiyometrik oranı tutarlı iken daha yüksek alttaş sıcaklıklarında Se içeriğinde bir düşüş gözlendi. Bu durum, Se'nin yeniden buharlaşmasına yol açarken, ikinci fazların oluşmasından dolayı katman kalitesinde de düşüşe neden olmuştur. Oda sıcaklığında biriktirilen numunelerin optik soğurma ölçümleri, Eg 'nin 1,00-1,01 eV aralığında olduğunu göstermiştir. 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklardaki alttaşlar üzerine biriktirilen filmlerin bant aralığında ise bir düşüş gözlenmiştir (Müller ve diğ. 2006).

2007 yılında L. Kaupmees ve arkadaşları tarafından CuInSe₂'nin indiyum kalay oksit (ITO) alttaşlar üzerine biriktirilerek yeniden üretilebilir elektrokimyasal biriktirme (electrochemical deposition) parametreleri, filmlerin morfolojisi ve filmlerin bileşimini kontrol eden faktörler araştırılmış, CuInSe₂ katmanlarının morfoloji ve kompozisyonunun sadece birikme sıcaklığına ve potansiyeline değil, aynı zamanda iki aşamalı bir süreçte potansiyel değişim yönüne de bağlı olduğu bulunmuştur (Kaupmees ve diğ. 2007).

2008 yılında I. Repins ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, üç aşamalı ve tüm buharlaşan malzemelerin doğru kontrolünü gerektiren karmaşık bir işleme tekniği olan birlikte buhar biriktirme ile üretilen CIGS tabanlı güneş hücrelerinde %19,9 verime ulaşılmıştır (Repins ve diğ. 2008).

2008 yılında A. Akl ve H. H. Afify tarafından yapılan çalışmada, çok kristalli ince CuInSe₂ filmleri, Cu/In oranının bir fonksiyonu olarak farklı sıcaklıklardaki (548-623 K) alttaşlar üzerine, kimyasal sprey piroliz tekniği (chemical spray pyrolysis technique) ile büyütülmüştür. Yapısal, optik ve elektriksel özelliklerin hazırlama koşullarına, özellikle de alttaş sıcaklığına ve çözeltideki Cu/In oranına bağlı olduğu görülmüştür. Cu/In oranı azaldıkça yasak enerji aralığının arttığı, sabit Cu/In oranı durumunda alttaş sıcaklığının artmasıyla özdirençte artış olduğu görülmüştür (Akl ve Afify 2008).

2009 yılında N. M. Shah ve arkadaşları tarafından ani buharlaştırma yöntemiyle (flash evaporation) üretilen CuInSe₂ ince filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmış ve farklı alttaş sıcaklıklarının (300-573 K) bu özelliklere etkisi çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklardaki alttaşlar üzerine biriktirilen filmlerin $\alpha = 10^4$ cm⁻¹ gibi yüksek bir soğurma katsayısına, E_g = 0,93 – 1,02 eV aralığında yasak enerji aralığına ve $\mu = 19 - 136$ cm²/Vs aralığında bir deşik mobilitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. 473 K üzerinde biriktirilen filmlerin tercih edilen yöneliminin (112) olduğu görülmüştür. Hot probe metodu uygulanan tüm filmlerin p-tipi elektriksel iletkenliğe ve $10^{17} - 10^{18}$ /cm³ aralığında taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olduğu görülmüştür (Shah ve diğ. 2009).

2009 yılında N. M. Shah ve arkadaşları tarafından termal buharlaştırma yöntemiyle faklı alttaş sıcaklıklarında (300-573 K) büyütülen ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. 500–1500 nm dalga boyu aralığında kaydedilen CuInSe₂ filmlerin iletim spektrumlarının bir analizi, farklı alttaş sıcaklıklarında büyütülen CuInSe₂ filmleri için, optik soğurma katsayısı ve yasak enerji aralığının sırasıyla $\alpha = 10^4$ cm⁻¹ ve E_g = 1,01 – 1,06 eV olduğunu ortaya koymuştur. Farklı alttaş sıcaklıklarında biriktirilen CuInSe₂ ince filmlerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı ve Hall etkisi ölçümlerinden ulaşılan değerlere göre filmler, 0,15–20 Ω . cm aralığında elektriksel özdirence ve 82 – 42 meV aralığında aktivasyon enerjisine sahip olmakla birlikte, her iki değer de alttaş sıcaklığından etkilenmektedir. Filmler için oda sıcaklığında ölçülen özdirenç değeri, $\rho = 0,15$ – 20 Ω . cm ve yük taşıyıcı konsantrasyonu (deşik yoğunluğu), p = $10^{17} - 10^{15}$ cm⁻³ arasında değişmiştir. Ayrıca 423 K'nin üzerinde büyütülen filmlerin tek fazlı olduğu, tanelerin (112) doğrultusu boyunca tercih edilen yönelime sahip olduğu ve elementlerin stokiyometrik bileşime yakın olduğunu gözlenmiştir (Shah ve diğ. 2009).

2009 yılında A. Bouraiou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada elektrokimyasal depolama tekniği (electrochemical deposition technique) kullanılarak, oda sıcaklığında büyütülen CuInSe2 ince filmlerine tavlama etkisi araştırılmıştır. Elde edilen filmlere 15, 30, 45 ve 60 dakika boyunca 300 °C'de tavlama işlemi uygulanmıştır. Tavlama işleminin ardından tüm filmlerin kalkopirit yapıda olduğu ve (112) doğrultusunda tercihli yönelime sahip olduğu sonucuna ulaşılırken, 45 dakikalık tavlama işleminin daha iyi kristallik ve mükemmel optik özellikler sergilediği gözlenmiştir. Tavlama süresinin uzaması ile tane boyutunun büyümesi arasında doğrusal bir orantı elde edilmiştir. Ayrıca 45 dakika boyunca tavlanan filmin sahip olduğu yasak enerji aralığı, $E_g = 1,09 \text{ eV}$ olup; 15, 30 ve 60 dakika tavlanan filmlerin sahip olduğu yasak enerji aralığından daha düşüktür ve bu sayede güneş pili imalatında soğurucu tabaka olarak kullanılmaya uygundur (Bouraiou ve diğ. 2009).

2011 yılında Ping Fan ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada, 100-400 °C arasındaki sıcaklıklarda uygulanan tavlama işleminin, iyon ışını sıçratma tekniği ile üretilen (ion beam sputter) CuInSe₂ ince filmlerin sahip olduğu yapısal, elektriksel ve optik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmaya göre kristallik, morfoloji, optik ve elektriksel özellikler tavlama sıcaklığına bağlıdır. Elde edilen XRD analizine göre, numune hiç tavlanmadığında veya 200 °C'nin altında tavlandığında belirgin bir kalkopirit fazı tespit edilememiş olup, 300 °C'nin üzerinde tavlandığında kalkopirit fazı ve tercihli (112) yönelim gözlenmiştir. Hem XRD hem de Raman analizi, artan tavlama sıcaklığı ile CIS ince filminin kristal kalitesinin ve tane boyutunun arttığını göstermektedir. 400 °C'de tavlanan numunedeki Cu, In ve Se'nin temel bileşimi, 1:1:2 stokiyometrik oranına çok yakın olup, yaklaşık 1,05 eV'lik bir yasak enerji aralığına, 10^5 cm⁻¹'lik yüksek bir soğurma katsayısına ve yaklaşık 0,01 Ω . cm'lik bir özdirence sahiptir. IBSD'nin (ion beam sputter depositon) ve tavlama işleminin, yüksek kaliteli kalkopirit CuInSe₂ ince filmlerin üretimi için uygun bir teknik olduğuna kanaat getirilmiştir (Fan 2011).

2012 yılında SeJin Ahn ve arkadaşları tarafından doktor blade kaplama tekniğiyle (doctor blade coating technique) ince film güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılmak üzere CuInSe₂ ince filmleri üretilmiş ve selenizasyon işlemi uygulanarak güneş hücresi yapımında kullanılmıştır. Yapılan araştırmada üretilen güneş hücresinin yapısal özellikleri ve verimliliği araştırılmıştır (Ahn ve diğ. 2012).

2012 yılında Yavuz Atasoy tarafından iki-aşamalı büyütme tekniği kullanılarak Mo kaplı cam alttaşlar üzerine büyütülen CuInSe₂ ince filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. X-ışını kırınım deseninden, filmlerin kalkopirit yapıda olduğu ve (112) doğrultusunda tercihli yönelime sahip olduğu görülürken, örgü parametreleri a ve c, sırasıyla 0,577 ve 1,161 nm olarak bulunmuştur. Yüzey fotoğrafı ve atomik konsantrasyon oranları göz önünde bulundurulduğunda, film yüzeylerinin homojen olmadığı görülmüş ve filmlerin Mo alttaş üzerinde pürüzlü olarak büyümesi sonucu Cu-zengini çıkıntılı bölgelerin oluştuğu tespit edilmiştir. Yapılan optik ölçümler sonucunda, filmlere ait üç farklı yasak enerji aralığı değerleri sırasıyla 1,07, 1,17 ve 1,39 eV olarak belirlenirken, Hall ölçümü ile taşıyıcı konsantrasyonu, $4,0 \times 10^{17}$ cm⁻³ olarak bulunmuştur (Atasoy 2012).

2015 yılında B. Yin ve C. Lou tarafından CuInSe₂ ince filmlerinde Cd atomlarının katkılanma davranışı ve elektronik yapılar üzerindeki etkileri incelenmiştir. İnce film güneş hücreleri içindeki taşıyıcı mekanizması hakkındaki anlayışın gelişmesi adına Cd atomlarının kalkopirit ince filmlerin yüzeyini nasıl etkilediğini araştıran bu çalışmada, Cd atomlarıyla katkılanmış CIS yapısına sahip filmlerin yüzey modeli oluşturulmuştur. Burada Cd atomlarının Cu atomlarının yerini aldığı ve ince filmlerin (112) yüzeyinde kalmayı tercih ettiği görülmektedir (Yin ve Lou 2015).

2017 yılında Murat Kaleli ve arkadaşları tarafından termal buharlaştırma yöntemiyle hazırlanan Ga katkılı CuInSe₂ ince filmlerin yapısal özellikleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmada tavlama sıcaklığının filmler üzerine etkisini belirlemek için 3 grup halinde film üretilmiştir. Gruplardan ilki referans olarak ayrılırken, ikinci grup filmler vakum altında 400 °C, 425 °C, 450 °C ve 500 °C sıcaklıklarda tavlanmış, üçüncü grup filmler ise 500 °C'de azot gazı ortamında selenizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak vakum altında tavlama işlemi sırasında sıcaklık ile kristalleşme arasında doğrudan bir ilişki olmadığı görülmüş,

azot gazı ortamında yapılan selenizasyon işlemi ise CIS fazının kristalleşmesini iyileştirmesine rağmen azot gazının ve tavlama ortamının safsızlığından kaynaklanan In_2O_3 pikleri oluşmuştur (Kaleli 2017).

2018 yılında P. Prabukanthan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada saf, manganez (Mn²⁺) katkılı ve ışınlanmış (irradiated) CuInSe₂ ince filmlerin fotovoltaik cihaz performansı incelenmiştir. Düşük sıcaklıkta (385 K) tek kademeli elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile indiyum katkılı kalay oksit (ITO) cam alttaşlar üzerine biriktirilen katkısız ve farklı oranlarda manganez katkılı ince filmler ile oda sıcaklığında (RT) ve sıvı azot sıcaklığında (LNT) Au⁸⁺iyonlarıyla ışıma yaparak elde edilen filmlerin X-ışını kırınım desenleri filmlerin tetragonal kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Katkısız filmlerin yasak enerji aralığı 0,982 eV, %1 oranında Mn²⁺ katkılı filmlerin yasak enerji aralığı 0,995 eV, %2 oranında Mn²⁺ katkılı filmlerin yasak enerji aralığı 1,002 eV, %3 oranında Mn²⁺ katkılı filmlerin yasak enerji aralığı 1,005 eV, %4 oranında Mn²⁺ katkılı filmlerin yasak enerji aralığı 1,06 eV, %5 oranında Mn²⁺ katkılı filmlerin yasak enerji aralığı 1,024 eV olarak bulunurken, oda sıcaklığında ışıma yapılmış filmlerin yasak enerji aralığı 1,011 eV ve sıvı azot sıcaklığında ışıma yapılmış filmlerin yasak enerji aralığı ise 1,015 eV olarak bulunmuştur. Katkısız filmlerin özdirenci 4,35 Ω. cm, %1 oranında Mn^{2+} katkılı filmlerin özdirenci 3,24 Ω . cm, %2 oranında Mn^{2+} katkılı filmlerin özdirenci 3,12 Ω. cm, %3 oranında Mn^{2+} katkılı filmlerin özdirenci 3,01 Ω. cm, %4 oranında Mn^{2+} katkılı filmlerin özdirenci 2,54 Ω . cm, %5 oranında Mn^{2+} katkılı filmlerin özdirenci 1,13 Ω . cm olarak bulunurken, oda sıcaklığında ışıma yapılmış filmlerin özdirenci 2,81 Ω. cm, sıvı azot sıcaklığında ışıma yapılmış filmlerin özdirenci ise 2,92 Ω. cm olarak bulunmuştur. Mn^{2+} katkılı ve ışıma yapılmış CuInSe₂ ince filmlerin elektriksel çalışmaları, deşik hareketliliği ve deşik konsantrasyonunun özdirençte hafif bir düşüşle arttığını göstermektedir (Prabukanthan ve diğ. 2018).

2019 yılında Kegao Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada döndürmeli kaplama (spin coating) ve kimyasal indirgeme metotları ile üretilen CuInSe₂ ince filmlerinin faz oluşumu, kristalizasyon, yüzey morfolojisi ve elektriksel iletkenliği dahil olmak üzere farklı deney koşullarının üretilen filmler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Farklı çözücülerle hazırlanan CuInSe₂ ince filmlerin özdirençleri, bir çözücü olarak kullanılan deiyonize su ile hazırlanan filmin

13

daha iyi iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir. Test edilen filmlerin ortalama özdirenç değerleri $2,64 \times 10^3 \Omega$ cm olarak kaydedilmiştir ve bu değer yarıiletkenlerin referans özdirenç değer aralığı olan $10^{-3} - 10^8 \Omega$ cm ile uyumludur (Liu ve diğ. 2019).

2020 yılında Niranjan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, 280 nm ve 775 nm kalınlıklarına sahip CuInSe₂ ince filmleri, SEL (stacked elemental layer) tekniğiyle üretilmiştir. Üretilen filmler 473 K, 523 K, 573 K, 623 K ve 673 K sıcaklıklarında tavlanarak filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Tavlama işlemi uygulanan ve uygulanmayan filmlerin polikristal yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. 775 nm kalınlığına sahip filmlerin; yasak enerji aralığı $E_g=1,09-1,22~eV$, soğurma katsayısı $\alpha=0,22-0,40\times 10^{15} cm^{-1}$, özdirenci $\rho = 8.6 \times 10^{-3} - 5.73 \times 10^{-2}$ Ω. cm , mobilitesi $\mu = 48.5 - 10^{-2}$ 317,4 cm²/Vs ve taşıyıcı konsantrasyonu $N_A = 1,54 \times 10^{18} - 2,25 \times 10^{18} cm^{-3}$ arasında değerler alırken, 280 nm kalınlığa sahip filmlerin; yasak enerji aralığı Eg = 1,25 - 1,90 eV, soğurma katsayısı $\alpha = 1,20 - 2,00 \times 10^{15} \text{ cm}^{-1}$, özdirenci $\rho =$ $3,61 \times 10^{-3} - 2,53 \times 10^{-2} \Omega. \text{ cm}$, mobilitesi $\mu = 274,6 - 310,9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ve taşıyıcı konsantrasyonu $N_A = 7.9 \times 10^{17} - 6.29 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ arasında değerler almaktadır. Sahip oldukları baskın CIS fazından dolayı 280 nm kalınlıklı numuneler, 775 nm kalınlıklı numunelere kıyasla çok daha yararlı elektriksel parametreler sunmaktadır. Bu nedenle, elde edilen 280 nm kalınlıklı CIS ince filmleri, güneş pili yapısında soğurucu bir katman olarak uygulanabilir bir alternatif sağlamaktadır (Niranjan ve diğ. 2020).

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri

2.1.1 Katıların Bant Teorisi

Katıhal fiziği, katıları elektriksel iletkenlik ve optik özelliklerine göre yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler olmak üzere üç sınıfta incelemektedir. Bir katıyı oluşturan atom, atom grupları veya moleküller, o katıya özgü belirli bir düzene sahipse kristal; gelişigüzel dizilmiş, herhangi bir düzene sahip değillerse amorf olarak adlandırılırlar.

Kristal bir yapının elektriksel davranışını, o yapının son yörüngesinde bulunan değerlik (valans) elektronların sayısı belirler. Kristal bir yapının oluşumu sırasında serbest atomların yörüngelerinde Pauli dışarlama ilkesine göre dizilen en dış yörüngedeki elektronlar aralarında etkileşmeye başlarlar ve bu elektronlar arasında bir bağlanma kuvveti oluşur. Bu kuvvet sonucu enerji düzeylerinde yarılmalar meydana gelir ve bu yarılmalar arasındaki enerji seviyesi farkı 10^{-19} eV civarında oldukça küçük bir değer olduğu için, sürekli olduğu kabul edilen enerji bantları oluşur. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, N sayıda sodyum atomunun oluşturduğu bir yapı göz önünde bulundurularak, 3s ve 3p enerji seviyeleri, atomlar arası mesafenin bir fonksiyonu olarak çizilirse, şekildeki gibi birbiriyle etkileşmekte olan iki ayrı grup enerji seviyesi görülür. Bu iki ayrı grup enerji seviyesi, elektronların bulunamayacağı; yasak enerji aralığı olarak adlandırılan bir bölgeyle ayrılmaktadır. Burada r₀ atomlar arası mesafe, üstteki bant iletim bandı, alttaki bant ise valans (değerlik) bandı olarak adlandırılmaktadır (Uzun 2012).

Katıların bant teorisine göre Şekil 2.2'deki gibi valans bandı elektronlar tarafından kısmen doldurulmuş ve iletim bandı tamamen boş durumda olup, bu iki bandın birbirinden ayrık olmadığı; yani bantlar arasında yasak enerji aralığı ihtiva etmeyen katılar iletken olarak tanımlanmaktadır. Tüm metalleri de kapsayan iletkenler, en yüksek elektriksel iletkenliğe ($\sigma = 10^4 - 10^6$ S/cm) sahip sınıftır (Sze 1969).



Şekil 2.1: Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak Sodyum atomunun enerji bant diyagramı.

İletkenlerde değerlik elektronları, çekirdeğe gevşek bir şekilde iyonik bağ ile bağlıdır. Düşük iyonlaşma enerjisine sahip oldukları için elektronlarını kolayca kaybetme eğiliminde olan iletkenler sınıfında, bu iyonik bağ herhangi bir termal etki altında kolaylıkla bir yük taşıyıcı akışına neden olur. Bu sayede oda sıcaklığında bulunan bir iletkene elektrik akımı uygulandığında, elektronlar yapı içinde rahatlıkla hareket etmektedirler.

Sıcaklık arttığında ise örgü yapısındaki metal iyonlarının titreşimleri artar ve atomlar daha yüksek genlikle titreşmeye başlarlar. Bu titreşimler ise sırayla serbest elektronlar ve diğer elektronlar arasında sık sık çarpışmalara neden olurlar. Her çarpışma, serbest elektronların bir miktar enerjisini boşaltır ve lokalize elektronların hareketinin kısıtlanmasına sebep olup hareket edememelerine neden olur. Her çarpışma gerçekleştiğinde elektronların sürüklenme hızı düşer. Bu, iletkenin direncinin arttığı ve böylece iletkendeki akımın ve dolayısıyla iletkenliğin azaldığı anlamına gelmektedir. İletkenler verimli bir pozitif sıcaklığa sahiptirler yani; direnç, sıcaklık artışıyla doğrusal olarak artmaktadır. İletkenlerde çok sayıda bulunan yük taşıyıcıları elektronlardır dolayısıyla; akım, yapı içerisindeki elektronların hareketiyle oluşmaktadır. $10^{-6} - 10^{-4} \Omega$. cm olarak verilen özdirenç değerlerine sahip iletkenlere Fe, Al, Ag ve Au gibi elementler örnek verilebilir (Fulay ve Lee 2016).



$$\begin{split} & E_c\colon iletim \text{ Bandı} \\ & E_g\colon \text{Yasak Enerji Aralığı} \\ & E_v\colon \text{Valans (değerlik) Bandı} \end{split}$$

Şekil 2.2: Katılarda enerji-bant yapıları.

Bir maddenin özdirenci, birim uzunluk (1 cm) ve birim kesit alanındaki (1 cm²) parçanın elektrik akımına karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Kısaca ifade etmek gerekirse 1 cm³ 'lük numunenin direnci özdirenç tarafından belirlenmektedir. R malzemenin direnci, ρ malzemenin sahip olduğu özdirenç değeri, L malzemenin uzunluğu ve A kesit alanı olmak üzere aralarında,

$$R = \rho \frac{L}{A} \implies \rho = R \frac{A}{L} \implies \Omega \frac{cm^2}{cm} \implies \Omega. cm^2$$

bağıntısı mevcuttur (Gölcür 2012).

Katıların bant teorisine göre Şekil 2.2'deki gibi valans bandı elektronlar tarafından tamamen doldurulmuş ve tamamen boş olan iletim bandı, yaklaşık olarak 9 eV civarından büyük bir yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılan katılar yalıtkan sınıfında ele alınır ve bu sınıf iletkenlerin aksine içinden herhangi bir elektrik akımı akışına izin vermediği ve değerlik elektronunun iletim bandına hareket ederek iletime katılması için büyük miktarda enerji gerektirdiği için en düşük elektriksel iletkenliğe ($\sigma = 10^{-8} - 10^{-18}$ S/cm) sahip sınıftır (Sze 1969).

Malzemenin yalıtkanlık derecesi son yörüngede bulunan elektron sayısının fazlalığına bağlıdır. Yalıtkanların atomlarının son yörüngelerinde en fazla 8 elektron

bulunmaktadır ve bu yörünge elektron açısından doymuş haldedir. Elektron bakımından doymuş yörüngeden elektron koparmak çok zor olduğu ve elektronlar çekirdeğe sıkıca iyonik ve kovalent bağ ile bağlı olduğu için yalıtkanlarda iletim gerçekleşmemektedir. Son yörüngedeki elektron sayısı azaldıkça elektron koparmak kolaylaşacağından yalıtkanlık derecesi düşmektedir.

Sıcaklık arttığında ise malzemenin yalıtkanlık derecesine göre, ya elektronlar valans bandından iletim bandına hareket edemez ya da malzemenin atomları titreşir ve valans bandında bulunan değerlik elektronlarının iletim bandına kayması sağlanır. Bu da malzemenin iletkenliğini arttırır. Malzemenin iletkenliği arttığında, özdirenç azalır. Böylece oda sıcaklığındaki bazı yalıtkanlar, yüksek sıcaklıktaki iletkenlere dönüşür. Yalıtkanlar verimli bir negatif sıcaklığa sahiptirler yani; direnç, sıcaklık artışıyla orantılı olarak azalır. $10^{10} - 10^{22} \Omega$. cm olarak verilen özdirenç değerlerine sahip yalıtkanlara ahşap, kauçuk, plastik gibi malzemeler örnek verilebilir (Fulay ve Lee 2016).

2.1.1.1 Katkısız Yarıiletkenler

Geleneksel olarak üç sınıfta incelenen katılardan sonuncusu olan yarıiletkenler, elektriksel iletkenliği yalıtkanlar ve iletkenler arasında değerler alan ($\sigma = 10^{-18} - 10^{-6}$ S/cm) ve mutlak sıfırda (0 K), elektronlar tarafından tamamen doldurulan bir valans bandına sahip ve bu valans bandı Şekil 2.2'de görüldüğü gibi mutlak sıfırda boş bir banttan küçük bir enerji aralığı ile ayrılmış olan kristal halindeki metaller olarak tanımlanmaktadırlar (Kuzucu 2009). Yani yarıiletkenler, mutlak sıfırda yalıtkan gibi davranırken, daha yüksek sıcaklıklarda ise iletken davranışı sergilemektedirler (Sze 1969). Yarıiletkenlerin bant yapısında Şekil 2.2'de görüldüğü gibi, iletim bandı ile valans bandı; iletkenlerin sahip olduğu yasak enerji aralığından küçük ve yaklaşık olarak 0,1 - 4 eV 'luk küçük bir yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılmaktadır. Yasak enerji aralığı, iletim bandının en düşük noktası ile valans bandının en yüksek noktası arasındaki enerji farkı olarak tanımlanmaktadır. İletim bandındaki en düşük nokta iletim bant kenarı, valans bandındaki en yüksek nokta ise valans bant kenarıdır.

Atomların birbirlerine kovalent bağ ile bağlı oldukları yarıiletkenlerde, 0 K'de; valans bandı tamamen dolu ve iletim bandı tamamen boş olduğu için iletim sağlanamaz ve malzeme bir yalıtkan gibi davranış sergilemektedir.



Şekil 2.3: (a) 0 K'de ve (b) Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin bant diyagramı

Sıcaklık arttığında ise atomlar arasındaki kovalent bağlardan gelen bazı yük taşıyıcıları valans bandından iletim bandına geçerek iletime katılır yani, iletkenlik artmış olur. İletkenlik artışı ise, özdirencin azaldığı anlamına gelir. Böylece, yarıiletkende sıcaklık arttırıldığında, yük taşıyıcıların yoğunluğu artarken direnç azalır. Yariiletkenler verimli bir negatif sıcaklığa sahiptirler yani; direnç, sıcaklık artışıyla orantılı olarak azalır. Yariiletkenlerde iletkenlerde olduğu kadar çok sayıda bulunmayan yük taşıyıcıları, valans bandındaki elektronların küçük enerji aralığını geçmelerine yetecek kadar enerji kazanıp, boş iletim bandı içerisinde iletim elektronları olarak iletime katkıda bulunmasıyla; Şekil 2.3'te görüldüğü gibi elektronlar ve valans bandını terk eden bu elektronların ardında bıraktıkları deşiklerdir. Hol (hole) olarak da adlandırılan, elektronların ardında bıraktıkları bu boşluklar, elektronlarla birlikte yarıiletkenlerde yük taşıyıcıları olarak iletime katkıda bulunmaktadırlar. Dolayısıyla akım, elektronlar ve elektronlara zıt yönde hareket eden deşiklerin yapı içerisindeki hareketiyle oluşmaktadır. $10^{-4} - 10^8 \Omega$. cm olarak verilen özdirenç değerlerine sahip yarıiletkenlere Si (silisyum), Ge (germanyum), Se (selenyum), Te (tellür) gibi elementlerle GaAs (galyum arsenit), InAs (indiyum arsenit) gibi bileşikler örnek verilebilir. Bu yarıiletkenler saf kimyasal numunelerdir ve katkısız (saf, özgün, intrinsic) yarıiletkenlerdir (Fulay ve Lee 2016).

Enerji-bant yapıları, malzemelerin optik özellikleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. İletken bir numune içerisinde yer alan serbest bir elektron, görünür ışık fotonlarının sahip olduğu 1,7 – 3 eV civarındaki enerjiyi valans bandından ayrılmadan kolayca soğurabilmektedir ve iletkenler bu yüzden saydam değildirler. Diğer taraftan, yalıtkan bir numune içerisindeki bir valans elektronunun bir fotonu soğurabilmesi için; bu elektronun, yalıtkan numunenin sahip olduğu yasak enerji aralığını aşarak iletim bandına geçmesi gerekmekte, yani foton enerjisinin 3 eV değerinden daha büyük bir değer alması gerekmektedir. Bu yüzden yalıtkanlar görünür ışık fotonlarını soğuramazlar ve saydamdırlar. Yalıtkanların saydam görünmemelerinin nedeni sahip oldukları düzensiz yapılarıdır zira böyle düzensiz yapılar fotonların saçılmasına neden olmaktadır. Yarıiletkenlerin enerji-bant yapıları ve optik özellikleri ele alındığında ise yasak enerji aralıklarının görünür ışık fotonlarının enerjisiyle neredeyse aynı olması sebebiyle, yarıiletkenler genelde görünür ışığı geçirmezler ve saydam değildirler. Ancak daha düşük frekanslardaki kızılötesi ışığa karşı saydamdırlar (Gölcür 2012).

2.1.1.2 Katkılı Yarıiletkenler

Bir yarıiletkenin gerek elektriksel gerekse optik özelliklerinin istenildiği şekilde değiştirilebilmesine (iyileştirilmesine) olanak sağlayan en önemli özelliği; safsızlıkların, katkısız (intrinsic) yarıiletkene kontrollü şekilde ilave edilmesiyle atomlar arasında yeni kovalent bağlar oluşturarak yarıiletkenin katkılanmasıdır. Katkılandırılan (doping) bu kristaller katkılı (extrinsic) yarıiletkenler olarak tanımlanmaktadır.

2.1.1.2.1 n-tipi Yarıiletkenler

Yarıiletkene uygulanan katkılama işlemi Şekil 2.4 (b)'de görüldüğü gibi periyodik tablonun V. grubunda yer alan 5 değerlik elektronlu fosfor gibi bir safsızlık atomunun silisyuma katkılanması ile gerçekleştiriliyorsa fazladan bir iletim elektronu elde edilmesiyle sonuçlanır ve bu durumda elde edilen katkılı yarıiletken n-tipi bir yarıiletkendir.

2.1.1.2.2 p-tipi Yarıiletkenler

n-tipi yarıiletkenlerin elde edilmesine benzer şekilde, katkılama işlemi Şekil 2.4 (c)'de görüldüğü gibi periyodik tablonun III. grubunda yer alan 3 değerlik elektronlu bor gibi bir safsızlık atomunun silisyuma katkılanması ile gerçekleştiriliyorsa kristal içerisinde bir elektron eksikliği yani, bir deşik fazlalığı elde edilmesiyle sonuçlanır ve bu durumda elde edilen katkılı yarıiletken p-tipi bir yarıiletkendir (Sze ve Ng 2006).



Her silisyum atomu, 4 değerlik elektronunu 4 komşu atomla paylaşan ve 4 kovalent bağ oluşturan, göz ardı edilebilecek miktarda safsızlık içeren silisyum.

Bir silisyum atomu ile 5 değerlik elektronlu fosfor atomunun yer değiştirmesiyle iletim bandında örgüye negatif yüklü bir elektron verilmiş n-tipi silisyum.

Bir silisyum atomu ile 3 değerlik elektronlu bor atomunun yer değiştirmesiyle valans bandında pozitif yüklü bir deşik oluşmuş ve borun etrafında 4 kovalent bağ oluşturmak için ilave bir elektronun kabul edilebileceği p-tipi silisyum.

Şekil 2.4: Bir yarıiletkenin üç temel bağ temsili (Sze ve Ng 2006).

2.2 Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri

Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı olarak değişim parametrelerinin inceleneceği bu bölüm, serbest yük taşıyıcılarından kaynaklanan ve yapı içerisinde bulunan kirlilik veya kusurlar hakkında bilgi edinilmesine olanak sağlayan elektriksel iletkenlik de dahil olmak üzere yarıiletkenlerin elektriksel karakterizasyonu hakkında temel bilgiler içermektedir.

2.2.1 Fermi Dirac Dağılım Fonksiyonu ve Katkısız Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu

Bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliği termal dengedeki yük taşıyıcılarının sayısı, yani iletim bandındaki elektron sayısı N_e ile valans bandındaki deşik (hole) sayısı N_h 'ye bağlıdır. N_e ve N_h değerleri sıcaklığa ve safsızlık (katkı) atomlarının varlığına bağlıdır. Bu bölümde öncelikle katkısız yarıiletkenler için geçerli olan bazı genel bağıntılar aracılığıyla iletim ve valans bantları için durum yoğunluğu fonksiyonları ve Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu kullanılarak, bu genel bağıntılar ele alınacaktır.

E_F, Fermi seviyesinin enerjisi olmak üzere, Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

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

formülü ile verilir.

Valans bandının tepesi ile iletim bandının tabanında E enerjisi, k dalga vektörüne parabolik bir biçimde bağlı olduğu için, bu bölgelerdeki elektron ve deşikler kendilerine has etkin kütleleriyle serbest parçacıklar gibi davranmaktadırlar. Bu yüzden, elektron ve deşikler için durum yoğunluğu fonksiyonları serbest parçacıkların durum yoğunluğu fonksiyonları gibi düşünülebilir.

$$g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}$$
(2.2)

ile verilen denklem (2.2) kullanılarak, iletim bandındaki durumların yoğunluğu aşağıdaki şekilde bulunur:

$$g_{e}(E) = \frac{V}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{e}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} (E - E_{C})^{1/2}, \qquad (E > E_{C})$$
(2.3)

benzer şekilde valans bandındaki durumların yoğunluğu aşağıdaki şekilde bulunur:

$$g_{h}(E) = \frac{V}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{h}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} (E_{V} - E)^{1/2}, \quad (E < E_{V})$$
(2.4)

Burada m^{*}_e terimi iletim bandındaki elektronların etkin kütlesi, m^{*}_h terimi de valans bandındaki deşiklerin etkin kütlesidir. Yasak enerji aralığında durum yoğunluğu sıfırdır. Bu durum yoğunluğu değişimi Şekil 2.5 (b)'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Katkısız bir yarıiletkenin (a) Şematik bant diyagramı (b) Durum yoğunluğu (c) Fermi dağılım fonksiyonu ve (d) Taşıyıcı konsantrasyonu (Sze ve Ng 2006).

Bir yarıiletkenin iletim bandında E ile E + dE aralığında enerjiye sahip olan elektronların sayısı N_e,

$$N_{e} = \int_{E_{C}}^{\text{iletim bandinin}} f(E)g_{e}(E)dE = \frac{V}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{e}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} \frac{(E-E_{C})^{1/2}dE}{1+\exp\left[\frac{E-E_{F}}{k_{B}T}\right]}$$
(2.5)

şeklinde yazılabilir. Eğer Fermi enerjisi iletim bandından birkaç k_BT birim uzakta yasak enerji aralığında bulunuyorsa, yani $(E_C - E_F) >> k_BT$ ise, o zaman (2.5) denkleminin paydasındaki üstel çarpan, iletim bandına ait olan bütün enerjiler için 1'den çok daha büyük olur ve bu yüzden, dağılım fonksiyonu Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür. Bu denklemde Boltzmann yaklaşımı kullanılarak iletim bandındaki toplam elektron sayısı,

$$N_{e} = \int_{E_{C}} \frac{V}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{e}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} (E - E_{C})^{1/2} e^{-(E - E_{F})/k_{B}T} dE$$
(2.6)

şeklinde elde edilir. Böyle durumlarda, integralin üst sınırının sonsuz olarak kabul edilmesi sonuçta önemli bir fark oluşturmaz. Bu yüzden,
$$N_{e} = \frac{V}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{e}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} e^{E_{F}/k_{B}T} \int_{E_{C}}^{\infty} (E - E_{C})^{1/2} e^{-E/k_{B}T} dE$$
(2.7)

yazılabilir. Gerekli dönüşüm yapılır ve integral hesaplanırsa, katkısız bir yarıiletkende iletim bandındaki elektronların sayısı,

$$N_{e} = \frac{V}{4\pi^{3}} \left(\frac{2\pi m_{e}^{*} k_{B} T}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} e^{-(E_{C} - E_{F})/k_{B} T}$$
(2.8)

şeklinde elde edilir ve ifadeden de anlaşılacağı üzere sıcaklık arttıkça artmaktadır.

Benzer bir hesaplama valans bandında oluşan deşikler için de yapılabilir. Bu durumda, valans bandında E ile E + dE aralığında enerjilere sahip olan deşiklerin sayısı N_h ,

$$N_{h} = \int_{\substack{Valans \text{ bandinin} \\ dip \text{ noktasi}}}^{E_{V}} [1 - f(E)]g_{h}(E)dE \qquad (2.9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada [1 - f(E)] bir elektron durumunun doldurulmaması ihtimali, yani bir deşik bulunması ihtimalidir. Aynı zamanda,

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/k_B T}} = \frac{1}{e^{(E_F - E)/k_B T} + 1}$$
(2.10)

Yine, eğer Fermi enerjisi $(E_F - E_V) \gg k_B T$ ise, o zaman (2.10) denkleminin paydasındaki üstel terim 1'den çok daha büyük olur ve bu yüzden, dağılım fonksiyonu Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür. Bu denklemde Boltzmann yaklaşımı kullanılarak valans bandındaki toplam deşik sayısı,

$$N_{h} = \int_{\substack{Valans \text{ bandimin} \\ dip \text{ noktasi}}}^{E_{V}} \frac{V}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{h}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} (E_{V} - E)^{1/2} e^{(E - E_{F})/k_{B}T} dE \qquad (2.11)$$

şeklinde ifade edilir. Elektronların durumu için kullanılan tartışma kullanıp integralin alt sınırı $-\infty$ ile kabul edildiğinde,

$$N_{h} = \frac{V}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{h}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} e^{-E_{F}/k_{B}T} \int_{-\infty}^{E_{V}} (E_{V} - E)^{1/2} e^{E/k_{B}T} dE$$
(2.12)

yazılabilir. Gerekli dönüşüm yapılır ve integral hesaplanırsa, katkısız bir yarıiletkende valans bandındaki deşiklerin sayısı,

$$N_{h} = \frac{V}{4\pi^{3}} \left(\frac{2\pi m_{h}^{*} k_{B} T}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} e^{-(E_{F} - E_{V})/k_{B} T}$$
(2.13)

şeklinde elde edilir ve ifadeden de anlaşılacağı üzere sıcaklık arttıkça artmaktadır.

 N_e . N_h çarpımının sadece $E_g(E_C - E_V)$ enerji aralığı, sıcaklık ve etkin kütlelerin bir fonksiyonu olduğu, Fermi enerjisi ve safsızlık içeriğinden tamamen bağımsız olduğu kolay bir şekilde gösterilebilir,

$$N_e N_h = \left(\frac{V}{4\pi^3}\right)^2 \left(\frac{2\pi (m_e^* m_h^*)^{1/2} k_B T}{\hbar^2}\right)^3 e^{-E_g/k_B T}$$
(2.14)

Kütle etkisi kanunu olarak da bilinen bu sonuç, katkısız bir yarıiletkende belirli bir sıcaklıkta, yük taşıyıcılarından birinin sayısını bilmenin diğerinin sayısını belirlemek için yeterli olduğunu söylemektedir (Kuzucu 2009).

2.2.2 Katkısız ve Katkılı Yarıiletkenlerde Fermi Seviyesinin Yeri

Katkısız bir yarıiletkende elektronların sayısı deşiklerin sayısına eşittir. Bu yüzden, N_i katkısız yük taşıyıcıların sayısı olarak tanımlanırsa,

$$N_i^2 = N_e N_h \tag{2.15}$$

ve (2.14) denklemi kullanılarak,

$$N_{i} = \frac{V}{4\pi^{3}} \left(\frac{2\pi (m_{e}^{*} m_{h}^{*})^{1/2} k_{B} T}{\hbar^{2}} \right)^{3/2} e^{-E_{g}/2k_{B} T}$$
(2.16)

ifadesi yazılabilir. Buna ek olarak $N_e = N_h$ kabulünden de,

$$m_e^{*3/2} e^{-(E_C - E_F)/k_B T} = m_h^{*3/2} e^{-(E_F - E_V)/k_B T}$$
(2.17)

eşitliği yazılabilir. Bu eşitliğin her iki tarafının logaritması alınır,

$$\frac{3}{2}\ln m_{e}^{*} - \frac{(E_{C} - E_{F})}{k_{B}T} = \frac{3}{2}\ln m_{h}^{*} - \frac{(E_{F} - E_{V})}{k_{B}T}$$
(2.18)

ve gerekli işlemler yapılırsa Fermi enerjisi,

$$E_F = E_i = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right)$$
 (2.19)

olarak elde edilmektedir.

Denklem (2.19)'da görüldüğü üzere katkısız bir yarıiletkende, mutlak sıfırda veya $m_e^* = m_h^*$ şartında $E_F = E_g/2$ olur, yani Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının tam ortasında bulunmaktadır. Sıcaklık artışının yaşandığı durumlarda, Fermi enerjisi de yavaşça artacak şekilde, m_h^* deşik etkin kütlesi, m_e^* elektron etkin kütlesinden daha büyük olması sebebiyle Fermi enerji seviyesi iletim bandına daha yakındır. Ancak genelde bu artış oldukça küçük olduğu için katkısız yarıiletkenlerde Fermi seviyesi yasak enerji aralığının ortasında olacak şekilde kabul edilmektedir.

Bir yarıiletkende yük taşıyıcılarının sayısına katkıda bulunan katkı atomları, iletim bandına fazladan elektron sağlayarak n-tipi bir bölge oluşturuyorlarsa bu atomlar donör (verici) olarak adlandırılırlarken, bu durumun aksine valans bandından elektron yakalayıp kovalent bağ yaparak deşik sayısının artmasına neden oluyorlar ve p-tipi bir bölge oluşturuyorlarsa bu atomlar akseptör (alıcı) olarak adlandırılmaktadırlar. Şekil 2.4 (b)'de görüldüğü gibi fosfor atomu bir donör, Şekil 2.4 (c)'de görüldüğü gibi bor atomu ise bir akseptördür. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi, donör enerji seviyesi, E_D enerjisi ile gösterilmek üzere, (E_C – E_D) enerji farkı donörün iyonlaşma enerjisine karşılık gelen bir yerde bulunmaktadır. Benzer olarak, akseptör enerji seviyesi E_A enerjisi ile gösterilmek üzere, (E_A – E_V) enerji farkı akseptör iyonlaşma enerjisine karşılık gelen bir yerde bulunmaktadır.

Düşük sıcaklıklarda, elektronlar; yasak enerji aralığı E_g 'den çok daha küçük olduğu için titreşimlerin ortalama termal enerjisi k_BT tarafından, valans bandı

seviyesinden iletim bandı seviyesine uyarılamazlar. Ancak Şekil 2.6'da görüldüğü üzere, k_BT enerjisi donör seviyeleri E_D 'yi işgal eden elektronları iletim bandına uyarmak için, akseptör seviyeleri E_A 'yı işgal eden deşikleri ise valans bandına uyarmak için yeterli olacaktır. Yani, düşük sıcaklıklarda; n-tipi yarıiletkenlerde safsızlık yük taşıyıcıları olan elektronlar ve p-tipi yarıiletkenlerde ise safsızlık yük taşıyıcıları olan deşikler uyarılmaktadır.

Şekil 2.6 (a)'da görüldüğü gibi, n-tipi yarıiletkenlerde donör iyonları, iletim bandı seviyesine yakın oldukları ve oda sıcaklığında neredeyse tamamı yeterli aktivasyon enerjisine sahip olduğu için iyonlaşırken, iletim bandına katılan elektronlara karşılık valans bandında deşikler oluşmamaktadır. Yeterli ısıl enerji temin eden valans bandı elektronları da iletim bandına geçecek ve dolayısıyla iletim bandındaki elektronların yoğunluğu, valans bandındaki deşiklerin yoğunluğundan fazla olacaktır. Bu nedenle de iletkenliğin büyük bir kısmı elektronlar tarafından sağlanmış olacaktır (Özkan 2010, Gölcür 2012).

Benzer şekilde, Şekil 2.6 (b)'de görüldüğü gibi, p-tipi yarıiletkenlerde akseptör iyonları valans bandının seviyesine yakın oldukları ve oda sıcaklığında neredeyse tamamı yeterli aktivasyon enerjisine sahip olduğu için iyonlaşırken, donör iyonlarından farklı olarak elektron alarak iyonlaşırlar ve ayrıldıkları valans bandında artlarında deşikler bırakırlar. Oluşan bu deşiklere karşılık iletim bandında elektron oluşmaz. Yeterli ısıl enerji temin eden valans bandı elektronu iletim bandına geçebilir. Dolayısıyla böyle bir durumda valans bandındaki deşik sayısı, iletim bandındaki elektron sayısından fazla olacaktır (Kittel 1996, Gölcür 2012).



Şekil 2.6: Katkılı bir yarıiletkende (a) Donör iyonları ve (b) Akseptör iyonlarının şematik gösterimi (Sze ve Ng 2006)

Yariiletkenlere safsızlık atomları eklendiğinde, hem donörler hem de akseptörlerin aynı anda yariiletken içerisinde bulunmaları durumunda toplam negatif

yük (elektronlar ve iyonize olmuş akseptörler) toplam pozitif yüke (deşikler ve iyonize donörler) eşit olmalıdır ki yük nötralliği şartı,

$$N_e + N_A = (N_D^t - N_D) + N_h$$
 (2.20)

sağlanmalıdır. N_A iyonlaşmış akseptörlerin, $(N_D^t - N_D)$ iyonlaşmış donörlerin, N_D^t ise iyonlaşmış ve iyonlaşmamış donörlerin toplam sayısıdır. Donör seviyesini işgal eden elektron sayısı N_D,

$$N_{\rm D} = \frac{N_{\rm D}^{\rm t}}{\left(\frac{1}{s}\right) \exp\left[\frac{E_{\rm D} - E_{\rm F}}{k_{\rm B}T}\right] + 1}$$
(2.21)

olarak ifade edilir. İfadedeki s, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki deşikler için 1 değerini alan dejenerelik çarpanıdır (s = 1).

(2.21) denklemine benzer şekilde, akseptör seviyesini işgal eden deşik sayısı,

$$(N_A^t - N_A) = \frac{N_A^t}{\left(\frac{1}{s}\right) \exp\left[\frac{E_F - E_A}{k_B T}\right] + 1}$$
(2.22)

olarak ifade edilir. İfadede yer alan N^t_A, toplam akseptör sayısıdır.

(2.20) denklemi üzerinde bazı basitleştirmeler yapmak mümkündür. En basit durum olan katkısızlık durumunda $N_A = (N_D^t - N_D) = 0$ ve $N_e = N_h$ iken Fermi enerjisi E_F , (2.19) denklemi ile verilir ve yaklaşık olarak yasak enerji aralığının ortasında bulunmaktadır.

İkinci bir basitleştirme olarak yalnızca donörler göz önüne alınarak işlem yapılır,

$$N_{e} = N_{D}^{t} - N_{D} \tag{2.23}$$

olacak şekilde; $N_A = 0$, $N_h \ll N_e$ ve $(E_F - E_D) \gg k_B T$ kabul edilir. Basit donör ve akseptörler için, elektronların iki spin yöneliminin her ikisinde de bulunabildiği s = 2 için, (2.21) denklemi yardımıyla,

$$N_{D}^{t} - N_{D} = N_{D}^{t} \frac{1}{2} e^{-(E_{F} - E_{D})/k_{B}T}$$
(2.24)

şeklinde ifade edilir. Ne için türetilmiş olan (2.8) ve (2.23) denklemleri kullanılarak,

$$\frac{V}{4\pi^3} \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{(E_F - E_C)/k_B T} = N_D^t \frac{1}{2} e^{-(E_F - E_D)/k_B T}$$
(2.25)

eşitliği yazılabilir. Bu eşitlik gerekli işlemler yapılıp yeniden düzenlenirse,

$$E_{\rm F} = \frac{E_{\rm D} + E_{\rm C}}{2} + \frac{1}{2} k_{\rm B} T \ln \left[\frac{2\pi^3 \hbar^3 N_{\rm D}^{\rm t}}{V(2\pi m_{\rm e}^* k_{\rm B} T)^{3/2}} \right]$$
(2.26)

sonucuna ulaşılır. İfadeye göre n-tipi bir yarıiletken için, mutlak sıfırda Fermi enerji seviyesi donör seviyeleri ile iletim bandı arasında bulunmaktadır. Şekil 2.7 (a)'da Fermi enerji seviyesi E_F 'nin sıcaklıkla değişimi şematik olarak gösterilmektedir. Burada T_s safsızlık donör seviyesinin doyma sıcaklığını ve T_i özgün iletkenliğe geçiş sıcaklığını temsil etmektedir. Sonlu bir sıcaklıkta taşıyıcı sayısı N_e ve $(N_D^t - N_D)$ ifadelerinin çarpımının karekökü alınarak,

$$N_{e} = (N_{D}^{t} - N_{D}) = \left[\frac{VN_{D}^{t}}{8\pi^{3}} \left(\frac{2\pi m_{e}^{*}k_{B}T}{\hbar^{2}}\right) e^{-(E_{C} - E_{D})/k_{B}T}\right]^{1/2}$$
(2.27)

şeklinde bulunur.



Şekil 2.7 : (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin sıcaklıkla değişimi.

Bir sonraki basit durumda ise, yalnızca akseptörler göz önüne alınarak işlem yapılır,

$$N_A = N_h \tag{2.28}$$

olacak şekilde $(N_D^t - N_D) = 0$, $N_e \ll N_h$ ve $(E_A - E_F) \gg k_B T$ kabul edilerek, s = 2 için, (2.22) denklemi yardımıyla,

$$N_{A} = N_{A}^{t} \frac{1}{2} e^{-(E_{A} - E_{F})/k_{B}T}$$
(2.29)

şeklinde ifade edilir. N_h için türetilmiş olan (2.13) ve (2.28) denklemleri kullanılarak,

$$N_{A}^{t} \frac{1}{2} e^{-(E_{A} - E_{F})/k_{B}T} = \frac{V}{4\pi^{3}} \left(\frac{2\pi m_{h}^{*} k_{B}T}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} e^{-(E_{F} - E_{V})/k_{B}T}$$
(2.30)

eşitliği yazılabilir. Bu eşitlik gerekli işlemler yapılıp yeniden düzenlenirse,

$$E_{\rm F} = \frac{E_{\rm A} + E_{\rm V}}{2} - \frac{1}{2} k_{\rm B} \text{Tln} \left[\frac{2\pi^3 \hbar^3 N_{\rm A}^{\rm t}}{V(2\pi m_{\rm h}^* k_{\rm B} T)^{3/2}} \right]$$
(2.31)

sonucuna ulaşılır. İfadeye göre p-tipi bir yarıiletken için, mutlak sıfırda, Fermi enerji seviyesi akseptör seviyeleri ile valans bandı arasında bulunmaktadır. Şekil 2.7 (b)'de Fermi enerji seviyesi E_F 'nin sıcaklıkla değişimi şematik olarak gösterilmektedir. Burada da yine sonlu bir sıcaklıkta, taşıyıcı sayısı bulunmak istenildiği takdirde daha önce yapıldığı gibi, N_A ile N_h ifadelerinin çarpımının karekökü alınarak,

$$N_{h} = N_{A} = \left[\frac{VN_{A}^{t}}{8\pi^{3}} \left(\frac{2\pi m_{h}^{*}k_{B}T}{\hbar^{2}}\right) e^{-(E_{A} - E_{V})/k_{B}T}\right]^{1/2}$$
(2.32)

şeklinde bulunur.

Katkılı (extrinsic) aralıkta bulunacak şekilde daha yüksek sıcaklıklarda iletim bandındaki elektron konsantrasyonu artacak, donör seviyelerindeki elektronlar ise azalacaktır. Tüm donörler iyonlaştığında N_e , N_D^t 'ye yaklaşarak $N_e \cong N_D^t$ olacaktır. Benzer şekilde, p-tipi bir yarıiletkende tüm akseptörler iyonlaştığında N_h , N_A^t 'ye yaklaşarak $N_h \cong N_A^t$ olacaktır. Safsızlık seviyesinin boşalmasının meydana geldiği sıcaklık olan doyma sıcaklığı T_s , daha yüksek safsızlık aktivasyon enerjileri E_D veya E_A 'da ve daha yüksek konsantrasyonda daha yüksektir.

Sıcaklık daha da arttırıldığında, özgün taşıyıcılar daha şiddetli uyarılarak Fermi seviyesi, Şekil 2.7 (a) ve (b)'de görüldüğü üzere, katkısız bir yarıiletkenin Fermi seviyesine yaklaşmaktadır. Yasak enerji aralığının bant aralığı ve safsızlık konsantrasyonu büyük ise böyle bir geçişin T_i sıcaklığı daha yüksektir.

Çok düşük sıcaklıklarda, termal enerji k_BT , donör ve akseptör safsızlık seviyelerini tamamen iyonlaştırmaya yetecek büyüklükte olmayacağı için bu durumda artık Boltzmann yaklaşımı geçerli olmayacaktır. Yalnızca n-tipi yarıiletkenlerin durumu göz önüne alındığında, $N_E = N_D^t - N_D$ 'dir ve s = 2 için (2.21) denkleminden,

$$N_{\rm D}^{\rm t} - N_{\rm D} = N_{\rm D}^{\rm t} \left[\frac{1}{1 + 2e^{-(E_{\rm D} - E_{\rm F})/k_{\rm B}T}} \right]$$
(2.33)

ifadesi bulunur. Bu ifade ile (2.8) denklemine eşitlendiği takdirde,

$$\frac{V}{4\pi^3} \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-(E_C - E_F)/k_B T} = N_D^t \left[\frac{1}{1 + 2e^{-(E_D - E_F)/k_B T}}\right]$$
(2.34)

ve

$$\frac{V}{4\pi^3} \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} = \alpha_e$$
(2.35)

kısaltması yapılarak,

$$\alpha_{e}e^{-(E_{C}-E_{F})/k_{B}T} + 2\alpha_{e}e^{-(E_{C}+E_{D}-2E_{F})/k_{B}T} - N_{D}^{t} = 0$$
(2.36)

elde edilir. Burada,

$$e^{-E_{C}/k_{B}T} = \alpha_{C}, e^{-E_{D}/k_{B}T} = \alpha_{D}, e^{-E_{F}/k_{B}T} = \alpha_{F}$$
 (2.37)

denilirse,

$$\alpha_{\rm F}^2 + \frac{\alpha_{\rm F}}{2\alpha_{\rm D}} - \frac{N_{\rm D}^{\rm t}}{2\alpha_{\rm e}\alpha_{\rm C}\alpha_{\rm D}} = 0 \qquad (2.38)$$

şeklinde α_F 'ye göre ikinci dereceden bir denklem bulunulur ve bu denklem,

$$\alpha_{\rm F} = -\frac{1}{4\alpha_{\rm D}} + \sqrt{\frac{1}{16\alpha_{\rm D}^2} + \frac{N_{\rm D}^{\rm t}}{2\alpha_{\rm e}\alpha_{\rm C}\alpha_{\rm D}}}$$
(2.39)

olmak üzere bir kök verir. Bilinen bağıntılar aracılığıyla gerekli işlemler yapılıp denklem yeniden düzenlendiğinde,

$$E_{\rm F} = \frac{1}{2} (E_{\rm C} + E_{\rm D}) + \frac{1}{2} k_{\rm B} T \ln\left(\frac{N_{\rm D}^{\rm t}}{2\alpha_{\rm e}}\right) - k_{\rm B} T \sinh^{-1}\left(\sqrt{\frac{\alpha_{\rm e}}{8N_{\rm D}^{\rm t}}} e^{-\frac{E_{\rm C} - E_{\rm D}}{k_{\rm B} T}}\right)$$
(2.40)

ifadesi elde edilmektedir. Bu ifade, (2.26) eşitliği ile karşılaştırıldığında sağ tarafındaki son terim itibarıyla farklı olduğu görülmektedir. Buradan hareketle (2.40) denkleminden sıcaklığın mutlak sıfırdan itibaren artarken, Boltzmann yaklaşımının geçerli olmadığı çok düşük sıcaklıklarda, Fermi seviyesinin önce bir miktar artacağı (fakat hala E_C 'nin altındadır) daha sonra ise yasak enerji aralığının merkezine doğru donör seviyelerinden geçerek aşağıya doğru azaldığı sonucu çıkarılmaktadır.

Benzer şekilde, p-tipi bir yarıiletken için de, sıcaklığın mutlak sıfırdan yukarıya doğru artışı ile çok düşük sıcaklıklarda, Fermi seviyesinin önce biraz aşağıya doğru hareket edeceği ve daha sonra akseptör seviyeleri tamamen iyonlaşırken (2.31) denklemiyle verilen değere yaklaşacak şekilde yukarı doğru hareket edeceği görülmektedir (Kuzucu 2009).

2.2.3 Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik

Yarıiletkenlerde elektrik iletimi, uygulanan bir elektrik alan altında yük taşıyıcıların yani, hem elektronların hem de deşiklerin hareketiyle sağlanmaktadır. Geleneksel olarak akım yönü her zaman pozitif yüklerin akış yönü olarak kabul edildiği için yarıiletkenlerdeki akım hem n-tipi yarıiletkenlerde hem de p-tipi yarıiletkenlerde deşiklerin akış yönünde olacaktır. Bir yarıiletkene elektrik alan uygulandığında, elektron ve deşiklerin sürüklenme hızları, elektrik alanın büyüklüğü ile orantılıdır ve bu orantı sabiti mobilite olarak adlandırılmaktadır. Kısaca mobilite, birim elektrik alandaki yüklü parçacıkların hızıdır. E, serbest elektrik yükünün içerisinde hareket ettiği elektrik alan büyüklüğü ve v, elektrik yükünün hızı olmak üzere mobilite:

$$\mu = \frac{E}{v} \tag{2.41}$$

olarak ifade edilmektedir ve birimi $m^2 V^{-1} s^{-1}$ 'dir.

Elektron akımı ile deşik akımının aynı doğrultuda olduğu kabulünden bir yarıiletkenin iletkenliği,

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n_e \mu_e + n_h \mu_h)$$
(2.42)

ile ifade edilmektedir. Burada μ_e elektron mobilitesi (hareketliliği), μ_h deşik mobilitesi, $n_e = N_e/V$ elektron yoğunluğu ve $n_h = N_h/V$ deşik yoğunluğunu ifade etmektedir. $n_e = n_h = n_i$ olan katkısız bir yarıiletken için,

$$\sigma_{i} = n_{i}e(\mu_{e} + \mu_{h}) = \frac{e}{4\pi^{3}} \left(\frac{2\pi (m_{e}^{*}m_{h}^{*})^{\frac{1}{2}}k_{B}T}{\hbar^{2}} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_{g}}{2k_{B}T}} (\mu_{e} + \mu_{h}) \quad (2.43)$$

olur. Deşik mobilitesi μ_h genellikle (2.42) denkleminde parantez içerisinde bulunan $T^{\frac{3}{2}}$, sıcaklık değişiminden çok; üstel terimde bulunan $e^{-\frac{1}{T}}$ sıcaklık değişiminden etkilenmektedir. Bu yüzden sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimini irdelemek adına çizilen $\ln(\sigma_i)$ -1/T grafiği $E_g/2k_B$ eğimine sahip bir doğru olacaktır. Bu eğim, deneysel olarak iletkenlik ölçümü yapılan bir yarıiletkenin yasak enerji aralığı E_g 'nin belirlenmesini mümkün kılmaktadır. Şekil 2.8 (a)'da gösterildiği gibi, n-tipi bir yarıiletken için elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiğinde I. bölge olan yüksek sıcaklık aralığında (düşük 1/T) katkısız davranış, III. bölge olan düşük sıcaklık aralığında (yüksek 1/T) ise katkılı davranış (denklem (2.43)) baskındır. Grafikte yer alan II. bölge ise tüm "ekstra elektronların" iletim bandına katıldığı tükenme bölgesidir. Bu

bölge yük taşıyıcılarının sayısının sabitlendiği neredeyse yatay bir platodur (= katkı atomlarının sayısı).

Birçok yarıiletkende yük taşıyıcıların saçılmasında hem termal (fonon) saçılma hem de safsızlık saçılması etkin rol almaktadır. Düşük sıcaklıklarda safsızlık saçılması daha etkili iken daha yüksek sıcaklıklarda termal saçılma baskın olmaktadır. II. bölgede ise bu saçılma mekanizmalarının her ikisi de baskın (etkili) değildir.

Sıcaklık arttıkça, katkısız yarıiletkene bağlı iletkenlik, katkı atomlarından kaynaklanan iletkenlikten daha yüksek olacaktır.

Şekil 2.8 (a)'ya göre sıcaklık arttıkça, donör elektronları iletim bandına geçecektir. Sonunda, hiçbir donör elektronu kalmayacak bir sıcaklığa ulaşılacak ve donör elektronları "tükenecektir" yani tüm donör elektronları iletim bandına geçmiş olacaktır. Bundan sonra ise sıcaklık arttıkça, valans bandından iletim bandına elektron geçişi olacak ve bu işlem sırasında iletkenlik ile sıcaklık arasındaki ilişki, σ_0 bir sabit olmak üzere şöyle olacaktır:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(E_g - E_D)/k_B T}$$
(2.44)

Katkı elektronlarının iletim bandına katılmaları için gereken sıcaklıklar, katkısız elektronların iletim bandına katılması için gereken sıcaklıklardan daha düşüktür.

Ayrıca, katkısız aralığın eğimi, katkılı aralığın eğiminden daha diktir. Bu durum, bir katkı elektronunu iletim bandına geçirmek için gerekli olan aktivasyon enerjisinin, katkısız elektronu iletim bandına geçirmek için gerekli olan aktivasyon enerjisinden daha az olduğunu ifade etmektedir.

Şekil 2.8 (b)'de gösterildiği gibi p-tipi yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik-sıcaklık grafiği Şekil 2.8 (a)'da gösterilen davranışa oldukça benzemektedir. Buradaki fark p-tipi yarıiletkenler için kullanılan "doyma bölgesi" ifadesidir. Doygunluk tüm akseptör seviyeleri (= grup IIIA atomlarının sayısı) elektronlarla dolu olduğunda meydana gelmektedir.



Şekil 2.8:(a) n-tipi bir yarıiletken için 1/T'ye karşı $\ln(\sigma)$ elektriksel iletkenliği ve (b) p-tipi bir yarıiletken için 1/T'ye karşı $\ln(\sigma)$ elektriksel iletkenliği grafiği (Shackelford 2014).

Sıcaklık arttıkça, valans bandından daha fazla elektron akseptör enerji seviyelerine yükseltilecektir. Sonunda, tüm akseptör enerji seviyelerinin içinde elektron olacak bir sıcaklığa ulaşılacaktır ve akseptör seviyeleri "doymuş" olacaktır. Bu işlem sırasında iletkenlik ile sıcaklık arasındaki ilişki; E_A , iletkenlik için termal aktivasyon enerjisi olmak üzere, şöyle olacaktır:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_A/k_B T} \tag{2.45}$$

Akseptör enerji seviyeleri doygun hale geldikten sonra katkısız elektronların iletiminden önce, iletkenliğin esas olarak sabit kaldığı bir sıcaklık aralığı vardır. Bundan sonra, sıcaklık arttıkça, elektronlar valans bandından iletim bandına katılacaklardır.

Elektronları valans bandından akseptör seviyelerine yükseltmek için gereken sıcaklıklar (valans bandında ardından deşikler bırakarak), katkısız elektronları iletim bandına geçirmek için gereken sıcaklıklardan daha düşüktür.

Katkı elektronlarının iletim bandına katılmaları için gereken sıcaklıklar, katkısız elektronların iletim bandına katılması için gereken sıcaklıklardan daha düşüktür.

Ayrıca, katkılı aralığın eğimi, katkısız aralığın eğiminden daha az diktir. Bu durum, bir elektronu valans bandından akseptör seviyesine yükseltmek için gerekli olan aktivasyon enerjisinin, katkısız bir elektronu iletim bandına geçirmek için gerekli olan aktivasyon enerjisinden daha az olduğunu ifade eder (Shackelford 2014).

2.2.4 Yarıiletkenlerde İletim Mekanizmaları

Yarıiletken bir malzemenin ihtiva ettiği yüklü parçacıkların hareketinin incelenmesi, bu malzemenin elektriksel özelliklerinin anlaşılmasına olanak sağlamaktadır. Bir yarıiletken içerisinde akım, elektron ve deşiklerin net hareketi sebebiyle oluşmaktadır ve bu yüklü parçacıkların hareketine kısaca iletim denilmektedir. Bu bölümde yarıiletken bir kristalin iki temel iletim mekanizması, elektrik alan sebebiyle parçacıkların sürüklenmesi yüzünden oluşan sürüklenme akımı ve yük taşıyıcıların yoğunluk değişimi yüzünden oluşan difüzyon akımı ele alınacaktır (Neamen 2003, Takanoğlu Bulut 2017).

2.2.4.1 Taşıyıcı Sürüklenmesi

2.2.4.1.1 Sürüklenme Akım Yoğunluğu

Yarıiletken bir numune üzerine elektrik alan uygulandığında, elektronlar ve deşikler üzerinde net hızlanma ve net harekete sebep olan bir kuvvet meydana gelecektir. Elektrik alan kaynaklı hareket eden yüklerin net hareketi sürüklenme olarak tanımlanırken, yüklerin oluşturduğu bu akım ise sürüklenme akımı olarak tanımlanmaktadır (Neamen 2003, Takanoğlu Bulut 2017).

Ortalama bir V_d sürüklenme hızına sahip, hareket halindeki ρ pozitif yük yoğunluğunun varlığında J_{sürüklenme} sürüklenme akım yoğunluğu,

$$J_{\text{sürüklenme}} = \rho v_d \tag{2.46}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada ρ hacim yük yoğunluğu pozitif yüklü deşiklerden kaynaklanıyorsa, e yük miktarını, p deşik yoğunluğunu ve V_{dh} deşiklerin ortalama sürüklenme hızını temsil etmek üzere; deşiklere ait sürüklenme akım yoğunluğu,

$$J_{(h)s\"{u}r\"{u}klenme} = (ep)v_{dh}$$
(2.47)

ifadesiyle tanımlanabilir. Uygulanan bir elektrik alan altında, pozitif yüklü deşiğin hareket denklemi, m_h^* terimi deşiklerin etkin kütlesi, a deşiklerin ivmesi ve E elektrik alanı temsil etmek üzere şu şekilde ifade edilebilir,

$$\mathbf{F} = \mathbf{m}_{\mathbf{h}}^* \mathbf{a} = \mathbf{e} \mathbf{E} \tag{2.48}$$

Şayet burada yarıiletkene uygulanan E elektrik alanı sabit ise, yüklü parçacıkların hızı zamana bağlı olarak doğrusal şekilde artacaktır. Buna ek olarak yarıiletken bir materyal içerisindeki yüklü parçacıklar ile iyonize safsızlık atomları ve termal olarak titreşen örgü atomları arasında da çarpışmalar gerçekleşmekte ve bu çarpışma ve saçılma olayları sonucunda da yüklü parçacıkların hız özellikleri değişmektedir.

Elektrik alan uygulanan bir yarıiletken içerisinde bulunan deşikler ivme kazanarak hızlarını arttırır. Kristal içerisindeki yüklü bir parçacık ile bir atom çarpıştığı zaman, parçacık enerjisinin büyük bir kısmını veya tümünü kaybedecek, ardından tekrar hızlanmaya başlayacak ve yeniden enerji kazanacaktır. Bu süreç saçılma olayı yeniden gerçekleşene kadar defalarca tekrar edecektir ve bu zaman zarfında yüklü parçacık, düşük elektrik alan için elektrik alanla doğru orantılı olacak şekilde ortalama bir V_{dh} sürüklenme akımına sahip olacaktır. Deşik mobilitesi olarak adlandırılan μ_h , orantı faktörü olmak üzere deşiklerin sahip olduğu ortalama hız şu şekilde ifade edilebilir:

$$V_{dh} = \mu_h E \tag{2.49}$$

Elektrik alan uygulanan bir yarıiletken içerisinde bulunan parçacıkların hareketlerini mobilite ile açıklamak mümkündür ve bu özelliği mobiliteyi oldukça önemli bir parametre haline getirmektedir. Deşiklerin sahip olduğu $J_{(h)sürüklenme}$ sürüklenme akım yoğunluğu mobilite cinsinden yeniden yazılırsa,

$$J_{(h)s\"{u}r\"{u}klenme} = (ep)v_{dh} = ep\mu_h E$$
(2.50)

şeklinde ifade edilebilir. Deşiklere ait sürüklenme akımı ile elektrik alan aynı yöndedir. Benzer şekilde e yük miktarını, n elektron yoğunluğunu ve V_{de} elektronların ortalama sürüklenme hızını temsil etmek üzere; elektronlara ait sürüklenme akım yoğunluğu,

$$J_{(e)s\"{u}r\"{u}klenme} = (-en)v_{de} = (-en)(-\mu_e E) = en\mu_e E \qquad (2.51)$$

ifadesiyle tanımlanabilir. İfadede yer alan n elektron yoğunluğu terimi elektronların net yük yoğunluğunun negatif olması sebebiyle negatiftir. Negatif yüke sahip olan elektronların net hareketi ile elektrik alanın birbirine zıt yönlü olması beklenir. Buna karşın tıpkı deşiklere ait sürüklenme akımı gibi elektronlara ait klasik sürüklenme akımı da elektrik alanla aynı yöndedir.

Elektrik alan uygulanan bir yarıiletken içerisinde bulunan hem elektronlar hem de deşikler sürüklenme akımına katkıda bulunacağı için, toplam sürüklenme akım yoğunluğu, elektron ve deşik sürüklenme akım yoğunluklarının toplamı olarak,

$$J_{s\"{u}r\"{u}klenme} = e(\mu_e n + \mu_h p)E$$
(2.52)

ifadesiyle yazılır (Neamen 2003, Takanoğlu Bulut 2017).

2.2.4.1.2 Mobilite Etkisi

Yarıiletkenlerde taşıyıcı sürüklenmesinin karakterizasyonu için, yük taşıyıcıları olan elektron ve deşiklerin mobiliteleri, oldukça önemli parametrelerdir. Yarıiletken bir numune üzerine elektrik alan uygulandığında; v, rastgele termal hız içermeyen, deşiğin elektrik alan sebepli hızı olmak üzere deşiğin hareket denklemi,

$$F = m_h^* \frac{dv}{dt} = eE$$
 (2.53)

şeklinde ifade edilebilir. Deşiğin etkin kütlesi m_h^* ve uygulanan elektrik alan E'nin sabit, başlangıç sürüklenme hızının ise sıfır olduğu kabulü yapılarak; deşiğin hızı,



Şekil 2.9: Bir yarıiletken içerisinde bulunan deşiklerin (a) Elektrik alanın uygulanmadığı durumda (b) Elektrik alanın uygulandığı durumda tipik rastgele davranışları (Neamen 2003, Takanoğlu Bulut 2017).

Şekil 2.9 (a) Bir yarıiletken içerisinde bulunan deşiklerin, elektrik alanın uygulanmadığı durumda rastgele termal hızı ve hareketinin diyagramını göstermektedir. Şekil 2.9 (b) ise bir yarıiletken içerisinde bulunan deşiklerin, bu yarıiletkene küçük bir elektrik alan uygulandığı durumdaki rastgele termal hızı ve hareketinin diyagramını göstermektedir. Elektrik alanın uygulandığı bu durumda deşikler uygulanan elektrik alan yönünde sürüklenmeye başlayacak ve deşiklerin net sürüklenme hızı, rastgele termal hız üzerinde küçük bir sapmaya yol açacaktır. Bu yüzden çarpışmalar arasındaki zaman göz ardı edilebilir şekilde değişecektir. Burada çarpışmalar arasındaki geçen süre ifadesi olan t yerine, çarpışmalar arasındaki ortalama serbest zaman ifadesi olan τ kullanıldığında, saçılma veya çarpışma olaylarından hemen önceki ortalama maksimum hız için şu bağıntı elde edilebilir:

$$v_{dh} = \left(\frac{e\tau_{ch}}{m_h^*}\right) E \tag{2.55}$$

Deşiklerin sahip olduğu ortalama sürüklenme hızının değeri, maksimum ortalama hız değerinin yarısı olarak şu şekilde verilir:

$$\langle v_{dh} \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{e \tau_{ch}}{m_h^*} \right) E$$
 (2.56)

Çarpışma süreci bu model ile tanımlandığı ölçüde basit olmamakla birlikte istatistiksel nitelik taşımaktadır. Hatasız bir istatistiksel model için denklemde var olan ½ çarpanı ihmal edilerek deşik mobilitesi şu şekilde ifade edilir:

$$\mu_{\rm h} = \frac{v_{\rm dh}}{E} = \left(\frac{e\tau_{\rm ch}}{m_h^*}\right) \tag{2.57}$$

Benzer şekilde elektron mobilitesi de,

$$\mu_{\rm e} = \left(\frac{{\rm e}\tau_{\rm ce}}{{\rm m}_{\rm e}^*}\right) \tag{2.58}$$

şeklinde ifade edilir.

Yarıiletkenlerde elektron ve deşik mobiliteleri, elde edilen denklemlerden de anlaşılacağı üzere çarpışmalar veya saçılmalar arasındaki ortalama serbest zamana doğrudan bağlı olmakla birlikte mobilite değerleri çeşitli saçılma mekanizmaları tarafından belirlenmektedir (Neamen 2003, Takanoğlu Bulut 2017).

2.2.4.1.3 Saçılma Mekanizmaları

Teorik olarak herhangi bir titreşimin meydana gelmediği mükemmel periyodikliğe sahip ideal bir kristalde, yük taşıyıcıların saçılması mümkün olmasa da, pratikte mükemmel periyodiklikten uzaklaşmalar oldukça kristal yapısı içerisinde çeşitli saçılma mekanizmaları oluşacaktır. Oluşan bu saçılma mekanizmaları temelde örgü titreşimleri ve örgü kusurlarına bağlı olarak karakterize edilebilir (Wolf 1971, Takanoğlu Bulut 2017).

Gerçek, yani ideal olmayan bir kristal yapı içerisinde, aynı anda birden fazla saçılma mekanizması meydana gelebilir. Meydana gelen bu saçılma mekanizmalarının toplam saçılmaya olan katkıları sıcaklık ve katkı yoğunluğuna bağlı olarak değişecektir. Katkısız yarıiletkenlerde genelde aşağıdaki gibi iki tür saçılma mekanizması baskındır: i-Si ve Ge gibi kovalent bağlı yarıiletkenlerde gözlenen, kirlilikler veya akustik fononlardan kaynaklanan saçılmalar,

ii-GaAs gibi periyodik tablonun III-V grubuna ait yarıiletken bileşiklerinde gözlenen, kirlilikler veya optik fononlardan kaynaklanan saçılmalar.

Yarıiletkenlerde etkili temel saçılma mekanizmaları şunlardır:

(a) Örgü Saçılmaları: Yük taşıyıcıların kristal örgüden saçılması, kristal örgünün sahip olduğu atomların saçılma kesitiyle orantılıdır. Sırasıyla yalnızca örgü saçılması sebebiyle oluşan ortalama serbest yol ve ilgili özdirenç ifadeleri şu denklemlerle verilmektedir:

$$I_{\rm L} = \frac{h^4}{16\pi^3} \frac{c_{11}}{kT(m_{e,h}\epsilon_{\rm D})^2} = \frac{A_{\rm L}}{T}$$
(2.59)

ve

$$\rho_{\rm L} = \frac{12\sqrt{2}\pi^{7/2}}{q^2 h^4} \frac{m_{\rm e,h}^{5/2} \varepsilon_{\rm D} (kT)^{3/2}}{c_{11} C_{\rm B}}$$
(2.60)

Bu denklemlerde yer alan c_{11} terimi yarıiletkenin ortalama boylamsal elastik sabitini, A_L terimi titreşen atomların kütlesine ve örgü frekansına bağlı orantı sabitini, $m_{e,h}$ terimi elektron ve deşik kütlelerini ve ε_D terimi ise deformasyon potansiyelini temsil etmektedir. Örgü titreşimleri yani akustik fononlar sebebiyle μ_L yük taşıyıcı mobilitesi teorik olarak,

$$\mu_{\rm L} = \frac{\pi^{-7/2}}{12\sqrt{2}} \frac{qh^4 c_{11}}{m_{e,h}^{5/2} \varepsilon_{\rm D} (kT)^{3/2}} = \frac{q\tau_{\rm c}}{m_{e,h}}$$
(2.61)

şeklinde ifade edilebilir. İfadede de görüldüğü gibi μ_L , $m_{e,h}$ ve sıcaklık (T) ile orantılı olmakla birlikte örgü mobilitesi, yarıiletken yapının kristal yönelimine bağlıdır.

$$\mu_L \sim m_{e,h} T \tag{2.62}$$

(b) İyonize Saçılmalar: Bir yarıiletkende yük taşıyıcılarının saçılmasını farklı saçılma özelliklerine sahip iki tür örgü kusuru etkileyebilir. Bunlar iyonize ve

nötr saçılma merkezleridir. Yüklü iyonize merkezleri yani safsızlık iyonları yarıiletkenin mobilitesini,

$$\mu_{\rm I} = \frac{2^{7/2} (\epsilon_{\rm s} \epsilon_{\rm 0})^2 (kT)^{3/2}}{\pi^{3/2} q^3 m_{\rm e,h}^{1/2} C_{\rm B}} \frac{1}{\ln\{[1 + 9(\epsilon_{\rm s} \epsilon_{\rm 0} d_{\rm 1} kT)^2]/q^4\}}$$
(2.63)

şeklinde etkilemektedir. İfadede de görüldüğü gibi μ_I , $m_{e,h}$ ve sıcaklık (T) ile orantılıdır ve

$$\mu_{\rm I} \sim m_{\rm e,h}^{-1/2} T^{3/2} \tag{2.64}$$

olarak yazılabilir. Sadece yarıiletkende var olan kirlilik dağılımına bağlı özdirenç ifadesi,

$$\rho_{1} = \frac{\pi^{3/2} q^{2} m_{e,h}^{1/2} C_{B}}{2^{7/2} (\varepsilon_{s} \varepsilon_{0})^{2} k T^{3/2}} \ln \left(\frac{1 + 9(\varepsilon_{s} \varepsilon_{0} d_{1} k T)^{2}}{q^{4}} \right)$$
(2.65)

şeklinde yazılabilir. Bu ifadede yer alan ε_s terimi alçak frekans dielektrik sabiti ved₁ terimi komşu saçılma merkezleri arasındaki ortalama mesafedir. I_L ortalama serbest yolu, parçacık hızının bir fonksiyonu olacaktır. İyonize saçılmalar esnasında yük taşıyıcı çarpışmalarının mükemmel ölçüde elastik olduğu ve her saçılma merkezinin sonsuz bir kütleye sahip olduğu varsayılmaktadır. Özdirencin sıcaklıkla değişimi,

$$\rho_1 = A_1 T^{-3/2} \tag{2.66}$$

olarak yazılabilir çünkü logaritmik terim nispeten sıcaklıktan bağımsızdır (Wolf 1971, Takanoğlu Bulut 2017).

(c) İyonize Olmayan Saçılmalar: İyonize olmayan saçılmalarda yüksüz bir atom sebebiyle oluşan lokalize gerilme alanı, çevrede bulunan yük taşıyıcıların yolunu bozar. Hareketli yük taşıyıcıların yüksüz bir atomun çekirdeğine olabildiğince yaklaşması gerektiği için bu tür saçılmalar, saçılma mekanizmaları içerisinde ikincil öneme sahiptirler. Nötr saçılma merkezleri, yarıiletkenin mobilite,

$$\mu_{\rm N} = \frac{2\pi^3 q^3 m_{e,h}}{5\varepsilon_{\rm s}\varepsilon_0 N_{\rm N} h^3} \tag{2.67}$$

ve özdirencini,

$$\rho_{\rm N} = \frac{5\varepsilon_{\rm s}\varepsilon_0 N_{\rm n} h^3}{2\pi^3 q^4 C_{\rm B} m_{\rm e,h}} \tag{2.68}$$

olarak etkilemektedir. Bu ifadede yer alan N_N terimi, nötr saçılma merkezlerinin yoğunluğunu temsil etmektedir.

(d) Optik Saçılmalar: Optik saçılma, iyonik yani polar kristallerde negatif ve pozitif iyonların birbirine zıt yönlerde hareket ettiği yani optik titreşim modlarında hareket ettiği örgü titreşimlerine bağlı olarak gerçekleşmektedir.

(e) Kirlilik Saçılmaları: Katkılandırılmış bir yarıiletken içerisinde bulunan yüksek kirlilik (katkı atomlarının varlığı) yoğunluğunda (N_d) kirlilik saçılması sebebiyle oluşan mobilite,

$$\mu_{\rm D} = \frac{32}{3\pi} \frac{k {\rm Thq}}{(\epsilon_{\rm D} {\rm I}_{\rm S})^2} \left(\frac{1-{\rm P}}{1-2{\rm P}}\right)^2 \frac{1}{m_{\rm e,h} {\rm N}_{\rm d}}$$
(2.69)

şeklinde yazılabilir ve büyük bir değere sahiptir. İfadede yer alan h terimi Planck sabitini, q terimi elektron yükünü, ε_D terimi deformasyon potansiyelini, I_S terimi kristalografik kayma mesafesini ve son olarak P terimi ise Poisson oranını temsil etmektedir. Etkin kütle, yarıiletkenin taşıyıcı konsantrasyonun bir fonksiyonudur. Bu nedenle kirlilik saçılmaları kaynaklı mobilite, taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olup; sıcaklık ile doğru orantılı iken, kirlilik yoğunluğu ile ters orantılıdır. ε_D deformasyon potansiyeli ise taşıyıcı konsantrasyonundan kısmen bağımsızdır (Wolf 1971, Takanoğlu Bulut 2017).

2.2.4.1.4 Toplam Taşıyıcı Mobilitesi

Yarıiletkenlerde birbirinden farklı birkaç saçılma mekanizması aynı anda etkin olduğu durumlarda yük taşıyıcıların toplam ortalama serbest yolu; v, ortalama parçacık hızı olmak üzere şu şekilde ifade edilebilmektedir:

$$\frac{1}{I_{c}(v)} = \frac{1}{I_{L}} + \frac{1}{I_{I}(v)} + \frac{1}{I_{N}(v)}$$
(2.70)

Ortalama serbest yol ifadesi, sıcaklığın komplike işlemcileri olan toplam yük taşıyıcı mobilitesi ve yarıiletkenin özdirencinin belirlenmesi gereken durumlarında kullanılabilmektedir (Wolf 1971, Takanoğlu Bulut 2017).

Toplam yük taşıyıcıların mobilitesi ile birbirinden farklı çeşitli saçılmalar sebepli mobilite arasında şöyle bir bağıntı bulunmaktadır:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\rm L}} + \frac{1}{\mu_{\rm I}} + \frac{1}{\mu_{\rm N}} + \frac{1}{\mu_{\rm opt}} + \frac{1}{\mu_{\rm D}}$$
(2.71)

2.2.4.1.5 Mobilite-Sıcaklık Bağımlılığı

Katkısız yarıiletkenlerde yük taşıyıcıların saçılma ve çarpışma olayları, yarıiletkenin örgü atomları ile gerçekleşmektedir. Çok düşük sıcaklıklar altında örgü atomları yalnızca sıfır noktası enerjisine sahip olup, taşıyıcı saçılma kesitleri küçüktür. Sıcaklığın artmasıyla ise, saçılma kesitleri daha büyük genlikli termal titreşimler yüzünden artacak, dolayısıyla da elektron-fonon çarpışma olasılığı artacaktır. Yarıiletken bir kristal içerisinde bulunan elektronlar elektrik alan altında hızlandığı ve hareket halindeki elektronlar fononlar tarafından saçıldığında, bu durum serbest elektronların momentum dağılımını etkilemektedir. n terimi hem düşük hem de yüksek sıcaklıklar altında, hem fonon hem de kirlilik saçılmalarına bağlı bir sabit olmak üzere; mobilite sıcaklığa genellikle $\mu \sim T^{\pm n}$ şeklinde bağlıdır. Katkısız yarıiletkenlerde, Teorik olarak mobilitenin sıcaklıkla değişiminin $\mu \sim T^{3/2}$ olmasının beklenmekte olduğu katkısız yarıiletkenlerde laboratuvar koşullarında elde edilen deneysel sonuçlara göre mobilite değerleri $\mu \sim T^{3/2} - \mu \sim T^{5/2}$ arasında değişmektedir (Wolf 1971, Takanoğlu Bulut 2017).

Katkılı yarıiletkenlerin göz önünde bulundurulduğu durumda ise, yük taşıyıcıların saçılma olayları iyonize olmuş donör ile akseptörler arasında gerçekleşmektedir. Donör ve akseptör merkezleri, sahip oldukları geniş saçılma kesiti ile mobilite üzerinde belirgin etkiye sahiptirler. Katkılı yarıiletkenlerde bulunan yük taşıyıcılarının mobilitesi, düşük sıcaklık altında en fazla kirlilik atomlarından etkilenmektedir. Bu yüzden saçılma mobilitesi incelenirken kirlilik atomlarının etkisi önemsenmektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde yük taşıyıcıları ile safsızlık atomları etkileşime girdiğinde, aralarında oluşan Coulomb kuvvetinin etkisiyle saçılan yük taşıyıcıların mobilitesi sıcaklığa $\mu \sim T^{+n}$ şeklinde bağlıdır. İfadede yer alan n terimi; safsızlık atomlarının yüklü olmaları halinde 3/2 değerini alırken, nötr olmaları halinde ise 1/2 değerini alan bir sabittir. Yüksek sıcaklık bölgelerine gelindiğinde ise, yarıiletkenin sahip olduğu atomların kirlilik atomlarına göre çok daha baskın olması sebebiyle; yüksek sıcaklık bölgelerinde yük taşıyıcı mobilitesine örgü saçılmaları (fonon) etki etmektedir. Yüksek sıcaklık bölgesinde, n terimi genellikle -3/2 değerini alan bir sabit olmak üzere; mobilite sıcaklığa $\mu \sim T^{-n}$ şeklinde bağlıdır (Neamen 2003, Wolf 1971, Takanoğlu Bulut 2017).



Şekil 2.10: Yarıiletkenlerde mobilitenin sıcaklıkla değişimi (Streetman 1980).

2.2.4.2 Taşıyıcı Difüzyonu

Bir yarıiletken içerisindeki yük taşıyıcıları, yüksek konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye hareket etme eğilimine sahiptirler ve bu eğilimdeki hareketleri sebebiyle oluşan akım difüzyon akımıdır (Sze 2002, Takanoğlu Bulut 2017).

Şekil 2.11'de görüldüğü gibi, x yönünde değişen bir elektron yoğunluğu kabulünde, sabit bir sıcaklıkta, yarıiletken içerisinde bulunan elektronların ortalama termal enerjisi x yönünde değişmez ancak n(x) elektron yoğunluğu, x ekseni boyunca değişmektedir. Birim zaman ve birim alan başına x=0'da düzlemi geçen elektron sayısı göz önünde bulundurulduğunda sınırlı sıcaklıklar sebebiyle, elektronların v_{th}

termal hızı ve l ortalama serbest yolu ile tesadüfi termal hareketlere sahip olduğu görülür. v_{th} elektronların termal hızı, τ_c elektronların ortalama serbest zamanını temsil etmek üzere, elektronların sahip olduğu l ortalama serbest yolu,

$$l = v_{th} \tau_c \tag{2.72}$$

olarak ifade edilir. x = -l konumundaki elektronlar, sol tarafa ortalama serbest yol uzağında olup, sağ tarafa ve sol tarafa hareket etme olasılıkları eşittir. Buna ek olarak elektronların yarısı, τ_c ortalama serbest zamanı süresince x = 0 düzleminde ilerleyecektir.x = -l konumundan (sol taraftan), x = 0 düzlemini geçen elektronların birim alan başına ortalama elektron akış hızı,

$$F_{1} = \frac{\frac{1}{2}n(-l)l}{\tau_{c}} = \frac{1}{2}n(-l)v_{th}$$
(2.73)

şeklinde ifade edilir. Bu sürece benzer şekilde, x = l konumundan (sağ taraftan), x = 0 düzlemini geçen elektronların birim alan başına ortalama elektron akış hızı,

$$F_2 = \frac{1}{2}N(-l)v_{th}$$
(2.74)

olarak ifade edilebilir. Böylece x = -l konumundan (sol taraftan) x = l konumuna (sağ tarafa) doğru hareket eden elektronların net akış oranı,

$$F = F_1 - F_2 = \frac{1}{2}v_{th}[n(-l) - n(l)]$$
(2.75)

olarak yazılabilir (Sze 2002, Takanoğlu Bulut 2017).



Şekil 2.11: Elektron yoğunluğu ile mesafe ilişkisi (Sze 2002, Takanoğlu Bulut 2017).

Elektron konsantrasyonu, x = -l konumundan x = l konumuna kadar denklem (2.73) ve denklem (2.74) Taylor serisine açıldığında,

$$F = \frac{1}{2} v_{th} \left\{ \left[n(0) - l \frac{dn}{dx} \right] - \left[n(0) + l \frac{dn}{dx} \right] \right\}$$
(2.76)

$$F = -v_{th}l\frac{dn}{dx} = -D_n\frac{dn}{dx}$$
(2.77)

ifadesi elde edilmiş olur. Denklem (2.77)'te de görüldüğü gibi $D_n = v_{th}l$ denkliği mevcuttur. Burada D_n terimi, difüzyon katsayısı olarak tanımlanmaktadır. Yarıiletken içerisinde her bir elektronun (-q) yükü taşıması sebebiyle yük taşıyıcılarının akışı net bir akım oluşturmaktadır. Oluşan bu akım difüzyon akımıdır ve elektron yoğunluğunun konum türevi ile orantılı olan bu akım, taşıyıcı konsantrasyon yoğunluğunun değişiminden kaynaklanan, rastgele termal hareketler sonucunda oluşmaktadır. J_ndifüzyon akımı ifadesi,

$$J_{n} = -qF = qD_{n}\frac{dn}{dx}$$
(2.78)

şeklinde verilir. Şekil 2.11'de görüldüğü gibi, elektron konsantrasyonu x doğrultusu boyunca artmakta, elektronlar –x yönüne doğru yayılmaktadır, yani akım pozitiftir.

2.2.4.3 Hall Etkisi

Hall olayı hareket halindeki yüklü parçacıklara manyetik alanın etkisi sonucu ortaya çıkan önemli bir olaydır. İlk olarak 1879 yılında Edwin Herbert Hall tarafından keşfedilen Hall olayı sayesinde yarıiletkenlere ait önemli parametrelerden olan serbest taşıyıcı tipi (iletkenlik tipi), taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilite gibi özellikler hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir (Sze 2002).



Şekil 2.12: x-yönünde uygulanan bir elektrik alan sonucu yarıiletken bir blok içerisindeki elektronlar ve deşiklerin hareket yönelimleri.

Şekil 2.12'deki gibi yarıiletken bir bloğa \mathbf{E}_x elektrik alanı uygulandığında içinden \mathbf{J}_x elektrik akım yoğunluğu geçecek şekilde x ekseni boyunca bir \mathbf{I}_x akımı meydana gelir. Yarıiletken blok içerisindeki, hareket halindeki yüklü parçacıklardan elektronlar meydana gelen bu elektrik alan ile zıt yönde hareket ederken, deşikler ise elektrik alan ile aynı yönde hareket etmektedirler. Hareket halindeki yüklü parçacıklara, hareket doğrultularına dik olacak şekilde bir \mathbf{B}_z manyetik alanı uygulandığında, bu manyetik alan vektörel olarak akımın yönüne dik olmakta ve hareket halindeki yüklü parçacıklar manyetik alan sebebiyle oluşan Lorentz kuvvetinin etkisiyle akım hattından saparak yarıiletkenin karşılıklı zıt yüzeyleri üzerinde birikme eğilimine girmektedirler. Böylelikle oluşturulan manyetik alan ile yarıiletken blok içerisindeki elektronlar ve deşikler saptırılmış; negatif (-) yükler bir yüzeyde, pozitif (+) yükler ise diğer yüzeyde toplanarak kutuplanmıştır. Pozitif ve negatif yükler zıt yüzeylerde kutuplandıklarında ise hem manyetik alana hem de elektrik alana dik olacak şekilde yeni bir \mathbf{E}_{Hall} elektrik alanı oluşmuş olur ve saptırılmış taşıyıcıların ürettiği bu yeni elektrik alana Hall elektrik alanı denilmektedir. Hall elektrik alanı dolayısıyla da yarıiletken blok içerisinde enine bir Hall voltajı ortaya çıkmaktadır. Yarıiletken blok yüzeylerindeki yük kutuplanması yarıiletken bloğun birbirine zıt iki yüzeyi arasında oluşan ölçülebilir V_H Hall voltajı ile dengelenene kadar devam etmektedir. Kısaca Hall olayının temel çalışma prensibi budur.

Hareket halindeki yüklü parçacıklara etkiyen Lorentz kuvveti,

$$\mathbf{F}_{\text{Lorentz}} = \mathbf{q}(\mathbf{E} + \mathbf{V}\mathbf{x}\mathbf{B}) \tag{2.79}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Lorentz kuvveti sebebiyle akıma dik bir şekilde oluşan potansiyel düşmesi Hall voltajı V_H olarak ifade edilmektedir. Yarıiletken bloğun y yönündeki genişliği w ve manyetik alan yönü boyunca (z) kalınlığı t olarak kabul edilirse y yönündeki Hall voltajı,

$$V_{\rm H} = \mathbf{E}_{\rm y} \mathbf{w} \tag{2.80}$$

olarak ifade edilir.

Bu bölümde oluşturmuş oldukları kovalent bağlar sebebiyle içerdikleri çoğunluk taşıyıcı türlerine göre elektron ihtiva eden n-tipi yarıiletkenlerin ve deşik ihtiva eden p-tipi yarıiletkenlerin manyetik alan altındaki davranışları ayrı ayrı incelenmiştir.

Çoğunluk taşıyıcıların elektronlar olduğu, n-tipi yarıiletken bir bloğa, Şekil 2.13'teki gibi +**x** yönünde bir elektrik alan uygulandığında bu \mathbf{E}_x elektrik alanı ile aynı yönde bir \mathbf{I}_x elektrik akımı oluşacak ve elektronlar, uygulanan +**x** yönündeki elektrik alana zıt yönde ve \mathbf{V}_e sürüklenme hızı ile hareket edeceklerdir.



Şekil 2.13: Çoğunluk taşıyıcıların elektronlar olduğu n-tipi yarıiletken bir blok içerisinde x yönünde bir elektrik alan, z yönünde ve blok boyunca bir manyetik alan uygulanması sonucunda elektronların hareket yönelimleri.

Bu yarıiletken blok dik bir manyetik alana maruz bırakıldığında vektörel olarak manyetik alan akımın yönüne dik olacak ve oluşan manyetik kuvvet,

$$\mathbf{F}_{\text{Lorentz}} = \mathbf{q}\mathbf{V}_{\mathbf{e}} \times \mathbf{B} \tag{2.81}$$

şeklinde ifade edilen Lorentz kuvveti ile bulunmaktadır. Lorentz kuvveti etkisiyle Şekil 2.13'te görüldüğü gibi elektronlar yarıiletken bloğun bir yüzeyinde toplanırken, diğer yüzeyinde ise elektronların eksikliği sebebiyle pozitif yükler hasıl olacaktır. Yarıiletken blok içerisindeki bu yüklerin aldıkları yeni konumlar sebebiyle manyetik alanın oluşturmuş olduğu kuvvete zıt bir kuvvet şeklinde yeni bir elektrik alan oluşmaktadır. Bu yeni elektrik alan Hall elektrik alanı olarak adlandırılmaktadır. Koşulların bu şekilde oluşturulduğu yarıiletken bir blok içerisinde manyetik alan kuvveti ile Hall elektrik alan kuvveti büyüklük olarak birbirlerine eşitlenene kadar bu süreç devam etmektedir. Burada Hall elektrik alan kuvveti,

$$\mathbf{F}_{\text{Hall}} = \mathbf{q}\mathbf{E}_{\text{Hall}} \tag{2.82}$$

ile ifade edilir.

Sürecin tamamlanmasıyla kuvvetler birbirine eşitlenip, denge durumuna gelindiğinde;

$$\mathbf{F}_{\text{Lorentz}} + \mathbf{F}_{\text{Hall}} = -q\mathbf{V}_e \times \mathbf{B} - q\mathbf{E}_{\text{Hall}} = 0$$
(2.83)

şeklinde ifade edilebilir ve bu eşitlikten \mathbf{E}_{Hall} elektrik alanı,

$$\mathbf{E}_{\text{Hall}} = -\mathbf{V}_e \times \mathbf{B} \tag{2.84}$$

olarak ifade edilebilir.

Şekil 2.13'te görüldüğü üzere –x yönünde sürüklenen elektronlar –y yönünde harekete zorlanırken \mathbf{E}_{Hall} elektrik alanı koordinat sisteminin -y yönünde oluşacaktır $(\mathbf{E}_{\text{Hall}} = (\mathbf{E}_{\text{Hall}})_y \mathbf{y}).$

$$(\mathbf{E}_{\text{Hall}})_{y} = (\mathbf{V}_{e})_{x}\mathbf{B}_{z} < 0 \tag{2.85}$$

Zira $(V_e)_x < 0$ olacaktır.

Sürüklenme hızı cinsinden \mathbf{x} yönündeki bir $\mathbf{E}_{\mathbf{x}}$ elektrik alanı sonucunda oluşan akım yoğunluğu;

$$\mathbf{J}_{\mathbf{x}} = -\mathbf{n}\mathbf{q}(\mathbf{V}_{\mathbf{e}})_{\mathbf{x}} \tag{2.86}$$

olarak ifade edilmektedir.

Burada n, n-tipi yarıiletkenin karakteristik özelliklerinden biri olan elektronların taşıyıcı konsantrasyonudur. (2.83) ve (2.86) denklemlerinden vektörel çarpım kuralları da dikkate alınarak Hall elektrik alanı aşağıdaki gibi elde edilmektedir:

$$(\mathbf{E}_{\text{Hall}})_{y} = -\frac{\mathbf{J}_{x}\mathbf{B}_{z}}{nq}$$
(2.87)

 J_x akım yoğunluğu, B_z manyetik alanı ve E_{Hall} Hall elektrik alanı laboratuvar ortamında deneysel olarak ölçülebilen parametrelerdir. Dolayısıyla Hall olayı bu eşitliklerden yararlanarak yarıiletkenlerin karakteristik özelliklerinden biri olan elektron taşıyıcı konsantrasyonu n'yi hesaplama imkanı sağlamaktadır. Ölçülebilir tüm bu nicelikler Hall katsayısı cinsinden, r saçılma mekanizmaları ile taşıyıcıların dağılım fonksiyonunu belirleyen Hall katsayısının saçılma faktörü olmak üzere, şu şekilde tanımlanmaktadır:

$$R_{\rm H} = \frac{(\mathbf{E}_{\rm Hall})_{\rm y}}{\mathbf{J}_{\rm x}\mathbf{B}_{\rm z}} = -\frac{r}{nq} < 0 \tag{2.88}$$

Hall katsayısına bağlı Hall mobilitesi de;

$$\mu_{\rm H,e} = \sigma R_{\rm H} \tag{2.89}$$

olarak yazılabilir.

Benzer şekilde çoğunluk taşıyıcıların deşikler olduğu, p-tipi yarıiletken bir bloğa, Şekil 2.14'teki gibi +x yönünde bir elektrik alan uygulandığında bu \mathbf{E}_x elektrik alanı ile aynı yönde bir \mathbf{I}_x elektrik akımı oluşacak ve deşikler, uygulanan +x yönündeki elektrik alanla aynı yönde ve \mathbf{V}_d sürüklenme hızı ile hareket edeceklerdir.

Bu yarıiletken blok dik bir manyetik alana maruz bırakıldığında vektörel olarak manyetik alan akımın yönüne dik olacak ve oluşan manyetik kuvvet n-tipi yarıiletken blokta olduğu gibi,

$$\mathbf{F}_{\text{Lorentz}} = \mathbf{q}\mathbf{V}_{\text{d}} \times \mathbf{B} \tag{2.90}$$

şeklinde ifade edilen Lorentz kuvveti ile bulunmaktadır. Lorentz kuvveti etkisiyle Şekil 2.14'te görüldüğü gibi deşikler yarıiletken bloğun bir yüzeyinde toplanırken, diğer yüzeyinde ise deşiklerin eksikliği sebebiyle negatif yükler hasıl olacaktır. Yarıiletken blok içerisindeki bu yüklerin aldıkları yeni konumlar sebebiyle manyetik alanın oluşturmuş olduğu kuvvete zıt bir kuvvet şeklinde oluşan bu yeni elektrik alan Hall elektrik alan kuvvet ile manyetik alan kuvveti tıpkı n-tipi yarıiletkenlerde olduğu gibi, p-tipi yarıiletkenlerde de büyüklük olarak birbirlerine eşitlenene kadar bu süreç devam etmektedir. Hall elektrik alan kuvveti n-tipi yarıiletken blokta olduğu gibi,

$$\mathbf{F}_{\text{Hall}} = \mathbf{q}\mathbf{E}_{\text{Hall}} \tag{2.91}$$

ile ifade edilir.



Şekil 2.14: Çoğunluk taşıyıcıların deşikler olduğu p-tipi yarıiletken bir blok içerisinde x yönünde bir elektrik alan, z yönünde ve blok boyunca bir manyetik alan uygulanması sonucunda deşiklerin hareket yönelimleri.

Sürecin tamamlanmasıyla kuvvetler birbirine eşitlenip, denge durumuna gelindiğinde;

$$\mathbf{F}_{\text{Lorentz}} + \mathbf{F}_{\text{Hall}} = +q\mathbf{V}_{d} \times \mathbf{B} + q\mathbf{E}_{\text{Hall}} = 0$$
(2.92)

şeklinde ifade edilebilir ve bu eşitlikten \mathbf{E}_{Hall} elektrik alanı,

$$\mathbf{E}_{\text{Hall}} = -\mathbf{V}_{\text{d}} \times \mathbf{B} \tag{2.93}$$

olarak ifade edilebilir.

Şekil 2.14'te görüldüğü üzere +x yönünde sürüklenen deşikler –y yönünde harekete zorlanırken \mathbf{E}_{Hall} elektrik alanı koordinat sisteminin -y yönünde oluşacaktır $(\mathbf{E}_{\text{Hall}} = (\mathbf{E}_{\text{Hall}})_y \mathbf{y}).$

$$(\mathbf{E}_{\text{Hall}})_{y} = (\mathbf{V}_{d})_{x}\mathbf{B}_{z} > 0$$
(2.94)

Sürüklenme hızı cinsinden \mathbf{x} yönündeki bir $\mathbf{E}_{\mathbf{x}}$ elektrik alanı sonucunda oluşan akım yoğunluğu;

$$\mathbf{J}_{\mathbf{x}} = \mathbf{pq}(\mathbf{V}_{\mathbf{d}})_{\mathbf{x}} \tag{2.95}$$

olarak ifade edilmektedir.

Burada p, p tipi yarıiletkenin karakteristik özelliklerinden biri olan deşiklerin taşıyıcı konsantrasyonudur. (2.92) ve (2.95) denklemlerinden vektörel çarpım kuralları da dikkate alınarak Hall elektrik alanı aşağıdaki gibi elde edilmektedir:

$$(\mathbf{E}_{\text{Hall}})_{y} = \frac{\mathbf{J}_{x}\mathbf{B}_{z}}{pq}$$
(2.96)

Tüm bu nicelikler Hall katsayısı cinsinden şu şekilde tanımlanmaktadır:

$$R_{\rm H} = \frac{(\mathbf{E}_{\rm Hall})_{\rm y}}{\mathbf{J}_{\rm x}\mathbf{B}_{\rm z}} = \frac{r}{pq} > 0 \tag{2.97}$$

Hall katsayısına bağlı Hall mobilitesi;

$$\mu_{\mathrm{H},\mathrm{d}} = \sigma |\mathrm{R}_{\mathrm{H}}| \tag{2.98}$$

olarak yazılabilir (Bulut 2015).

Akım yoğunluğu ifadesi,

$$J_{x} = \frac{I_{x}}{A}$$
(2.99)

 $I_x = J_x$ wt olarak Şekil 2.12'ye uyarlandığında denklem (2.89) ve denklem (2.87) veya denklem (2.96) yardımıyla Hall voltajının farklı bir gösterimi olan,

$$V_{\rm H} = \frac{R_{\rm H} I_{\rm x} B_{\rm z}}{t} \tag{2.100}$$

ifadesini elde etmek mümkündür.

2.3 Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

2.3.1 Yarıiletkenlerde Optik Soğurma

Yarıiletken bir malzeme üzerine gönderilen foton, malzemenin sahip olduğu atomların elektronları ile etkileşime girerek; yansıma, kırılma, saçılma, geçirgenlik ve soğurma gibi birtakım optik olayların meydana gelmesine sebep olur. Optik soğurma spektrumlarının ölçülmesi bir yarıiletkenin bant yapısının anlaşılması açısından en bilinen ve zahmetsiz yoldur. Yarıiletken bir numune üzerine gönderilen fotonun sahip olduğu enerji yarıiletkenin yasak enerji aralığından büyükse foton soğurulurken, gönderilen fotonun sahip olduğu enerji yasak enerji aralığından küçükse bu foton iletilmektedir.

Şekil 2.15'te yarıiletken bir numune üzerine gönderilen fotonun sahip olduğu hv enerjisi ile yarıiletken numunenin sahip olduğu E_g yasak enerji aralığı ilişkisi üzerinden basit geçişlerin diyagramı gösterilmektedir. Diyagramda söz konusu olan üç durum mevcuttur. Bu durumlardan ilkinde fotonun sahip olduğu hv enerjisi Şekil 2.15 (a)'da gösterildiği gibi yasak enerji aralığına eşittir (hv = E_g). Bu durumda foton, yarıiletken tarafından elektron deşik çifti oluşturmak adına soğurulacaktır. İkinci durumda ise, fotonun sahip olduğu hv enerjisi Şekil 2.15 (b)'de gösterildiği gibi yasak enerji aralığından büyüktür (hv $\ge E_g$). Bu durumda foton yarıiletken tarafından yine elektron deşik çifti oluşturmak adına soğurulacak ve bununla birlikte fazla enerji (hv – E_g) ısı enerjisi olarak dağıtılacaktır. Bu iki durumdaki geçiş de banttan banda geçiş olarak tanımlanmaktadır. Üçüncü durumda ise fotonun sahip olduğu hv enerjisi Şekil 2.15 (c)'de gösterildiği gibi yasak enerji aralığından küçüktür ($h\nu < E_g$). Bu durumda fotonun soğurulabilmesi için, yasak enerji aralığında kimyasal kirlilikler ya da fiziksel kusurlar yüzünden mevcut enerji durumları (tuzak seviyeleri) gereklidir. Bu tarz bir geçiş ise ikincil geçiştir.



Şekil 2.15: (a) $hv = E_g$ durumu için (b) $hv > E_g$ durumu için (c) $hv < E_g$ durumu için optik soğurma olayının şematik gösterimi (Sze 2002, Takanoğlu Bulut 2017).

Soğurulma yarıiletkenin soğurma katsayısı olarak tanımlanan α ve yarıiletkenin sahip olduğu *l* kalınlığına bağlıdır. Soğurma katsayısı α , fotonun frekansına bağlıdır. *l* kalınlığına sahip bir yarıiletken üzerine I₀ şiddetli foton düşürüldüğünde bu foton, I_t şiddeti ile yarıiletken malzemeyi geçecektir. Burada I₀ ve I_t arasındaki ilişki LAMBERT-BEER yasasıyla,

$$I_t = I_0 e^{-\alpha I} \tag{2.101}$$

şeklinde ifade edilir (Sze 2002, Takanoğlu Bulut 2017).



Şekil 2.16: *l* kalınlığına sahip bir yarıiletkende fotonların soğurulması (Sarı 2008).

Yarıiletkenlerde optik soğurma olayı, doğrudan, dolaylı ve bantlar arası olmak üzere üç şekilde gerçekleşebileceği gibi bant kuyrukları arasında da geçişler mümkündür.

2.3.1.1 Doğrudan Bant Geçişleri

GaAs ve InP gibi iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu aynı k dalga vektörü değerine sahip yarıiletkenler doğrudan bant aralığına sahiptirler. Bu tip malzemelerde soğurma katsayısı:

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^n \qquad (2.102)$$

olarak ifade edilmektedir. İfadede yer alan A* terimi,

$$A^{*} = \frac{q^{2} \left(2 \frac{m_{e}^{*} m_{h}^{*}}{m_{e}^{*} + m_{h}^{*}}\right)}{nch^{2} m_{e}^{*}}$$
(2.103)

olarak verilirken, n terimi ise izinli geçişler için 1/2 ve izinsiz geçişler için 3/2 değerini alan bir sabittir.

Optik geçişlerde hem enerji hem de momentum aynı anda korunmalıdır. Doğrudan bant aralığı sebebiyle iletim ve valans bandına geçiş yapan elektronlar aynı k değerine sahip oldukları için momentumun korunması için üçüncü parçacıklara (fonon) ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu yüzden optik geçişler içerisinde doğrudan bant aralığına sahip olan yarıiletken malzemeler verimlidir ve bu tür yarıiletkenler ışık üretiminde kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.17: (a) Doğrudan bant geçişleri ve (b) Dolaylı bant geçişleri (Fox 2001, Takanoğlu Bulut 2017).

2.3.1.2 Dolaylı Bant Geçişleri

Si ve Ge gibi iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu farklı k dalga vektörü değerine sahip yarıiletkenler dolaylı (indirekt) bant aralığına sahiptirler. Bu tip malzemelerde soğurma katsayısı:

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g \pm \hbar\Omega)^2 \qquad (2.104)$$

olarak ifade edilmektedir. Doğrudan geçişlerde olduğu gibi dolaylı geçişlerde de hem enerji hem de momentum aynı anda korunmalıdır. Dolaylı bant aralığı sebebiyle iletim ve valans bandına geçiş yapan elektronlar geçişin ardından farklı k değerine sahip oldukları için momentumun korunması için üçüncü bir parçacığa (fonon) ihtiyaç duyulmaktadır. Bu süreçte foton elektronun enerji seviyesini değiştirmesi için gerekli enerjiyi sağlarken, fonon ise momentumun korunumunu sağlayacaktır (Pankove 1971, Takanoğlu Bulut 2017).

2.3.1.3 Dolaylı Bantlar Arası Dolaylı Geçişler

Bu geçişler hem enerjide hem de momentumda değişim gerektirmektedirler. Bu yüzden iki aşamalı işlem gerektirirler. Çünkü foton momentumunda bir değişme sağlayamaz. Şekil 2.18'de görüldüğü üzere bu tip geçişlerde momentum, fonon etkileşmesi yoluyla korunmaktadır ve $E_f - E_i$ geçişini sağlamak adına, her biri tipik E_p enerjisine sahip fononlar soğurulmakta veya yayınlanmaktadır (Takanoğlu 2011).



Şekil 2.18: Dolaylı bantlar arası dolaylı geçişler için enerji bant diyagramı (Takanoğlu 2011).

Şekil 2.19'daki soğurma grafiğinde görüldüğü gibi $(\alpha h\nu)^n$ -h ν grafiğinin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun, h ν eksenini kestiği nokta E_g yasak enerji aralığını vermektedir.



Şekil 2.19: Tipik bir soğurma spektrum örneği (Gölcür 2012).

2.4 Yarıiletkenlerin Yapısal Özellikleri

2.4.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X-ışını kırınımı, yalın bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen Xışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansıması olayıdır. Fakat buradaki yansıma olayı ışığın bir ayna düzleminden yansımasından oldukça farklı şekilde
gerçekleşmektedir. Kırınım olayı esnasında, numune üzerine gönderilen X-ışınları, kristal yüzeyinin altında bulunan atom düzlemlerine ulaşmaktadır yani, kırınım olayı kristal yüzeyinde gerçekleşen bir olay değildir. Amorf yapıda bulunan bir kristal düzlemine gönderilen X-ışını demetinin, kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla düşmesi durumunda kırınım olayı gerçekleşmemektedir. Zira kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları tarafından alınan yolların uzunlukları birbirinden farklı olacağı için, bu ışınlar arasında faz farkı oluşacak ve söz konusu ışınlar birbirlerini yok edecektirler. Bu yüzden de herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenemeyecektir.

X-ışını demetinin, kristal düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinmekte olan belirli bir açıyla düşmesi durumunda ise kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları tarafından alınan yol, (λ) dalga boyunun tam katlarına eşit olacağı için, ışınlar aynı faza sahip olacaktır. Kırınıma uğramış X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda ise kırınım deseni oluşacaktır.

X-ışını kırınımı (X-ray diffraction) analizi, malzemenin yapısal karakterizasyonunu belirlemek adına kullanılmakta olan ve X-ışınları ile Bragg Yasasını esas alan temel bir karakterizasyon yöntemidir. Malzeme içerisinde atomik düzenle uyum içerisinde kırınım ve girişim yapan X-ışınlarının kırınım açıları ve genlikleri, kristal yapı içerisindeki elektron yoğunluklarının 3D görüntüsünü vermektedir. Bu yöntem sayesinde kristal malzemelerin yapısal kalitesi ve kusurları, örgü parametreleri, tanecik boyutu ve kristalografik yönelimleri; elde edilen ince filmlerin kalınlık, amorfluk, tek kristallik veya polikristallik durumu ve benzeri pek çok özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir.

Sahip oldukları λ dalga boyu sabit X-ışınları elde etmek için, X-ışını tüpü içerisinde bulunan tungsten filaman ısıtılarak elektronların yayınlanması sağlanır ve bu elektronlar, elektromanyetik bir alan içerisinde hızlandırılırlar. Bu sayede yüksek enerji kazanan bu elektron demeti bakır ve benzeri malzemeden üretilmiş bir anota çarpar ve bu esnada elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler. Yüksek enerji kazanmış olan elektron demeti çekirdeğe yakın kabukta bulunan bir elektrona çarpar ve onu yerinden çıkarır böylece elektron kaybı yüzünden atom kararsız hale geçecektir. Bu durumda elektron tarafından boş bırakılan yer, daha yüksek enerjil bir elektron tarafından doldurulacaktır. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik X-ışını fotonu olarak yayınlanmaktadır ve burada yayınlanan enerji, h terimi 6,62 × 10⁻³⁴J.s değerine sahip Planck sabiti, c terimi 3 × 10⁸ m/s değerine sahip ışık hızı, λ ise üretilen X-ışınının dalga boyu olmak üzere; şu şekilde ifade edilmektedir:

$$E = \frac{hC}{\lambda}$$
(2.105)

Monokromatik (tek renkli) bir X-ışını, kristal bir yapı üzerine düşürüldüğünde, bu malzemenin atom düzlemlerine çarpacak ve yansımaya uğrayacaktır. Bragg Yasasına göre, n bir tam sayı ve kırınım sabiti, d kristal malzeme içerisindeki atomlar arası mesafe ve θ ise kristal üzerine düşürülen X-ışını ile örgü yüzeyi arasındaki açı olmak üzere, örgünün atomik tabakalarından yansıyan ve ardından kırınan ışın şiddetinin güçlenme şartı şu ifade ile verilmektedir:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (2.106)$$



Şekil 2.20: X-ışını kırınımı yöntemi (Yavru 2018).

XRD metodu kullanılarak yarıiletken ince filmlerin tanecik büyüklükleri Scherrer formülü olarak da bilinen şu formül kullanılarak hesaplanabilmektedir:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta Cos\theta}$$
(2.107)

İfadede yer alan D terimi kristal büyüklüğünü, K terimi tanecik büyüklüğü hesaplanan ince filmle ilgili bir sabiti, λ terimi kullanılan X-ışını kaynağının dalga boyunu, β terimi kırınım pikinin yarı maksimum genişliğinin radyan cinsinden değerini ve son olarak θ terimi ise XRD pikinin Bragg kırınım açısını temsil etmektedir (Scherrer 1918, Gölcür 2012).

X-ışını kırınımı analizinin en önemli avantajı, numunenin herhangi bir bozulmaya uğramadan, malzeme içerisinde bulunan kimyasal bileşenlerin cinsi ve bu bileşenlerin malzeme içerisinde hangi fazda bulunduklarının belirlenerek nitel analizinin yapılmasına ve malzeme içerisinde bulunan bileşenlerin sahip oldukları piklerin şiddetinden bu bileşenin malzeme içerisindeki oranının tayin edilerek nicel analizinin de yapılmasına olanak sağlamasıdır (Takanoğlu Bulut 2017, Yavru 2018).

2.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) Analizleri

1930'lu yıllarda Manfred von Ardenne tarafından geliştirilen taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope), numune üzerinde büyütülmüş görüntüler elde etme ve arzu edilen bölgeden elementel bilgi edinme amacıyla kullanılmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu kısaca, elektronların, numune yüzeyinde çok küçük bir alana odaklanarak, yüzeyi taraması prensibiyle çalışmaktadır. SEM cihazı; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olarak üç ana bölümden oluşmaktadır. Şekil 2.21'deki şematik gösterimde görüldüğü gibi cihazın optik kolon kısmında elektron demeti kaynağı olan tungsten veya alan emisyonlu (FEG) elektron tabancasından çok dar bir elektron demeti oluşturacak şekilde yayılan elektronlar, iki ardışık yoğunlaştırıcı mercek ve elektromanyetik alan yardımıyla inceltilerek numune üzerine odaklanır ve hızlandırılarak yüksek gerilimin uygulandığı anoda doğru çekilir. Numune yüzeyine çarpan birincil elektronlar yavaşlar ve sahip oldukları enerjiyi esnek olmayacak şekilde diğer elektronlar ve örgüye aktarırlar. Sürekli ve rastgele saçılma olayları ile yüzeyi terk eden bazı elektronlar sistem içerisindeki dedektör aracılığıyla yakalanır ve çıkışı katot ışını tüpünün şiddetini modüle eder. Görüntü, elektron demetinin numune yüzeyi ile yaptığı etkileşmelerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin sinyal çoğaltıcılar yardımıyla toplanması ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler aracılığıyla işlenmesi ile elde edilmektedir.



Şekil 2.21: Taramalı elektron mikroskobu sisteminin çalışma şeması (Purdeu 2018).

Taramalı elektron mikroskobu yüksek çözünürlük (yaklaşık olarak 50 Å), yüksek derinlik ve görüntü büyütme gibi ayrıcalıklı avantajlara sahip olması sebebiyle oldukça etkili bir yorumlama kolaylığı sağlamaktadır.

Enerji dağılım spektroskopisi (energy dispersive spectroscopy) numunenin elementel analizi veya kimyasal karakterizasyonu için kullanılan analitik bir tekniktir. Büyük bir X-ışını vakum tüpüne benzeyen SEM cihazı içerisinde, katottan yayılması sağlanan elektronlar, anota çarptırılarak yüksek enerjilere doğru hızlandırılırlar ve bu süreçte karakteristik X-ışınları yayılımı gerçekleşir. Gerçekleşen bu yayılımdan X-ışınları analiz edilerek kristal içerisindeki atomlar, yayımlanan X-ışınlarının sayımı ile de kristal içerisindeki atomlar, belirlenmektedir ve bu şekilde numune yüzeyindeki element dağılımı seçilen alana göre % (yüzde) cinsinden tespit edilebilmektedir (Takanoğlu Bulut 2017, Yavru 2018).

2.5 Yarıiletken İnce Film Teknolojisi

2.5.1 Giriş

Farklı üretim teknikleri kullanılarak, atomların, moleküllerin veya iyonların, bir taban üzerine dizilmesiyle ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları tipik olarak 1 µm civarında olan yarıiletken malzemelere ince film denir (Sönmezoğlu ve diğ. 2012).

Elektronik cihazlardan, optik cihazlara, enerji dönüşüm uygulamalarından, dekoratif ürünlere kadar sayısız alanda kullanılan ince filmler, depolama tekniğinden bağımsız olarak depolama sıcaklığı, depolama hızı ve alttaş kimyası gibi farklı büyütme şartlarına bağlı olan; büyüme ve çekirdeklenme aşamalarını takip eden rastgele bir çekirdeklenme süreci ile oluşmaya başlamaktadırlar. İnce film depolama sürecinde büyütme koşulları, kristal fazını ve filmlerin yönünü belirlemektedir (Takanoğlu 2011).

2.5.2 İnce Film Depolama Yöntemleri

Üretim yöntemi seçiminin fiziksel, kimyasal, teknolojik, teknik ve ekonomik özelliklere göre yapıldığı yarıiletken ince filmlerin elde edilme sürecinde, araştırma laboratuvarları veya endüstriyel çalışma alanlarında fiziksel biriktirme ve kimyasal biriktirme olmak üzere kullanılan iki yaygın biriktirme tekniği vardır. Fiziksel ve kimyasal biriktirme tekniklerinin alt başlıkları kabaca şu şekilde kategorize edilebilir:

- Fiziksel Biriktirme Teknikleri (Physical Deposition Techniques)
 - o Buharlaştırma ile Biriktirme Teknikleri (Evaporation Techniques)
 - -Termal Buharlaştırma Yöntemi (Vacuum Thermal Evaporation Technique)
 - -Elektron Demeti ile Buharlaştırma (Electron Beam Evaporation)

-Lazer Biriktirme (Laser Beam Evaporation)

-Katodik Ark Biriktirme (Arc Evaporation)

-Moleküler Işın Epitaksi (Molecular Beam Epitaxy)

-İyon Kaplama (Ion Plating Evaporation)

o Saçtırma ile Biriktirme Teknikleri (Sputtering Techniques)

-Doğru Akım Saçtırma (Direct Current Sputtering (DC Sputtering))

-Radyo Frekansı Saçtırma (Radio Frequency Sputtering (RF sputtering))

• Kimyasal Biriktirme Teknikleri (Chemical Deposition Techniques)

o Sol-jel Tekniği (Sol-gel Technique)

o Döndürmeli Kaplama Tekniği (Spin Coating)

o Daldırarak Kaplama Tekniği (Dip Coating)

o Doktor Blade Kaplama Tekniği (Doctor Blade Coating Technique)

o Kimyasal Banyo İle Biriktirme (Chemical Bath Deposition)

o Sprey Piroliz Tekniği (Spray Pyrolysis Technique)

o Kaplama (Plating)

-Elektrokaplama Tekniği (Electroplating Technique)

-Kimyasal Kaplama (Electroless Deposition)

o Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition (CVD))

-Düşük Basınçlı Kimyasal Buhar Biriktirme (Low Pressure (LPCVD))

-Atmosferik Basınçta Kimyasal Buhar Biriktirme (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition (APCVD))

-Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (Plasma Enhanced (PECVD))

-Atomik Katman Biriktirme (Atomic Layer Deposition (ALD)) (Nikitenkov 2017).

Bu çalışmada CuInSe₂üçlü kalkopirit bileşik polikristal ince filmleri termal buharlaştırma yöntemi ve doktor blade kaplama tekniğiyle üretilmiştir.

2.5.3 Termal Buharlaştırma Yöntemi

Fiziksel buhar biriktirme (physical vapor deposition (PVD)) yöntemi, temel olarak bir vakum çemberi içerisinde kaynak malzemenin buharlaştırılması prensibine dayanmaktadır.

Vakum ortamı içerisinde bulunan bir kaynak materyalden koparılan elektron veya iyonların buharlaştırılarak ya da sıçratılarak, alttaş yüzeyinde atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesiyle gerçekleştirilen fiziksel buhar biriktirme yöntemi ince film üretiminde kullanılan en eski ve yaygın yöntemlerden biridir (Uslu 2008).

Termal buharlaştırma (thermal evaporation) yöntemi başlığı altında ele alınan en yaygın yöntemlerden biri olan ve bu çalışmada da kullanılan rezistans ısıtıcı ile buharlaştırma yönteminde Şekil 2.22'de görüldüğü üzere sistem kabaca; bir vakum ortamı, ısıtıcı, kaynak malzeme ve kaynak malzemenin kaplanacağı alttaştan oluşmaktadır.



Şekil 2.22 Rezistans ısıtıcı ile buharlaştırma yönteminin şematik diyagramı (Sharma ve diğ. 2012).

Rezistans ısıtıcı ile buharlaştırma süreci yüksek erime sıcaklığına sahip bir malzemeden elde edilmiş bir pota içerisine yerleştirilen kaynak malzemenin rezistans teller yardımıyla pota üzerinden akım geçirilerek ısıtılması ve kaynak malzemenin buhar fazına geçmesiyle başlamaktadır. Bu aşamada buhar fazına geçen taneciklerin saçılmaya uğramamaları için işlemin vakum ortamı içerisinde gerçekleştirilmesi azami ölçüde önem taşımaktadır. Akım verilerek ısıtılan potaya göre soğuk olan alttaşa ulaşan taneciklerin, alttaş üzerinde yoğunlaşarak birikmesiyle ince filmler oluşmaktadır. Bu sistem, büyütme işlemi esnasında; arzu edilirse kaplama yapılacak alttaşların sıcaklığının değiştirilerek filmin yapısının değiştirilmesini de mümkün kılmaktadır.

Rezistans ısıtıcı ile buharlaştırma yönteminde filmlerin hızlı, kolay ve ucuz bir şekilde üretilebilmesi bu yöntemin en büyük avantajıyken birçok element ve bileşiğin buharlaştırılamaması en büyük dezavantajıdır.

2.5.4 Doktor Blade Kaplama Tekniği

Doktor blade kaplama tekniği (Doctor Blade Coating Technique) geniş alan yüzeylerinde ince filmler üretmek için yaygın olarak kullanılan tekniklerden biridir. Bu teknik, 1940'lı yıllarda başlangıçta ince piezoelektrik malzemeler ve kapasitörler oluşturma tekniği olarak geliştirilmiştir. Günümüzde kabul gören hassas bir kaplama tekniği olarak nispeten yeni bir işlemdir. Bu işlemde, diğer katkı maddeleri (bağlayıcılar, dağıtıcılar veya plastikleştiriciler gibi) ile birlikte parçacıklardan oluşan, iyi karıştırılmış bulamaç, Şekil 2.23'te gösterildiği gibi bir alttaş üzerine yerleştirilir.Bıçak ve alttaş arasında sabit bir nispi hareket sağlandığında, bulamaç alttaş üzerinde ince bir tabaka oluşturmak üzere yayılır ve ardından filme kurutma işlemi uygulanır. Tekrarlanabilirlik özelliğine sahip olan doktor blade kaplama tekniği ile oldukça hızlı ve farklı kalınlıklarda ince film üretmek mümkündür. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen bu süreçte çevreye zararsız toksik olmayan çözücüler kullanılmaktadır. Ölçeklenebilir, basit ve ekonomik olması sebebiyle doktor blade kaplama tekniği elektrokimyasal biriktirme, KBD (kimyasal banyo depolama), SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction) ve sprey kaplama vb. ile karşılaştırıldığında çok daha hızlıdır.



Şekil 2.23: İnce film üretiminde doktor blade kaplama tekniğinin şematik gösterimi (Aegerter ve Menning 2004).

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1 Giriş

Çalışmanın bu bölümünde optik, elektriksel ve yapısal özellikleri araştırılan Ge katkılı CuInSe₂ ince filmlerinin üretimi ve üretilen bu ince filmlerin deneysel olarak ölçüm ve karakterizasyon yöntemlerinden bahsedilmiştir. İnce filmler, Ge katkılandırılmış CuInSe₂ polikristallerinin sentezlenerek hazırlanması sonucu oluşturulduktan sonra termal buharlaştırma yöntemi ve doktor blade kaplama tekniği ile elde edilmiştir. Ardından gerekli ölçümleri yapabilmek adına büyütülen ince filmlerin üzerine, üretilen filmlerin kalınlığında (0,6 μ m) indiyum buharlaştırılarak kontak işlemleri uygulanabilir hale getirilmiştir.

3.2 Kristal Sentezlenmesi

Optik, elektriksel ve yapısal özellikleri araştırılacak olan Ge katkılı CuInSe₂ yarıiletken ince filminin oluşturulması için öncelikle Ge katkılandırılmış CuInSe₂ polikristali elde edilmiştir. Bu amaçla, toz halinde %99,999 saflıkta bulunan Cu, In, Se ve Ge elementleri, 1150 °C'de sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır.

3.2.1 Büyütme Tüplerinin Seçimi ve Temizlenmesi

Sinterleme işlemi için uygun büyütme tüpünün seçimi oldukça önemlidir. Şekil 3.1 (b)'de görüldüğü gibi CuInSe₂ polikristali kuvars tüp içerisinde üretilmiştir zira kristal sentezleme esnasında özellikleri dolayısıyla kuvars tüp ile elementler kimyasal reaksiyona girmeyecek dolayısıyla da üretilen polikristalin saflığı bozulmayacaktır. Bunun dışında büyütme tüplerinin, içerisindeki malzemelerden daha küçük termal iletkenliğe ve termal genleşme katsayısına sahip olması daha iyi kristaller üretebilmek için arzu edilen özelliklerdir. Kuvars büyütme tüplerinin tercih edilmesinin bir diğer sebebi ise, yaklaşık olarak 2000 °C değerinde oldukça yüksek erime sıcaklığına sahip olmalarıdır. Bu sayede tüplerin erime sıcaklığı, bileşiği oluşturan elementlerin erime sıcaklığından büyük olacaktır (Se_{En} = 221 °C, In_{En} = 157 °C, Cu_{En} = 1085 °C, Ge_{En} = 938 °C). Bu parametreler ışığında sinterleme işlemi için en uygun büyütme tüpünün kuvars yapıda olan tüp olduğuna karar verilmiştir (Karabulut 2003, Takanoğlu Bulut 2017). CuInSe₂ polikristalinin sentezlenmesinde kullanılmak üzere seçilen kuvars büyütme tüpleri 10 mm iç yarıçapa, 90 mm uzunluğa ve 1 mm duvar kalınlığına sahiptir.

Elde edilen kristal içerisinde kirlilik oluşmaması ve malzeme yapısının önemli ölçüde değişmemesi için, kuvars tüp içerisinde ihtiva edebilecek yağ, toz ve metalik kirlilikler gibi çeşitli organik ve inorganik yapılardan arındırılmak amacıyla sırasıyla aşağıdaki işlemlerden geçirilerek temizlenmiştir:

-İlk olarak tüpün yüzeyindeki istenmeyen toz ve yağ tabakası gibi kirliliklerin giderilmesi amacıyla tüp, deterjan ve sıcak su ile çalkalanarak yıkanmıştır.

-Daha sonra kuvars tüp, tüpü kimyasal kirliliklerden arındırmak için 4 saat %40'lık NHO₃(nitrik asit) çözeltisinde ve LabAlt Equipment marka ultrasonik temizleyici içerisinde bekletilmiştir.

-Hemen ardından tüp tekrar deterjan ile temizlenip saf su ile durulanmıştır.

-Durulama işleminin ardından, kuvars tüp 30 dakika izopropil alkolde bekletilmiştir.

-Son adım olarak içerisindeki olası gazları dışarı çıkarmak için, kuvars tüp 10^{-5} torr vakum altında ısıtılmıştır (Karabulut 2003, Takanoğlu Bulut 2017).

3.2.2 Numunelerin Hazırlanması ve Sinterleme

Bu çalışmada %99,999 oranında saflığa sahip Cu, In, Se ve Ge (Sigma Aldrich, ABD) elementleri kullanılarak %1 Ge katkılı CuInSe₂ polikristali sentezlenmiştir.

Kern marka 0,001g'lık hassasiyete sahip hassas terazi yardımıyla atomik ağırlıklarına göre tartılarak 1:1:2 oranında hazırlanan %1 Ge katkılı CuInSe₂ için 1,5 g. Cu'a karşılık 2,71 g. In, 3,73 g. Se ve 0,079 g. Ge kullanılmıştır.



Şekil 3.1: (a) Atomik ağırlıklarına göre hazırlanan elementler, (b) Kuvars tüp içerisindeki sentezlenmiş polikristal.

Se, In, Cu ve Ge elementleri sentezlenmek üzere organik ve inorganik tüm kirliliklerden arındırılmış kuvars büyütme tüpü içerisine, In ve Se elementleri arasındaki ekzotermik reaksiyon ve yüksek Se basıncı sebebiyle kuvars tüpün hassasiyetine bağlı olarak patlama oluşabileceğinden dolayı malzemenin toplam hacminin yaklaşık iki katı kadar boş hacim bırakılmasına dikkat edilerek yerleştirilmiştir. Sinterleme işlemine başlamadan önce kuvars büyütme tüpleri içerisinde kalan gaz fazındaki kirlilik atomları; üretilen polikristale katkı yapmamaları için, 1 saat süreyle mekanik pompa yardımıyla, 1×10^{-5} torr vakum altında boşaltılarak, yine bu vakum altında cam işleme ocağında kuvars tüpün ağzı eritilerek tamamen kapatılmıştır.

İçerisinde numune bulunan kuvars tüp, Şekil 3.2 (a)'da görülen Protherm marka yatay fırın içerisine yerleştirilerek sinterleme işlemine başlanmıştır. Kuvars tüp, selenyumun yüksek buhar basıncı yüzünden oluşabilecek problemleri elimine etme amacıyla, kristallenme sıcaklığı olan 1150 °C'ye, kademeli ve kontrollü şekilde 128 saatte ısıtılarak; bileşiğin oluşması sağlanmıştır. Isıtma işlemi sırasında sıvı halde bulunan bileşik içerisinde gereken homojenliği sağlayabilmek amacıyla büyütme tüpleri, 30 dakika aralıklarla mekanik yollarla çalkalanma işlemine tabi tutulmuş, takip eden 48 saat boyunca ise 1150 °C olan sabit bir sıcaklık altında tutulmuştur. Kristal oluşumu tamamlandıktan sonra tüpler 1150 °C'den 20'şer °C aralıklarla olacak şekilde ve her sıcaklık düşümünde 30 dakika beklemek suretiyle, kademeli ve kontrollü şekilde, 24 saatte oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra büyütme tüpleri mekanik yöntemler kullanılarak kırılmış ve hazırlanan polikristal bileşik tüp içerisinden çıkarılmıştır. Külçe halinde çıkarılan bileşik, termal buharlaştırma sisteminde kullanım kolaylığı olması açısından Şekil 3.2 (b)'de görüldüğü gibi agat havan yardımı ile dövülerek toz haline getirilmiştir.



Şekil 3.2: (a) Protherm marka yatay fırın, (b) Agat havan içerisinde toz haline getirilmiş polikristal.

3.3 İnce Film Depolama

3.3.1 Alttaşların Temizlenmesi

Bu çalışmada, CuInSe₂ ince filmleri laboratuvarımız bünyesinde bulunmakta olan ISOTEX marka, 1 mm kalınlığa ve $76 \times 26 \text{ mm}^2$ ebatlarına sahip mikroskop lamellerinin $10 \times 12 \text{ mm}^2$ ebatlarında, elmas uçlu cam kesici ile kesilmesiyle oluşturulan alttaşlar üzerine biriktirilmiştir. Üzerine film büyütülen alttaşların yüzey temizliği yüksek kaliteli ince film kaplama sürecinin oldukça önemli bir parçasıdır. Çünkü kirlilik, iğne deliği yoğunluğu, adezyon, yüzey morfolojisi, mikro yapısı ve mekanik özellik gibi filmin kalitesini etkileyen faktörlerle doğrudan veya dolaylı olarak ilişkili olduğu gibi film veya alttaş materyali ile istenmeyen kimyasal bir reaksiyona yol açabilmektedir (Takanoğlu Bulut 2017, Brachmann 2017). Bu sebeple alttaşlar, üzerinde ihtiva edebilecek yağ, toz ve metalik kirlilikler gibi çeşitli organik ve inorganik yapılardan arındırılmak amacıyla sırasıyla aşağıdaki işlemlerden geçirilerek temizlenmiştir:

-Cam alttaşlar yüzeyde bulunan toz ve protein tabakası gibi istenmeyen kaba kirden kurtulmak için seyreltik bir deterjan solüsyonu içerisinde iyice temizlenmiştir.

-Daha sonra bu işlem hot plate yardımıyla 70 °C'ye ısıtılan ayrı bir beher içerisinde tekrar edilmiştir.

-Deterjan çözeltisinin temizlenmesi için cam alttaşlar sıcak ultra saf su ile durulandıktan sonra ultrasonik temizleyici içerisinde ultra saf su dolu bir kapta durulanmıştır. -Ardından alttaşların yüzeyinde hala mevcut olabilecek organik maddelerin arındırılması için %30 oranında seyreltilmiş H_2O_2 (hidrojen peroksit) kaynar çözeltisi kullanılmış ve böylece organik kirler suda çözünür bileşiklere dönüştürülmüştür.

-Cam alttaşları, üzerindeki metalik kirliklerden arındırmak için ise %40'lık HNO₃ (nitrik asit) çözeltisi içerisinde 1 saat bekletilmiş ve istenmeyen yapılar cam alttaşın her iki yüzeyinden tamamen temizlenmiştir.

-Son olarak, cam alttaşlar, temizleme işlemi sırasında üzerinde kalmış olabilecek olası temizleyici kalıntılarından arındırılmak için ultrasonik temizleyicide sıcak ultra saf su ile çalkalanmıştır.

-Durulanan cam alttaşlar kaplama yapılmadan hemen önce azot gazı (N_2) üflenerek kurutulmuş ve büyütmeye hazır hale getirilmiştir (Yılmaz 2004).

3.3.2 Termal Buharlaştırma Yöntemi ile İnce Film Depolama

Termal buharlaştırma yöntemi, fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknikleri içerisinde uygulama kolaylığı ve diğer fiziksel buharlaştırma yöntemleriyle kıyaslandığında uygun maliyeti sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Prensip olarak, yüzey atomları yüzeyi terk etmek için yeterli enerjiye sahip olana kadar malzeme vakum altında ısıtılır. Bu yöntemin mekanizması kısaca vakumlu bir ortam içerisinde bulunan malzemenin, bir ısıtıcı ile buharlaştırılarak üzerine depolama yapılacak cam alttaşlar üzerinde, artık gaz molekülleriyle çarpışma olmaksızın ince bir film katmanı şeklinde biriktirilmesi esasına dayanmaktadır (Mattox 1998).

Bu çalışmada %1 oranında Ge katkılı CuInSe₂ polikristalinin ince film depolama işlemi termal buharlaştırma yöntemiyle, Şekil 3.3'te görülen Vaksis marka PVD-Handy serisi ısısal buharlaştırma sistemi aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3: Vaksis marka PVD-Handy serisi ısısal buharlaştırma sistemi.

Termal buharlaştırma sistemi üç ana birimden oluşmaktadır:

a) Vakum Çemberi: Sistemin bu birimi, pompa istasyonu ve basınç ölçüm sisteminden oluşmaktadır.



Şekil 3.4: Paslanmaz çelik vakum çemberi (Gölcür 2012).

b) Büyütme Kaynakları ve Kontrolleri: Termal buharlaştırma sisteminin bu ünitesi termal buharlaştırmayı oluşturan Şekil 3.5'teki alt öğeleri içermektedir.



Şekil 3.5: Termal buharlaştırma sistemine ait vakum alt birimlerinin şematik gösterimi 1) Vakum çemberi, 2) DC motor, 3) ISO 100 gözlem penceresi (View Port), 4) Alttaş tutucu, 5) Isıtıcı, 6) Kesici (shutter), 7) Kalınlık monitör başlığı, 8) Basınç ölçüm başlığı (Compact Full Range Gauge Head), 9) Çemberin atmosfer anahtarı, 10) Turbo pompa vakum kırma vanası, 11) Turbo pompa, 12-13-14) Termal buharlaştırma güç kaynakları (Gölcür 2012).

c) Elektronik Cihaz Kabini: Sistemi oluşturan birimlerden sonuncusu olan elektronik cihaz kabini; Şekil 3.6'da görüldüğü gibi sistemi oluşturan öğelerin elektronik kontrollerinden oluşmaktadır.



Şekil 3.6: Termal buharlaştırma sisteminin elektronik kabin ünitesi 1) Bilgisayar, 2) Ampermetreler ve termal buharlaştırma güç kaynağı göstergeleri, 3) Turbo pompa kontrol ekranı, 4) Sıcaklık PID kontrol ekranı, 5) Ana şalter, 6) Açma/Kapama anahtarları (Gölcür 2012).

Termal buharlaştırma sistemi, oldukça yüksek ergime noktasına (3422 °C) sahip olması dolayısıyla yüksek sıcaklıklara maruz kalabilir ve yapısı bozulmadan muhafaza edilebilir olması özellikleri sebebiyle tercih edilen, üzerinden akım

geçirilebilen üç adet tungsten numune potası, bir adet örnek tutucu, gaz moleküllerinin birbirine çarpışmadan homojen bir şekilde alttaşlar üzerinde birikmesini sağlamak amacıyla sistemin vakumunu 10^{-5} torr seviyelerinde basınca indiren bir adet turbo; bir adet mekanik pompa, süreç boyunca depolanan filmin kalınlığını anlık olarak ölçen altın kristal bir kalınlık ölçer, işlem sırasında istenilen zaman aralığında yani, istenilen miktarda film depolamak için kullanılan bir adet kesici (shutter), alttaşları arzu edilen sıcaklığa ulaştırmak için kullanılabilen bir adet ısıtıcı ve akım yüzünden oluşan ısının sisteme zarar vermemesi için kullanılan bir adet su soğutma cihazından oluşmaktadır.

İnce film depolama işleminde ilk olarak vakum çemberi açılarak, tüm kirliliklerden arındırılmış ve son olarak azot gazıyla kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiş cam alttaşlar örnek tutucuya yerleştirilmiştir (bkz. Şekil 3.7 (a)). Ardından kaynak bölmesine yüksek ergime sıcaklığına sahip tungsten pota yerleştirilmiş ve CuInSe₂ polikristali kaynak malzeme olarak bu pota içerisine alınmıştır. Örnek tutucu ve kesici eklemlerinin son kez hareket kontrolü yapıldıktan sonra sistem kapatılarak vakuma alınmıştır. Kaplama işlemine başlanmaşı için vakum çemberinin iç basıncının 5×10^{-5} torr'a ulaşması beklenmiştir. Bu esnada alttaş döndürücü (substrate rotation) açılarak süreç boyunca cam alttaşların dönmeleri sağlanmış ve bu sayede ince filmlerin homojen bir yapıda olması, buna bağlı olarak da daha kaliteli filmler elde edilmesi amacı gözetilmiştir. Termal buharlaştırma sisteminde sıcaklık kontrolü, kaynak malzemenin içerisine alındığı tungsten potaya bağlı iki elektrot arasına akım uygulanarak sağlanmaktadır. Bu çalışmada alttaş sıcaklığına bağlı değişimlerden ziyade tavlama etkisinin yarattığı değişimlerin araştırılması hedeflendiği için kaplama işlemi oda sıcaklığında soğuk alttaşlar üzerine uygulanmıştır. Kesici kapalı konumdayken akımın kademeli bir şekilde arttırılarak uygulanmasıyla pota içerisine yerleştirilen toz kaynak malzeme olan %1 oranında Ge katkılı CuInSe₂ polikristalinin buharlaşması sağlanmış ve buna bağlı olarak cam alttaşlar üzerinde ince film tabakası birikmeye başlamıştır. Bu esnada kalınlık monitöründen buharlaşma hızı takip edilmiş ve malzemenin buharlaşma oranı yaklaşık olarak 5-10 Å/s değerindeyken, kesici açılarak kaynak malzemeden buharlaşan atomların, aynı orandaki buharlaşma hızı ile alttaşların kaplanması sağlanmıştır. Şekil 3.7 (b)'de üzerinden akım geçirilen pota içerisindeki kaynak malzemenin buharlaşmaya başladığı an gösterilmiştir.



Şekil 3.7: (a) Örnek tutucu üzerine yerleştirilmiş cam alttaşlar ve kalınlık ölçer, (b) Termal buharlaşma sisteminde akım uygulanan pota içerisindeki malzemenin buharlaşma görüntüsü.

İnce film depolama esnasında potalar üzerinden geçirilen akım, malzemenin buharlaşma hızı, sistemin vakumu, alttaş sıcaklıkları, gibi veriler Şekil 3.8'de verilen sistem arayüzü aracılığıyla takip edilmiştir.



Şekil 3.8: Vaksis PVD-Handy serisi ısısal buharlaştırma sistemi kullanıcı arayüzü.

Kalınlık monitörü aracılığıyla buharlaşan atomların alttaşlar üzerinde birikerek oluşturduğu kalınlık takip edilerek arzu edilen kalınlıkta filmler üretilmiştir. İstenilen kalınlık olan 0,6 µm kalınlığına ulaşan ince filmlerin büyütme işlemi kesici kapatılarak sona erdirilmiş ve pota üzerinden geçen akım kontrollü bir şekilde azaltılarak sıfıra indirilmiş, ardından üretilen filmler çıkarılmıştır (bkz. Şekil 3.9).



Şekil 3.9: Termal buharlaştırma yöntemiyle üretilen ince filmler.

3.3.3 Doktor Blade Kaplama Tekniği ile İnce Film Depolama

Bu çalışmada yapısal, optik ve elektronik özellikleri araştırılacak olan %1 oranında Ge katkılı CuInSe₂ polikristalinin ince film depolama işlemi termal buharlaştırma yöntemine ek olarak bir de doktor blade kaplama tekniği, Şekil 3.10'da görülmekte olan malzemeler aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10: Doktor blade kaplama tekniği aşamaları (Game 2014).

Doktor blade kaplama tekniğinin uygulanabilmesi için gerekli olan malzemeler: cam alttaşlar, kaplama işlemi sonrası kısa devre olmaması adına filmin iki kenarından şeritler çekilmesi için izole bant, kaplanacak malzemeyi yaymak için silindirik cam çubuk, sürülebilir bir macun elde etmek için 188 °C'lik düşük kaynama noktasına; düşük molekül ağırlığa ve 25 °C'de 40.4 mPa.s viskoziteye sahip olması nedeniyle organik bağlayıcı olarak seçilen propilen glikol (PG), CuInSe₂ polikristal toz malzeme (Ahn ve diğ 2012).

%1 oranında Ge katkılı CuInSe₂ ince filmleri Şekil 3.11'da şematik olarak tarif edilen doktor blade kaplama tekniği yönergeleri izlenerek hazırlanmıştır (Kontos 2008). Öncelikle filmleri oluşturabilmek için 400 mg daha önceden sinterlenerek bileşik haline getirilmiş Ge katkılı CuInSe₂ polikristal toz malzeme ile 10 damla PG agat havan içerisinde 15 dakika boyunca saat yönünde, ardından bir 15 dakika boyunca da saat yönünün tersine doğru güçlü bir şekilde karıştırılmıştır. Elde edilen nihai karışım macun kıvamını almıştır. Tüm kirliliklerden arındırılmış ve son olarak azot gazıyla kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiş cam alttaşların iki kenarından da izole bant çekilmiş, ardından elde edilen macun üzerine bırakılmış ve silindirik cam çubuk yardımıyla Şekil 3.10'daki gibi tek seferde kaplama yapılmıştır. Bu işlemin ardından filmler, hot plate yardımıyla önce 80 °C'de 5 dakika, ardından 180 °C'de 2 dakika termal iyileştirme işlemine maruz bırakılmıştır (Ahn ve diğ 2012).



Şekil 3.11: Doktor blade kaplama tekniğiyle üretilen ince filmlerin hazırlama prosedürünün şematik diyagramı (Kontos 2008).

3.4 Tavlama İşlemi

Tavlama işlemi kısaca, filmlerin elde edildiği malzemelerin özelliklerine bağlı olarak farklı sıcaklıklar altında, vakum veya gaz ortamında belirli sürelerde ısı uygulanması işlemidir. Tavlama işleminin amacı ince film büyütme işlemi sırasında filmin yapısında meydana gelmiş olabilecek kusurların olabildiğince düzeltilmesi ve daha düzenli bir yapı elde edilerek kaliteli filmlere ulaşılmasıdır. Dolayısıyla tavlama işlemi sonrası daha düzenli bir yapı oluşturularak filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinde iyileşme olması amaçlanmaktadır. Bu çalışmada hem termal buharlaştırma yöntemiyle hem de doktor blade kaplama tekniğiyle üretilmiş %1 oranında Ge katkılı CuInSe₂ ince filmlerin tavlama işlemi; oksitlenmelere karşı ve atmosfere bağlı kirlilikleri önleme amacıyla azot gazı ortamında, 100 °C, 200 °C, 300 °C ve 400 °C'de 30 dakika bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Tavlama işlemi ardından numuneler Tablo 3.1'deki gibi isimlendirilmiştir.

Yapılan İsimlendirme	Numune İsmi
ТО	Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen tavlanmamış numune
T100	Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen 100 °C'de tavlanmış numune
T300	Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen 300 °C'de tavlanmış numune
D0	Doktor blade kaplama tekniği ile üretilen tavlanmamış numune
D200	Doktor blade kaplama tekniği ile üretilen 200 °C'de tavlanmış numune
D400	Doktor blade kaplama tekniği ile üretilen 400 °C'de tavlanmış numune

Tablo 3.1: Üretilen ince filmlerin isimlendirilmesi.

3.5 Omik Metal Kontağın Oluşturulması İşlemi

Bir yarıiletken ve metalin birbirlerine temas ettirilmesiyle oluşan yapılar metal-yarıiletken kontaklar olarak adlandırılıp, doğrultucu ve omik olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Bu kontakların omik veya doğrultucu olmasını, metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonları belirlemektedir. Bir sistemde taşıyıcıların bir yöndeki hareketi diğer yöndeki hareketine göre çok daha kolay sağlanabilmekte ise bu kontaklar doğrultucu (schottky) kontak, eğer taşıyıcıların hareketi her iki yönde de aynı ise bu tür kontaklar omik kontaklardır. Omik bir kontak, yarıiletken cihazın toplam direncine göre ihmal edilebilir bir kontak direncine sahip metal-yarıiletken bir kontak olarak tanımlanmaktadır. Tatmin edici/yeterli bir omik kontak:

- Cihazın performansını önemli ölçüde bozmamalı ve istenen akımı, cihazın aktif bölgesi üzerindeki düşüşe kıyasla yeterince küçük bir voltaj düşüşü ile beslemelidir.

- Yapıldığı malzeme özellikleri sebebiyle, oluşturulan yarıiletken ince film ile mekanik olarak iyi birleşmeli, kontak malzemesi ile film ya da alttaşlar arasında istenmeyen bir reaksiyon oluşmamalıdır.

- Doğrultucu olmayan kontaklar olmalı ve kontak direnci akımın yönüne bağlı olmamalıdır, yani kontağın akım gerilim karakteristiği ohm yasasına (V = IR) uymalı, akım-voltaj değişimi çizgisel (lineer) olmalıdır (Sze 1981, Atasoy 2012).

İlk kez 1958 yılında, homojen kalınlığa ve sonsuz büyüklüğe sahip bir yüzeyde iki noktadan verilen akıma karşılık iki noktadan yapılan voltaj ölçümünden incelenen numunenin özdirenci matematiksel olarak Van der Pauw tarafından verilmiştir.



Şekil 3.12: Hall ölçümünde kullanılan yaygın Van der Pauw geometri örnekleri (Zhang 2016).

Depolama işlemi yapılan %1 Ge katkılı CuInSe₂ yarıiletken ince filmlerinin elektriksel ve optik parametrelerinin incelenebilmesi için filmler üzerine omik kontaklar uygulanması gerekmektedir. Bu işlem için filmlerin boyutuna uygun olarak Van der Pauw geometrisinde, ince bakır levhalardan oluşturulmuş maskeler temizlik prosedüründen geçirildikten sonra filmlerin üzerine, filmlerin kaplanan yüzeylerinin çizilmemesi için oldukça dikkatli şekilde yerleştirilip, teflon bant yardımıyla sarılmıştır (bkz. Şekil 3.13).



Şekil 3.13: (a) Van der Pauw geometrisine uygun şekillendirilmiş bakır maskeler, (b) Üzerine bakır maske yerleştirişmiş ince filmin yandan görüntüsü, (c) Üzerine teflon bantla bakır maske sarılmış ince film.

Hazırlanan ince filmler termal buharlaştırma sistemine yüklenmiş, ardından külçe halindeki %99,99 saflıkta bulunan In'dan bisturi yardımıyla küçük parçalar kesilerek, kaynak malzeme olarak kullanılmak üzere, tungsten pota içerisine alınmıştır. Depolanan ince filmler ile oluşturulacak kontaklar arasındaki iletimin sağlanması adına In buharlaştırma işlemine başlanması için vakum çemberinin iç basıncının 1×10^{-5} torr'a ulaşması beklenmiştir. Beklenen vakum değeri elde edildikten sonra In'un buharlaşması sağlanmış ve buna bağlı olarak maskelenmiş filmlerin açıkta kalan yüzeyleri üzerinde 0,6 µm kalınlığında In katmanı biriktirilmiştir (bkz. Şekil 3.14 (a)). Ardından havya yardımı ile iletken tel bağlantısı yapılmış ve kontakların omikliği I-V ölçümleri ile test edilmiştir (bkz. Şekil 3.14 (b)).



Şekil 3.14: (a) İndiyum omik kontak büyütülmüş ince film, (b) Havya yardımıyla indiyum kontak atılmış ince film.

Doktor blade kaplama tekniği ile elde edilen filmlerin yüzeylerinin çok hassas olması sebebiyle üzerine indiyum buharlaştırılamadığı için gümüş pasta cilası ile omik kontak oluşturulmuştur.

3.6 İnce Film Yapısal Karakterizasyonu

3.6.1 X-Işını Kırınımı Analizi

Termal buharlaştırma yöntemi ve doktor blade kaplama tekniği ile üretilen II-III-VI grubu CuInSe₂yarıiletken ince filmlerin XRD analizleri GNR marka X-ışını difraktometresi (XRD) ile elde edilmiştir (Pamukkale Üniversitesi İLTAM 2019).

Kullanılan X-ışınının dalga boyu 1.54059 Å'dır. Tüm numuneler için tarama aralığı $2\theta = 5 - 90^{\circ}$ arasında tutulmuştur. Oluşan XRD pikleri ve düzlemleri International Diffraction Data (ICDD) ile karşılaştırılarak üretilen filmlerin XRD analizleri gerçekleştirilmiştir (Takanoğlu Bulut 2017).



Şekil 3.15: XRD sisteminin görseli (Pamukkale Üniversitesi İLTAM).

3.6.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) Ölçümleri

Termal buharlaştırma yöntemi ve doktor blade kaplama tekniği ile üretilen II-III-VI grubu CuInSe₂ yarıiletken ince filmlerin yüzey morfolojisi ve kompozisyon analizleri, Schottky field-emission elektron tabancasına, 12 – 1000000x büyütme oranına ve 0,02 – 30 kv hızlandırma gerilimine sahip, ZEISS Supra 40VP marka EDS üniteli taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir.



Şekil 3.16: SEM ve EDS sisteminin görseli (Pamukkale Üniversitesi İLTAM).

3.7 Elektriksel Karakterizasyon Ölçüm Sistemi

3.7.1 Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik ve Hall Etkisi Ölçümleri

Sıcaklığa bağlı iletkenlik ve Hall etkisi ölçümlerinden alınan veriler sayesinde, termal buharlaştırma yöntemi ve doktor blade kaplama tekniği ile üretilen %1 oranında Ge katkılı CuInSe₂ yarıiletken ince filmlere ait önemli parametrelerden; serbest taşıyıcı tipi, taşıyıcı konsantrasyonu, mobilite, özdirenç ve taşıyıcıların saçılma mekanizmaları gibi elektriksel özellikleri belirlenmiştir.

Van der Pauw (dört nokta kontak) geometrisine uygun biçimde maskeleme yöntemi kullanılarak omik In kontak uygulanan filmler Şekil 3.17'de şematik olarak gösterildiği gibi kriyostat içerisine lehim atılarak yerleştirilmiştir.



Şekil 3.17: Hall etkisinin incelendiği deney setinin şematik olarak gösterimi.

Kriyostatın da dahil olduğu tüm sistem yarıiletken ince filmlerin oksitlenme, buzlanma ve terleme gibi istenmeyen etkilerden korunması hedeflenerek Pfeiffer marka D-35614 Asslar modele sahip turbo moleküler vakum pompası yardımıyla 1×10^{-5} torr vakum altına alınmıştır. Kriyostat içerisine yerleştirilen filmler üzerine manyetik alan uygulanmadan önce filmlerin tabaka (sheet resistance) dirençlerinin belirlenmesi amacıyla direnç ölçümleri yapılmıştır. Direnç ölçümü yapılmasındaki amaç tabaka direnci R_s'yi belirlemektir.

Üretilen filmler üzerindeki ardışık kontak çifti üzerine akım kaynağı olarak kullanılmakta olan Keithley 2400 akım-voltaj kaynak ölçüm cihazı ile sabit bir akım verilip, diğer ardışık kontak çifti üzerinden ise veri kaydedicisi olarak kullanılmakta olan Keithley 2700 cihazı ile bu akım değerlerine karşılık gelen voltaj değerleri okunmuştur. Daha sonra aynı işlem Şekil 3.18'de şematik olarak görüldüğü gibi aynı kontak çifti üzerinden akımın ters çevrilmesiyle tekrarlanarak, voltaj değerleri ölçülmüş ve ortalama değerlerin hesaplanmasıyla parametreler belirlenmiştir. Bu işlemler esnasında kriyostatın soğutma işlemi için Helix Technology Corporation şirketinin CTI-Cryogenics marka helyum kompresörü kullanılmış olup, sıcaklık kontrolü \pm 0,1K 'lik hassasiyete sahip LakeShore 331 sıcaklık kontrol ünitesi aracılığıyla sağlanmıştır. Ölçümler termal buharlaştırma yöntemiyle üretilen filmler için 200-420 K sıcaklık aralığında, doktor blade kaplama tekniği ile üretilen filmler için ise oda sıcaklığında yapılırken bu süreçte sıcaklığa bağlı gerçekleştirilen tüm ölçümler tam otomasyonlu olarak bir bilgisayar aracılığıyla LabVIEW yazılım platformu aracılığıyla sağlanmıştır.



Şekil 3.18: Van der Pauw geometrisine göre oluşturulmuş kontaklar üzerinde direnç ölçüm işleminin şematik gösterimi.

Şekil 3.18 (a)'da gösterilmekte olan kare geometri yapısında bulunan numuneye, 1 numaralı kontaktan akım verilerek aynı akımın 2 numaralı kontaktan çıkması halinde 3 numaralı kontak ile 4 numaralı kontaklar arasındaki voltaj farkı ölçüldüğünde,

$$R_{12,43} = \frac{V_{43}}{I_{12}} \tag{3.1}$$

olacaktır. Van der Pauw, Conform Mapping dönüşüm yöntemi ile denklem (3.1)'in şu şekilde de gösterilebileceğini ifade etmektedir:

$$\exp\left\{-\left(\frac{\pi R_{12,34}t}{\rho}\right)\right\} = \frac{1}{2}$$
(3.2)

Eşitliğin her iki tarafının da logaritması alınarak,

$$\frac{\pi R_{12,34} t}{\rho} = \ln 2 \tag{3.3}$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadeden p değeri çekilirse,

$$\rho = \frac{\pi R_{12,34} t}{\ln 2}$$
(3.4)

olarak bulunmaktadır. Benzer eşitlikler, Şekil 3.18 (b)'de görüldüğü gibi numuneye 4 ve 3 numaralı kontaklardan akım uygulayıp 1 ve 2 numaralı kontaklar arasından voltaj farkı okunarak da yazılabilmektedir.

Bu çalışmada sırası ile şu direnç değerleri hesaplanmıştır:

$$R_{21,34} = \frac{V_{34}}{I_{21}} \qquad \qquad R_{12,43} = \frac{V_{43}}{I_{12}} \tag{3.5}$$

$$R_{32,41} = \frac{V_{41}}{I_{32}} \qquad \qquad R_{23,14} = \frac{V_{14}}{I_{23}} \tag{3.6}$$

$$R_{43,12} = \frac{V_{12}}{I_{43}} \qquad \qquad R_{34,21} = \frac{V_{21}}{I_{34}} \qquad (3.7)$$

$$R_{14,23} = \frac{V_{23}}{I_{14}} \qquad \qquad R_{41,32} = \frac{V_{32}}{I_{41}} \tag{3.8}$$

Karşılık teoremine göre,

$$R_{21,34} + R_{12,43} = R_{43,12} + R_{34,21}$$
(3.9)

$$R_{32,41} + R_{23,14} = R_{14,23} + R_{41,32}$$
(3.10)

olmalıdır.

Her sıcaklık değeri için sekiz farklı direnç ölçümü yapılmıştır ve ölçümü yapılan ince filmlerin belirli bir sıcaklık aralığında yüzey özdirenci aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır:

$$R_{A} = R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21}$$
(3.11)

$$R_{\rm B} = R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,23}$$
(3.12)

Denklem (3.1) ve denklem (3.4)'ü kullanarak ve ölçümler sonucunda elde edilen veriler yardımıyla, Van der Pauw tarafından ρ için şu genel ifade verilmiştir:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) f\left(\frac{R_A}{R_B} \right)$$
(3.13)

Bu ifadede yer alan R_A ve R_B terimleri Van der Pauw geometrisine göre iki karakteristik direnci temsil ederken, $f\left(\frac{R_A}{R_B}\right)$ terimi düzeltme faktörü ve son olarak t terimi ise üretilmiş olan yarıiletken ince filmin kalınlığıdır (Takanoğlu Bulut 2017).

Şayet 1 ve 3 numaralı kontaklar üzerinden akım uygulandığında, 2 ve 4 numaralı kontaklar arasından okunan voltaj farkı sıfır ise kontaklar simetriktir ve bu durumda $R_{12,34} = R_{21,43}$ olacağı için denklem (3.13) tekrar denklem (3.4)'e dönüşecektir. f(1) = 1 kabulü Van der Pauw tarafından verilmiştir. Bu noktada alan başına direnç olarak ifade ettiğimiz tabaka direnci (sheet resistans) ifadesi,

$$R_{s} = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi R_{12,34}}{\ln 2}$$
(3.14)

olarak verilmektedir (Coşkun 1996).

Filmlerin sahip olduğu özdirenç değerleri belirlendikten sonra üzerlerine GMW Magnet Systems marka 5403 Electromagnet modeline sahip magnetler aracılığıyla 1,2 tesla'lık ve ince filmlerin yüzeylerine dik olacak şekilde bir manyetik alan uygulanmıştır. Uygulanan bu manyetik alan altında filmlerin ardışık iki kontak çifti üzerine akım kaynağı olarak kullanılmakta olan Keithley 2400 akım-voltaj kaynak ölçüm cihazı ile akım verilirken, diğer ardışık kontak çifti üzerinden ise veri kaydedicisi olarak kullanılmakta olan Keithley 2700 cihazı ile voltaj okuması yapılarak Hall voltajı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlem uygulanan akım-ölçülen gerilim uçlarının ölçüm sırasında değiştirilmesine olanak sağlanabilmesi adına Keithley 2700 veri kaydedici içerisine entegre halde çalışan Keithley 7709 matris modülü kullanılarak akım-gerilim kontakları değiştirilmeksizin, yalnızca akım ve manyetik alan ters çevrilerek tekrarlanmıştır.

8 konfigürasyonlu voltaj ölçümlerinde elde edilen voltaj değerleri V_{31,42}(+B), V_{31,42}(-B), V_{13,42}(+B), V_{13,42}(-B), V_{42,13}(+B), V_{42,13}(-B), V_{24,13}(+B) ve V_{24,13}(-B)'dir. Bu terimlerden V_{13,42}(+B) ifadesi Şekil 3.19 (a)'da de şematik olarak gösterilmekte olduğu gibi, pozitif bir manyetik alan varlığında, uygulanmakta olan pozitif bir akımın 1 numaralı kontaktan verilerek 3 numaralı kontaktan çıktığı durumda, 2 ve 4 numaralı kontak arasında ölçülen voltaj değerini ifade etmektedir.



Şekil 3.19: Van der Pauw geometrisine göre oluşturulmuş kontaklar üzerinde Hall voltajı ölçümlerinin şematik gösterimi.

Yapılan tüm bu ölçümler sonucunda Hall voltajı şu formülasyon ile hesaplanmaktadır:

$$V_{\rm HC} = V_{31,42}(+B) - V_{13,42}(+B) + V_{13,42}(-B) - V_{31,42}(-B)$$
(3.15)

$$V_{\rm HD} = V_{42,13}(+B) - V_{24,13}(+B) + V_{24,13}(-B) - V_{42,13}(-B)$$
(3.16)

$$V_{\rm H} = \frac{V_{\rm HC} + V_{\rm HD}}{8}$$
(3.17)

Yarıiletken ince filmlerin serbest taşıyıcı tipi, yapılan tüm bu ölçümler ve hesaplanan Hall voltajının değeri ile belirlenmektedir. Yapılan ölçümler ve hesaplamalar sonucunda Hall voltajı $V_{\rm H}$ pozitif bir değere sahip ise ince film p tipi yarıiletken, negatif bir değere sahip ise ince film n tipi yarıiletkendir çıkarımı yapılmaktadır.

Yarıiletken ince filmlerin pozitif taşıyıcı konsantrasyonu için,

$$p_{s} = \frac{8 \times 10^{-8} IB}{[q(V_{C} + V_{D} + V_{E} + V_{F})]}$$
(3.18)

ve negatif taşıyıcı konsantrasyonu için;

$$n_{s} = \left| \frac{8 \times 10^{-8} IB}{[q(V_{C} + V_{D} + V_{E} + V_{F})]} \right|$$
(3.19)

ifadeleri kullanılmaktadır (Takanoğlu Bulut 2017).

Termal buharlaştırma yöntemi ve doktor blade kaplama tekniği ile büyütülen ve farklı sıcaklıklarda tavlanan filmlerin direnç ve Hall voltajı ölçümleri ile birlikte özdirenç, Hall mobilitesi ve taşıyıcı konsantrasyonu parametreleri; her sıcaklık değeri için LabVIEW programı yardımı ile belirlenmiştir.

3.8 Optik Karakterizasyon

3.8.1 Optik Soğurma Ölçüm Sistemi

Soğurma ölçümleri yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarını saptama konusunda en basit, kullanışlı ve sık başvurulan metotlardan biridir. Bu çalışmada elde edilen optik soğurma ölçümlerinin verileri, 190-1100 nm aralığında tarama aralığına sahip UV/VIS spektrofotometre cihazı ile oda sıcaklığında elde edilmiştir (bkz. Şekil 3.20).



Şekil 3.20: UV/Vis spektrofotometresi.

Bir spektrofotometre kullanmakla amaçlanan işlem kısaca, gönderilen tek renkli ışığı spektral bileşenlerine ayırarak, gelen sinyali dalga boyunun bir fonksiyonu olarak sayısallaştırıp okuyarak, bir bilgisayar aracılığıyla görüntü elde etmektir. Spektrometre, -Işık kaynağı olarak kullanılmak üzere halojen ve döteryum lamba,

-İstenilen dalga boyunu seçmek ve istenmeyen ikincil radyasyonlardan izole etmek için kullanılmak üzere monokramatör,

-Optik soğurma ölçümü yapılacak numunenin yerleştirileceği yuva,

-İletilen ışığı alan ve onu elektriksel sinyale dönüştüren dedektör ve son olarak,

-Soğurulan veya geçen ışığı görüntülemek için dijital ekran olmak üzere beş ana kısımdan oluşmaktadır (Takanoğlu 2012). Bir spektrofotometrenin temel çalışma prensibi Şekil 3.21'de görüldüğü gibi,



Şekil 3.21: Spektrofotometrenin iç yapısının diyagramı (Takanoğlu Bulut 2017).

Işık kaynağından gönderilen ve ilk olarak giriş slitinden geçen ışık, daha sonra bir monokramatör üzerine düşürülür. Bu aşamada spektrofotometre içerisinde bulunan monokramatör, üzerine düşürülen tek renkli ışığı spektral olarak dalga boylarına ayırır. Arzu edilen dalga boylarına ayrılmış ışık, çıkış slitinden geçer ve burada numune üzerine odaklanır. Optik soğurma kuralları gereğince, numune içerisinden geçen ışık, bu numunenin özelliklerine göre ışığı doğrudan geçirecek ya da soğuracaktır. Son aşamada ise numuneden çıkan ışık detektöre ulaşacak ve burada elektrik sinyaline dönüşerek bir bilgisayar yardımıyla görüntü elde edilmesine olanak sağlayacaktır (Takanoğlu Bulut 2017).

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde %1 Ge katkılı CuInSe₂ polikristal bileşiği ile termal buharlaştırma yöntemi ve doktor blade kaplama tekniği ile üretilmiş olan %1 Ge katkılı CuInSe₂ yarıiletken ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik analiz sonuçları verilmiştir. Üretilen ince filmlerin yapısal karakterizasyonu XRD ve SEM-EDS ölçümleri ile yapılmıştır. Filmlerin elektriksel karakterizasyonu, sıcaklığa bağlı iletkenlik ve Hall ölçümleri ile gerçekleştirilmiş ve bu ölçümlerden elde edilen veriler ışığında filmlere ait elektriksel parametreler analiz edilmiştir. Filmlerin optik karakterizasyonu optik soğurma ölçümleri ile gerçekleştirilmiş ve bu verilerden filmlerin yasak enerji aralıkları saptanmıştır.

4.1 CuInSe₂ Polikristalinin Yapısal Analizi

İnce film üretiminde kaynak malzeme olarak kullanılan %1 Ge katkılı CuInSe₂ toz bileşiğinin kompozisyon analizi EDS üniteli taramalı elektron mikroskobu aracılığıyla yapılmıştır. Kaynak bileşikteki Cu, In, Se ve Ge elementlerinin yüzdece atomik ağırlık oranları sırası ile %26,79, %25,59, %46,52 ve %1,10 olarak elde edilmiştir (bkz. Tablo 4.1) Kompozisyon analizleri sonucunda, kaynak malzemenin yapısında herhangi bir kirliliğin mevcut olmadığı ve elde edilmiş olan bileşiğin stokiyometrisinin 1,07:1,02:1,86:0,011 olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Tablo 4.1'den de görüldüğü gibi; Cu, In, Se ve Ge için analiz sonuçları, elde edilmek istenen CuInSe₂ bileşiğinin ±%5 cihaz hata payı sınırları içerisinde yaklaşık olarak stokiyometrik oranlarda elde edildiğini ortaya koymaktadır.

Numune	Cu (%)	In (%)	Se (%)	Ge (%)
Hedef Bileşik	%25	%25	%50	%1
Elde edilen	%26,79	%25,59	%46,52	%1,10
Bileşik				

Tablo 4.1: Toz haldeki %1 Ge katkılı CuInSe₂ bileşiğinin elementel kompozisyonu (at.%).



Şekil 4.1: Toz haldeki %1 Ge katkılı CuInSe₂ bileşiğinin EDS spektrumu.

Kaynak malzemenin X-1şını kırınım deseni $\lambda = 1,54$ Å dalga boylu X-1şını demeti kullanılarak, 5°-90° aralığında elde edilmiştir. Şekil 4.2'de toz haldeki %1 Ge katkılı CuInSe₂ bileşiğinin XRD analizleri görülmektedir. Üretilen kaynak malzemeye ait X-1şını kırınım desenleri incelendiğinde, piklerin şiddetlerinin büyük, genişliklerinin ise dar olduğu görülmektedir. Bu durum üretilen kaynak malzemenin kristallenmesinin iyi olduğu anlamına gelir. Oluşan pikler ve bu piklere ait düzlemler; $2\theta = 17,19°$ 'de (101) düzlemi, $2\theta = 26,66°$ 'de (112) düzlemi, $2\theta =$ 27,71°'de (103) düzlemi, $2\theta = 35,50°$ 'de (211) düzlemi, $2\theta = 41,94°$ 'de (213) düzlemi, $2\theta = 44,09°$ 'de (204) düzlemi, $2\theta = 47,81°$ 'de (301) düzlemi, $2\theta =$ 52,30°'de (312) düzlemi, $2\theta = 53,64°$ 'de (215) düzlemi, $2\theta = 62,56°$ 'de (305) düzlemi, $2\theta = 64,37°$ 'de (400) düzlemi, $2\theta = 70,77°$ 'de (316) düzlemi, $2\theta =$ 79,71°'de (415) düzlemi, $2\theta = 81,30°$ 'da (424) düzlemi ve son olarak $2\theta =$ 87,54°'de (512) düzlemleridir. XRD analizi sonucunda, üretilen kaynak malzemenin tetragonal yapıda oluştuğu ve büyümenin baskın pik olan (112) doğrultusunda yöneldiği görülmektedir. 2009 yılında N. M. Shah ve arkadaşları, Cu:In:Se elementlerini 1:1:2 stokiyometrik oranlarında tartarak yerleştirdikleri kuvars ampul içerisinde ve 10^{-2} mbar basınç altında CuInSe₂ polikristalini elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu toz haldeki polikristalin, (112) doğrultusunda yönelim gösterdiğini bildirmişlerdir (Shah ve diğ. 2009).



Şekil 4.2: CuInSe₂ polikristal bileşiğinin X-ışını kırınım deseni.

Toz halde bulunan CuInSe₂ bileşiğinin 10 kV hızlandırma gerilimi ve farklı büyütme oranları altında SEM görüntüleri Şekil 4.3 (a) ve (b)'de verilmiştir.



Şekil 4.3: Toz haldeki CuInSe₂ bileşiğinin (a) 500X büyütme altında ve (b) 1.50 KX büyütme altında SEM görüntüsü

4.2 Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen Filmlerin Analizleri

4.2.1 Yapısal Karakterizasyon

4.2.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Termal buharlaştırma yöntemi ile oda sıcaklığındaki alttaşlar üzerine büyütülen ve ardından farklı sıcaklıklar altında tavlama işlemine tabi tutulan %1 Ge katkılı CuInSe₂ ince filmlerinin yüzey morfolojisi analizleri, filmlerin mikro yapısını incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) vasıtası ile yapılmıştır. Elde edilen T0, T100 ve T300 numunelerinin yüzey morfolojileri Şekil 4.4'te verilmiştir.

Tavlama işlemi uygulanmamış, 100 °C'de tavlanmış ve 300 °C'de tavlanmış filmlerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, tavlama sıcaklığının artması ile birlikte filmlerin kristal yapısının daha düzenli bir hal alıp, tanecik boyutunun artan tavlama sıcaklığı ile birlikte artması beklenmekteyken, filmlerin yüzey morfolojilerinin neredeyse birbirinden ayırt edilemeyecek düzeyde benzer olduğu anlaşılmıştır (bkz. Şekil 4.4). Yani bu sıcaklıklarda uygulanan tavlama işleminin filmlerin tanecik büyüklüğü veya şekli üzerinde hiçbir etkisi olmamıştır.

2011 yılında Ping Fan ve arkadaşları iyon ışını püskürtme ile biriktirme yöntemiyle ürettikleri CuInSe₂ ince filmlerini; 100 °C, 200 °C, 300 °C ve 400 °C'de 1'er saat tavlamışlardır. 300 °C ve altındaki sıcaklıklarda tavlanan numunenin yüzeyindeki taneciklerin düzensiz bir şekle sahip olması sebebiyle, düşük sıcaklıktaki kinetik enerjinin taneciklerin birleşmesi için yeterli olmaması fikrini ortaya atmışlardır (Fan ve diğ. 2011).



Şekil 4.4: Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin SEM görüntüleri (a) T0, (b) T100 ve (c) T300

Numune	Cu (%)	In (%)	Se (%)	Ge (%)	-
Hedef Film	%25	%25	%50	%1	
Т0	%1,08	%44,94	%48,85	%5,14	
T100	%1,00	%42,90	%50,45	%5,66	
T300	%0,25	%36,51	%60,84	%2,25	

Tablo 4.2: T0, T100 ve T300 ince filmlerinin elementel kompozisyonu (at.%).

2015 yılında S. Akgöz tarafından yapılan çalışmada termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen $CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se_2$ ince filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmıştır. Termal buharlaştırma işlemi sırasında karşılaşılan en büyük zorluğun istenilen stokiyometride filmlerin üretilebilmesi için stokiyometrik bir buhar fazı oluşturulma gereksinimi olduğu kaydedilen çalışma ile bu çalışma uyumludur.
Toz haldeki kaynak bileşiğin EDS sonuçlarının yer aldığı Tablo 4.1 ve üretilen filmlerin EDS sonuçlarının yer aldığı Tablo 4.2 karşılaştırıldığında, Cu atomu oranının belirgin bir şekilde düştüğü, Se atomu oranının hemen hemen aynı kaldığı ve In atomu oranının ise yükseldiği görülmektedir. Üretilen filmlerin EDS sonuçlarının, toz haldeki bileşiğin EDS sonuçlarından farklı olmasının sebebi, kaynak malzemenin termal buharlaştırma sistemi içerisinde tek bir potadan buharlaştırılması ve elementlerin buhar basınçlarının birbirinden büyük oranda farklı olmaları yüzünden stokiyometrik buharlaşmanın oluşturulamamış olmasıdır. Üretilen filmler In-zenginidir (Shah 2009). Filmlerdeki Cu eksikliği büyütme işlemi sırasında bu elementin buharlaşma akısının oldukça düşük olduğunu göstermektedir. Tablo 4.2'de görülen numunelerde bulunan elementlerin yüzdesindeki değişim, yapıdaki elementlerin tavlama işlemi sonrası yüzeyden buharlaşması (In elementi gibi) ya da bir bölgede birikmesi (segregasyon) (Cu elementi gibi) gibi mekanizmalar ile açıklanabilmektedir (Akgöz 2015).

4.2.1.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Termal buharlaştırma yöntemi ile oda sıcaklığındaki alttaşlar üzerine büyütülen ve ardından farklı sıcaklıklar altında tavlama işlemine tabi tutulan %1 Ge katkılı CuInSe₂ ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.5'te görülmektedir. Tavlanmamış ve tavlanmış filmlerin XRD desenlerine bakıldığında amorf bir yapıda oldukları gözlenmiştir.



Şekil 4.5: T0, T100 ve T300 ince filmleri için X-ışını kırınım desenleri.

4.2.2 Elektriksel Karakterizasyon

4.2.2.1 Elektriksel İletkenlik ve Hall Etkisi Ölçümleri

Termal buharlaştırma yöntemi ile elde edilen CuInSe₂ ince filmlerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri 200-420 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş ve tuzak seviyeleri belirlenmiştir. Şekil 4.6'da T0, T100 ve T300 numunelerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliklerinin değişimi verilmiş olup, elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa üstel olarak bağlı olduğu ve yarıiletken karakteristik gösterdiği açıkça görülmektedir. Şekil 4.6'dan da görüleceği üzere numunelerin elektriksel iletkenliği birbirine oldukça yakın değerler almakta ve artan sıcaklıkla artmaktadır.



Şekil 4.6: T0, T100 ve T300 numunelerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi.

T0, T100 ve T300 numunelerinin oda sıcaklığında yapılan ölçümler sonucu elde edilen özdirenç değerleri sırası ile $6,32 \times 10^5 \Omega$. cm, $5,24 \times 10^5 \Omega$. cm ve $1,69 \times 10^6 \Omega$. cm olarak bulunmuştur ve bu değerler yarıiletkenlerin elektriksel özdirenç değer aralığı olan $10^{-2} - 10^9 \Omega$. cm sınırları içerisinde yer almaktadır 1989). değerler önceki çalışmalarda (Shimura Bu bulunan değerlerle karşılaştırıldığında literatürle uyumludur. 2003 yılında T. Tanaka ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Sb ve benzeri elementlerle katkılama işlemi uygulandığında, CIS ince filmlerin yüksek özdirenç olarak sınıflandırılarak 10^6 Ω. cm değerine ulaşabileceği belirtilmiştir (Tanaka ve diğ. 2003). 2012 yılında Sharma ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise üretilen; tavlanmamış, 200 °C'de tavlanmış ve 350 °C'de tavlanmış CuInSe₂ ince filmlerinin özdirenç değerleri sırasıyla, $0,17 \times 10^6 \ \Omega. \ cm$, $1,36 \times 10^6 \ \Omega. \ cm$ ve $2,4 \times 10^6 \ \Omega. \ cm$ olarak bulunmuştur (Sharma ve diğ. 2012).

Bu çalışmada elde edilen tüm numunelerin elektriksel iletkenliği; σ_0 terimi bir sabit, E_a iletkenlik için termal aktivasyon enerjisi ve k Boltzmann sabiti olmak üzere aşağıdaki bağıntı aracılığıyla analiz edilmiştir:

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

Bu bağıntıya göre Şekil 4.6'daki elektriksel iletkenliğin sıcaklığa göre değişim grafiklerinin lineer olduğu her farklı sıcaklık bölgesi, o sıcaklık aralığındaki aktivasyon enerjisi E_a 'yı verecektir. Elde edilen numunelerden T0 için bir, T100 için üç ve T300 için üç farklı eğim ve aktivasyon enerjisi (tuzak seviyesi) bulunmaktadır.

Farklı sıcaklık bölgelerinde etkili olan iletim mekanizmalarının araştırılması amacıyla T0 numunesinin 200-420 K sıcaklıkları arasında elektriksel iletkenlik değişimi $\ln(\sigma)$ -(1000/T) grafiğinin analiz edilmesiyle incelenmiş ve aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak 258 meV olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin kT değerinden küçük olması sebebiyle T0 numunesinin iletim mekanizmasının tünelleme veya değişken erişimli sıçrama (variable range hopping) iletim mekanizması olduğu düşünülmektedir. Bu iletim mekanizmasına göre, iletim; taşıyıcıların uzak mesafelerden enerji olarak yakın durumlara geçmesi şeklinde gerçekleşmektedir (Gölcür 2012).

T100 numunesinin aktivasyon enerjisi ise 200-420 K sıcaklıkları arasındaki elektriksel iletkenlik değişimi $ln(\sigma)$ -(1000/T) grafiğinin analiz edilmesiyle hesaplanmıştır (bkz. Şekil 4.6). T100 numunesinin 370-420 K, 280-360 K ve 200-270 K sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerjileri sırasıyla yaklaşık olarak 341 meV, 298 meV ve 23 meV olarak hesaplanmıştır. Düşük sıcaklık bölgesi (200-270 K) için hesaplanan aktivasyon enerjisi, kT değerinden küçük olduğu için T100 numunesinin düşük sıcaklık bölgesinde iletim mekanizması tünelleme veya değişken erişimli sıçrama iletim mekanizması iken yüksek sıcaklık bölgeleri (280-420 K) için hesaplanan aktivasyon enerjisi, kT değerinden büyük olduğu için; T100 numunesinin yüksek sıcaklık bölgelerinde iletim termal aktivasyon (ısıl uyarılma) ile gerçekleşmektedir.

Benzer şekilde T300 numunesinin aktivasyon enerjisi ise 200-420 K sıcaklıkları arasındaki elektriksel iletkenlik değişimi ln(σ)-(1000/T) grafiğinin analizi ile bulunmuştur (bkz. Şekil 4.6). T300 numunesinin 410-420 K, 300-400 K ve 200-290 K sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerjileri sırayla yaklaşık olarak 550 meV, 327 meV ve 0,41 meV olarak hesaplanmıştır. Düşük sıcaklık bölgesi (200-290 K) için hesaplanan aktivasyon enerjisi, kT değerinden küçük olduğu için T100 numunesinin düşük sıcaklık bölgesinde iletim mekanizması tünelleme veya değişken erişimli sıçrama iletim mekanizması iken yüksek sıcaklık bölgeleri (300-420 K) için hesaplanan aktivasyon enerjisi, kT değerinden büyük olduğu için; T300 numunesinin yüksek sıcaklık bölgelerinde iletimi, termal aktivasyon (1s1l uyarım) ile gerçekleşmektedir.

Elde edilen T0, T100 ve T300 numunelerinin sahip oldukları iletkenlik tipleri, taşıyıcı konsantrasyonları ve mobilite değerleri 200-420 K sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı Hall etkisi ölçümleri gerçekleştirilerek tespit edilmiştir. Hall voltajının tüm numuneler için pozitif değer alması dolayısıyla numunelerin p-tipi iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca hot probe tekniği kullanılarak yapılan ölçümle de aynı sonuca ulaşılmıştır. T0, T100 ve T300 numunelerinin oda sıcaklığında sahip olduğu bazı elektriksel parametreler Tablo 4.3'de görülmektedir.

Tablo 4.3: T0, T100 ve T300 numunelerinin oda sıcaklığında sahip olduğu bazı elektrikselparametreler.

Numune	ρ _{295K} (Ω.cm)	E _{a1} (meV)	E _{a2} (meV)	E _{a3} (meV)	V _{H295K} (V)	μ_{H295K} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	р _{295К} (ст ⁻³)
Т0	6,32 × 10 ⁵	258	-	-	$1,34 \times 10^{-3}$	$4,79 \times 10^{1}$	$2,75\times10^{11}$
T100	$5,24 imes 10^5$	23	298	341	2,09 × 10 ⁻⁴	9,05 × 10²	9,32 × 10 ¹¹
T300	1,69 × 10 ⁶	0,41	327	550	$4,54 \times 10^{-3}$	$6,07 \times 10^{2}$	$5,95 \times 10^{12}$

Elde edilen ince filmlerin 200-420 K sıcaklık aralığında taşıyıcı konsantrasyonunun, sıcaklığa bağımlılığı Şekil 4.7'deki gibidir. Grafik üzerinden de görüldüğü gibi taşıyıcı konsantrasyonu aşağıdaki ifadeye uyacak şekilde, artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır:

$$p = p_0 \exp\left(-E_a/kT\right) \tag{4.2}$$

Taşıyıcı konsantrasyonunun artan sıcaklıkla birlikte artması, termal olarak uyarılmış yük taşıyıcıların iletime katkı sağlaması ile açıklanabilmektedir. İdeal durumlarda buradaki gibi üstel artışın sebebi baskın iletim mekanizması olan termoiyonik emisyon teorisidir (Atasoy 2012). Üretilen numunelerin taşıyıcı konsantrasyonu değerlerinin tavlama sıcaklığına bağlı olarak 10¹¹cm⁻³ 'ler mertebesinden, 10¹² cm⁻³ mertebesine yükselmesi; numunelerin sahip oldukları kristal örgünün, artan tavlama sıcaklığıyla bir miktar daha düzenli bir yapıya geçmiş olabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte bu çalışmada, yapı içerisindeki Cu eksikliğinden dolayı, önceki çalışmalarda elde edilen $10^{13} - 10^{15}$ cm⁻³ mertebelerindeki yük taşıyıcı konsantrasyonu değerlerine ulaşılamamıştır (Khudayer 2017, Prabahar ve diğ. 2009, Chernyak ve diğ. 1995).



Şekil 4.7: T0, T100 ve T300 numunelerinin sıcaklığa bağlı taşıyıcı konsantrasyonu değişimi.

Şekil 4.8'de ve Şekil 4.9'da T0 ve T300 numunelerinin sıcaklığa göre mobilite değişimleri verilmiştir. Bu grafiklere bakıldığında çıkış (düşük sıcaklık) ve iniş (yüksek sıcaklık) olarak iki bölge görülmektedir. Çıkış bölgesi safsızlık saçılması ve iniş bölgesi de fonon saçılmasıyla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.8: T0 numunesinin mobilitesinin sıcaklığa bağlı değişimi.



T0, T100 ve T300 ince filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen mobilite değerleri sırasıyla $4,79 \times 10^{1} \text{cm}^{2} \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, $9,05 \times 10^{2} \text{cm}^{2} \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ve $6,07 \times 10^{2} \text{cm}^{2} \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ şeklindedir.

Shahidi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada elde edilen monokristal CuInSe₂ örneklerin mobilite değerleri 25-975 cm²V⁻¹s⁻¹ arasında değişmektedir

(Shahidi ve diğ. 1985). 1985 yılında S. M. Wasim tarafından CuInSe₂ tek kristalinin iletim mekanizmalarının araştırılması amacıyla yürütülen çalışmada bulunan mobilite değerleri ise 63-485 cm²V⁻¹s⁻¹ aralığında değişmektedir (Wasim 1986). 2016 yılında F. Werner ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada farklı Cu/In oranlarında üretilen CuInSe₂ ince filmleri için elde edilen mobilite değerleri 75-820 cm²V⁻¹s⁻¹ aralığında değişmektedir (Werner ve diğ. 2016).

4.2.3 Optik Karakterizasyon

4.2.3.1 Optik Soğurma Ölçümleri

Termal buharlaştırma yöntemi ile oda sıcaklığındaki alttaşlar üzerine büyütülen ve ardından 100 ve 300 °C sıcaklıkları altında tavlama işlemine tabi tutulan %1 Ge katkılı CuInSe₂ ince filmlerin optik soğurma ölçümleri, oda sıcaklığında ve 190-1100 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümler neticesinde tavlama işleminin filmlerin yasak enerji aralıkları üzerine etkileri araştırılmıştır. En genel şekilde ifade etmek gerekirse α soğurma katsayısı ve (hv) foton enerjisi arasındaki ilişki; v fotonun sahip olduğu frekans değeri, A geçiş olasılığına bağlı bir sabit, E_g yasak enerji aralığı ve n direkt geçişler için 1/2; indirekt geçişler içinse 2 değerini almakta olan bir katsayı olmak üzere,

$$h\nu = A(h\nu - E_g)^n \tag{4.3}$$

ile verilebilir. $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiği lineer doğası gereği direkt geçişlerin varlığını gösterecek ve grafiğin lineer olduğu bölge yasak enerji aralığının hesaplanmasına olanak verecektir. Şekil 4.10'da optik soğurma spektrumları verilerek yasak enerji aralıkları hesaplanan T0, T100 ve T300 ince filmleri sırası ile 2,24 eV, 2,21 eV ve 2,15 eV değerlerini almaktadır. Şekilden de görüleceği üzere CuInSe₂ ince filmlerinin yasak enerji aralıkları tavlama etkisi ile küçük miktarlarda düşüş göstermektedirler. Yasak enerji aralığındaki bu düşüş, tavlama sıcaklığının artması ile birlikte filmlerdeki serbest taşıyıcıların sayısının artması ve tanecik yapısının iyileşmesi olarak açıklanabilir. 2014 yılında M. B. Rabeh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada termal buharlaştırma yöntemi ile çeşitli kalınlıklarda (80-436 nm) elde edilen ince filmlerin kalınlıklarının yasak enerji aralığına etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmadan elde edilen bulgulara göre yasak enerji aralığı önce azalmış, ardından film kalınlığının artışıyla 2,35 eV değerine kadar artmıştır (Rabeh ve diğ 2014).

CuInSe₂ ince filmlerinin yasak enerji aralığı üretim yöntemi ve koşullarına bağlı olarak ~0,8 eV (Porras ve diğ. 1992, Sharma ve diğ. 2011) ve ~2,6 eV (Gebicki ve diğ. 1990, Tang ve diğ. 2012) arasında değişim göstermektedir.



Şekil 4.10: T0, T100 ve T300 ince filmlerinin optik soğurma spektrumu.

4.3 Doktor Blade Kaplama Tekniği ile Üretilen Filmlerin Analizi

4.3.1 Yapısal Karakterizasyon

4.3.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Doktor blade kaplama tekniği ile oda sıcaklığındaki alttaşlar üzerine biriktirilen ve ardından farklı sıcaklıklar altında tavlama işlemine tabi tutulan %1 Ge katkılı CuInSe₂ ince filmlerinin yüzey morfolojisi analizleri, filmlerin mikro yapısını incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen D0, D200 ve D400 numunelerinin yüzey morfolojileri Şekil 4.11'de verilmiştir.

Tavlama işlemi uygulanmamış, 200 °C'de tavlanmış ve 400 °C'de tavlanmış filmlerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, numunelerin tümünde yüzeyin pürüzlü, girintili çıkıntılı bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Tavlama etkisi ile bu pürüzlülüğün bir miktar düzeldiği fakat yine de tane boyutlarını inceleyebilecek bir tanecik yapısının olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.11: Doktor blade kaplama tekniği ile üretilen filmlerin SEM görüntüleri (a) D0, (b) D200 ve (c) D400

2012 yılında Atasoy tarafından yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelemek için iki-aşamalı büyütme tekniği kullanılarak Mo kaplı cam alttaşlar üzerine büyütülen CuInSe₂ ince filmlerinin yüzey fotoğrafından yüzeyin homojen olmadığı görülmüş ve tane sınırlarının belirsiz olması sonucu tane büyüklükleri hakkında bilgi edinilememiştir. Ayrıca, CIS ince filmin Mo altlık üzerinde pürüzlü olarak büyümesi sonucu yüzeyin tamamında çıkıntılı bölgeler oluştuğu rapor edilmiştir (Atasoy 2012).

Numune	Cu (%)	In (%)	Se (%)	Ge (%)
Hedef Film	%25	%25	%50	%1
D0	%27,63	%22,89	%49,04	%0,44
D200	%25,03	%25,84	%48,20	%0,94
D400	%24,04	%24,44	%50,33	%1,18

Tablo 4.4: D0, D200 ve D400 ince filmlerinin elementel kompozisyonu (at.%).

Tablo 4.4'ten görüldüğü gibi, tavlanmamış filmin bakırca zengin olup, tavlandıkça tam istenen stokiyometrinin elde edildiği gözlenmiştir. Cihazın hata sınırları içinde değerlendirildiğinde, üç filmin kompozisyonu da CuInSe₂ yapısının bu yöntemle oluşturulabildiğini göstermektedir.

4.3.1.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Doktor blade kaplama tekniği ile oda sıcaklığındaki alttaşlar üzerine biriktirilerek üretilen ve ardından farklı tavlama sıcaklıklarında tavlanan filmlerin Xışını kırınım desenleri Şekil 4.12'de verilmiştir. D0, D200 ve D400 numuneleri için oluşan pikler ve bu piklere ait düzlemler; $2\theta = 17,25^{\circ}$ 'de (101) düzlemi, $2\theta =$ 26,66°'da (112) düzlemi, $2\theta = 35,80°$ 'de (211) düzlemi, $2\theta = 44,38°$ 'de (204) düzlemi, $2\theta = 46,98^{\circ}$ 'de (301) düzlemi, $2\theta = 52,48^{\circ}$ 'de (312) düzlemi, $2\theta =$ 64,58°'de (400) düzlemi, $2\theta = 71,08°$ 'de (316) düzlemi, $2\theta = 81,56°$ 'da (424) düzlemi ve son olarak $2\theta = 87,60^{\circ}$ 'de (512) düzlemleri şeklinde görülmüştür. Piklerin şiddeti beklenildiği gibi tavlama sıcaklığı ile artış göstermemiş, aksine azalmış, hatta bazı zayıf pikler yok olmuştur. Bu durum tavlanmamış numunenin daha kristal bir yapıya sahip olup, tavlandıkça daha amorf hale dönüştüğünü göstermekten ziyade, üretim yöntemi nedeniyle fiziksel olarak kırılgan ve zayıf tutunan film tabakasının tavlanmayla zarar gördüğü ve kısmen parçalandığı şeklinde değerlendirilmiştir. Zira baskın piklerin açıları hiç değişmemiş sadece şiddetlerinde bir miktar düşüş gözlenmiştir. $2\theta = 26,66^{\circ}$ 'de gözlenen pikin D0, D200 ve D400 numuneleri için en baskın pik olduğu açıkça görülmektedir. Bu pike ait yönelimlerin, literatür incelenmesi sunucunda, CuInSe₂ bileşiğine ait olup (112) düzlemine karşılık geldiği saptanmıştır. Şekil 4.12'den görüleceği üzere; D0 numunesinde diğer numunelerden farklı olarak, $2\theta = 24,08^{\circ}$ 'da (PG) ve $2\theta = 39,93^{\circ}$ 'da (PG) olmak üzere iki yerde propilen glikole ait pik gözlenmiştir. Bu piklerin yalnızca D0 numunesinde var olmasının sebebinin propilen glikolün tavlama etkisi ile tamamen buharlaşarak D200 ve D400 numunelerinde yer almaması olduğu düşünülmektedir.

2012 yılında Atasoy tarafından yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmek adına iki-aşamalı büyütme tekniği kullanılarak Mo kaplı cam alttaşlar üzerine büyütülen CuInSe₂ ince filmlerinin X-ışını kırınım deseninden, filmlerin kalkopirit yapıda olduğu ve (112) doğrultusunda tercihli yönelime sahip olduğu

görülmüş, örgü parametreleri a ve c, sırasıyla 0,577 nm ve 1,161 nm olarak bulunmuştur. CIS filmine ait diğer karakteristik pikleri (220)/(204) ve (116)/(312) doğrultularında tespit edilmiştir. Bu karakteristik pikler literatürde en fazla yer bulan piklerdir (Çelik ve diğ. 2009, Martinez ve Guille'n 2001). Bunlara ek olarak (101) ve (400) doğrultularında çok zayıf pikler de literatürde gözlenmiştir (Atasoy 2012).



Şekil 4.12: D0, D200 ve D400 numuneleri için X-ışını kırınım desenleri.

4.3.2 Elektriksel Karakterizasyon

4.3.2.1 Elektriksel İletkenlik ve Hall Etkisi Ölçümleri

Doktor blade kaplama tekniği ile soğuk alttaş üzerine biriktirilen CuInSe₂ ince filmlerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri 300-415 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş ve bu aralıkta bulunan aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Şekil 4.13'te D0, D200 ve D400 numunelerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliklerinin değişimi verilmiş olup, elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa üstel olarak bağlı olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.13'ten görüldüğü gibi CuInSe₂ ince filmlerinin elektriksel iletkenlikleri sıcaklık artışıyla birlikte artmakta ve yarıiletken davranışı sergilemektedir.



Şekil 4.13: D0, D200 ve D400 numunelerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi.

D0, D200 ve D400 numunelerinin oda sıcaklığında yapılan Hall ölçümleri sonucunda elde edilen özdirenç değerleri sırası ile $1,25 \times 10^6 \Omega$. cm , $2,33 \times 10^5 \Omega$. cm ve $8,64 \times 10^4 \Omega$. cm 'dir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak filmlerin özdirençlerinde belirgin bir düşüş gözlenmiştir. 2005 yılında M. Benabdeslem ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki karakterizasyon CuInSe₂ polikristal numunelerin p-tipi iletkenliğe ve $2,4 \times 10^6 \Omega$. cm özdirenç değerine sahip olduğunu göstermiştir (Benabdeslem ve diğ. 2005).

Tüm numunelerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağımlılığı denklem (4.1)'deki iletkenlik bağıntısı aracılığı ile analiz edilmiştir. Elde edilen numuneler için çizilen her bir $\ln(\sigma)$ -(1000/T) grafiği üç farklı lineer bölgeye sahiptir ve bu üç farklı lineer bölgede üç farklı aktivasyon enerjisi mevcuttur.

Farklı sıcaklık bölgelerinde etkili olan iletim mekanizmalarının araştırılması için D0 numunesinin 100-420 K sıcaklıkları arasında sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi incelenmiştir. Aktivasyon enerjisi, Şekil 4.13'teki grafiğin analiz edilmesiyle hesaplanmıştır. D0 numunesinin üç farklı aktivasyon enerjisi vardır ve 351-420 K, 220-340 K ve 100-210 K sıcaklık bölgelerinde sırasıyla yaklaşık olarak 131 meV, 95 meV ve 22 meV değerlerindedir. 100-420 K aralığındaki tüm sıcaklık bölgeleri için elde edilen aktivasyon enerjileri kT değerinden büyüktür ve bu durum D0 numunesinin bu bölgelerde sahip olduğu baskın iletim mekanizmasının termal aktivasyon olduğuna işaret etmektedir.

D200 numunesinin aktivasyon enerjisi ise $\ln(\sigma)$ -(1000/T) grafiğinin 300-415 K sıcaklıkları arasında analiz edilmesiyle hesaplanmıştır (bkz. Şekil 4.13). D200 numunesinin 381-411 K, 329-377 K ve 300-324 K sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerjileri sırası ile 394 meV, 113 meV ve 14 meV şeklinde bulunmuştur. Düşük sıcaklık bölgesi (300-324 K) için hesaplanan aktivasyon enerjisi, kT değerinden küçük olduğu için D200 numunesinin düşük sıcaklık bölgesinde iletim mekanizması tünelleme veya değişken erişimli sıçrama iletim mekanizması iken yüksek sıcaklık bölgeleri (329-415 K) için hesaplanan aktivasyon enerjisi, kT değerinden büyük olduğu için; D200 numunesinin yüksek sıcaklık bölgelerinde baskın iletim mekanizması termal aktivasyon (ısıl uyarılma) ile gerçekleştiği kanaatine varılmıştır.

D0 ve D200 numunelerine benzer şekilde D400 numunesinin aktivasyon enerjisi de $\ln(\sigma)$ -(1000/T) grafiğinin 300-415 K sıcaklıkları arasındaki bölgede analiz edilmesiyle bulunmuştur (bkz. Şekil 4.13). Üç farklı aktivasyon enerjisine sahip D400 numunesinin 396-415 K, 325-391 K ve 302-320 K sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerjileri sırası ile 405 meV, 130 meV ve 26 meV şeklinde bulunmuştur. Buradaki 302-320 K sıcaklıkları arasında bulunan düşük sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjisi kT değerinden küçük, 325-415 K arasında bulunan yüksek sıcaklık bölgesinde ise aktivasyon enerjileri kT değerinden büyüktür. Yani düşük sıcaklık bölgesinde iletim; tünelleme veya değişken erişimli sıçrama iletim mekanizması ile gerçekleştirilirken, yüksek sıcaklık bölgelerinde termal aktivasyon aracılığı ile gerçekleşmektedir.

Elde edilen D0, D200 ve D400 numunelerinin sahip oldukları iletkenlik tipleri, taşıyıcı konsantrasyonları ve mobilite değerleri; oda sıcaklığında, sıcaklığa bağlı Hall etkisi ölçümleri gerçekleştirilerek tespit edilmiştir. Hall voltajı tüm numuneler için pozitif değer almıştır. Yani numuneler p-tipi iletkenliğe sahiptir ve sağlama amacıyla uygulanan hot probe tekniği ile de aynı sonuca ulaşılmıştır. D0, D200 ve D400 numunelerinin oda sıcaklığında sahip olduğu bazı elektriksel parametreler Tablo 4.5'te görülmektedir.

Numune	ρ _{295K} (Ω.cm)	E _{a1} (meV)	E _{a2} (meV)	E _{a3} (meV)	V _{H295K} (V)	$\mu_{\rm H295K} \\ (cm^2V^{-1}s^{-1})$	р _{295К} (ст ⁻³)
D0	$1,25 \times 10^{6}$	22	95	131	$5,72 \times 10^{-3}$	5,19 × 10 ¹	8,48 × 10 ⁹
D200	$2,33 \times 10^{5}$	14	113	394	2,43 × 10 ⁻¹	$2,61 \times 10^{3}$	1,65 × 10 ¹⁰
D400	8,64 × 10 ⁴	26	130	405	1,68 × 10 ⁻¹	3,61 × 10 ³	4,37 × 10 ¹¹

Tablo 4.5: D0, D200 ve D400 numunelerinin oda sıcaklığında sahip olduğu bazı elektrikselparametreler.

4.3.3 Optik Karakterizasyon

4.3.3.1 Optik Soğurma Ölçümleri

Doktor blade kaplama tekniği ile oda sıcaklığındaki alttaşlar üzerine biriktirilen ve ardından 200 ve 400 °C sıcaklıklar altında tavlanan %1 Ge katkılı CuInSe₂ ince filmlerin optik soğurma ölçümleri, 190-1100 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Tavlama işleminin, filmlerin yasak enerji aralıkları üzerine etkileri araştırılırken; α soğurma katsayısı ve (hv) foton enerjisi arasındaki ilişki, denklem (4.3) ile ele alınmaktadır. Şekil 4.14'te optik soğurma spektrumları verilerek, $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiğinden yasak enerji aralıkları hesaplanan D0, D200 ve D400 ince filmleri sırası ile 1,02 eV, 0,98 eV ve 0,95 eV değerlerini almaktadır. Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmler gibi doktor blade kaplama tekniği ile üretilen filmlerin de yasak enerji aralığı tavlama işlemi etkisi sebebiyle azalma eğilimi göstermektedir. Yasak enerji aralığındaki bu azalma eğiliminin filmlerin iyileşmesinden kaynaklanabileceği kristal yapısının düşünülmektedir.



Şekil 4.14: D0, D200 ve D400 ince filmlerinin optik soğurma spektrumu.

2006 yılında A. Çelik tarafından kalınlık tayini için yapılan çalışmada termal buharlaştırma yöntemi ile elde edilen $CuInSe_2 - Cu - In$ yapısı selenleştirilerek, $CuInSe_2$ ince filmleri elde edilmiştir. Yapılan soğurma deneylerinden filmin yasak enerji aralığı 1,02 eV olarak bulunmuştur (Çelik 2006). 2008 yılında Djellal ve arkadaşları tarafından $CuInSe_2$ külçe materyalinin fiziksel ve fotoelektrokimyasal özelliklerinin araştırılması için yapılan çalışmada yasak enerji aralığının değeri 0,94 eV olarak bulunmuştur (Djellal ve diğ. 2008). 2006 yılında Bechiri ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada SEL tekniği ile 250 °C'lik alttaşlar üzerine biriktirilen, yapısal olarak düşük kaliteli ve In yönünden zengin $CuInSe_2$ filmlerinin yasak enerji aralığı 0,98 eV olarak bulunmuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada termal buharlaştırma yöntemi ve doktor blade kaplama tekniği ile üretilen I-III-VI yarıiletken grubuna ait Ge katkılı CuInSe₂ ince filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde tavlama işleminin etkisi araştırılmıştır. Filmlerin yapısal özellikleri, XRD ve SEM ölçümleri ile incelenmiştir. Filmlerin elektriksel parametreleri, sıcaklığa bağlı iletkenlik ve Hall etkisi ölçümleri ile belirlenirken, optik özellikleri optik soğurma ölçümleri ile araştırılmıştır.

Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmler 100 °C ve 300 °C'de; doktor blade kaplama tekniği ile üretilen filmler ise 200 °C ve 400 °C'de, azot gazı ortamında 30 dakika tavlanmışlardır.

İnce film üretiminde kaynak malzeme olarak kullanılan %1 Ge katkılı CuInSe₂ bileşiğinin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, toz malzemenin tetragonal yapıda oluştuğu ve büyümenin baskın pik olan (112) doğrultusunda yöneldiği gözlemlenmiştir. Toz bileşiğin kompozisyon analizi EDS üniteli taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Kaynak bileşikteki Cu, In, Se ve Ge elementlerinin yüzdece atomik ağırlık oranları sırası ile %26,79, %25,59, %46,52 ve %1,10 olarak bulunmuştur.

Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin yüzey morfolojisi analizleri SEM ile yapılmış olup, elde edilen görüntülerden tavlama sıcaklığının düşük oranlarda artması ile birlikte üretilen filmlerin kristal yapısında fark edilir bir değişim gözlenmemiştir. Filmlerin XRD analizleri sonucunda, tüm numunelerin amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümlerinden termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin klasik yarıiletken davranışı sergilediği ve iletkenliğin sıcaklığa üstel olarak bağlı olduğu gözlenmiştir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak filmlerin özdirençlerinin oda sıcaklığındaki değişim aralığı, $5,24 \times 10^5 1,69 \times 10^6 \Omega$. cm şeklindedir. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri, düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde iki farklı tuzak seviyesinin varlığını göstermiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde 100 °C ve 300 °C'de tavlanan filmler için hesaplanan aktivasyon enerjileri sırası ile 23 meV ve 0,41 meV bulunmuştur. Yüksek sıcaklık bölgesinde bulunan aktivasyon enerjileri ise 341 meV ve 550 meV şeklindedir.

Sıcaklığa bağlı Hall etkisi ölçümleri ile termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin p-tipi iletkenliğe sahip oldukları saptanmıştır. Filmlerin oda sıcaklığında ölçülen taşıyıcı konsantrasyonları, tavlama sıcaklığına bağlı olarak $2,75 \times 10^{11} - 5,95 \times 10^{12}$ cm⁻³ aralığında değişim göstermiştir. Oda sıcaklığında ölçülen mobilite değerleri ise; tavlanmamış, 100 °C ve 300 °C'de tavlanmış filmler için $4,79 \times 10^{1}$ cm²V⁻¹s⁻¹, $9,05 \times 10^{2}$ cm²V⁻¹s⁻¹ ve $6,07 \times 10^{2}$ cm²V⁻¹s⁻¹ olarak bulunmuştur.

Oda sıcaklığında yapılan optik soğurma ölçümlerinden filmlerin doğrudan bant geçişine sahip olduğu ve tavlamaya bağlı olarak yasak enerji aralıklarının 2,24 eV, 2,21 eV ve 2,15 eV şeklinde azaldığı gözlenmiştir.

Doktor blade kaplama tekniği ile üretilen ince filmlerin yüzey morfolojisi analizleri SEM tekniği ile incelenmiştir. Tüm numunelerin film yüzeylerinin pürüzlü olduğu ve tavlama etkisi ile çok az düzeldiği gözlenmiştir. Üretilen filmlerin XRD analizleri sonucunda tavlama sıcaklığının artması ile birlikte gözlenen piklerin aynı açılarda kaldığı fakat şiddetlerinin filmlerin fiziksel kalitesinin bozulmasından dolayı azaldığı tespit edilmiştir. Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerde olduğu gibi doktor blade kaplama tekniği ile üretilen tüm filmler için de tercih edilen kristalleşme yöneliminin (112) doğrultusu olduğu saptanmıştır.

Doktor blade kaplama tekniği ile üretilen ince filmlerin sıcaklığa bağlı elektriksel ölçümlerinden, tavlama sıcaklığına bağlı olarak numunelerin oda sıcaklığındaki özdirenç değişim aralığı, $8,64 \times 10^4 - 1,25 \times 10^6 \Omega$ cm şeklinde bulunmuştur. Düşük sıcaklık bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjileri tavlanmamış film, 200 °C ve 400 °C'de tavlanan filmler için sırası ile 22 meV, 14 meV ve 26 meV olarak hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise iletkenlik sıcaklık ile hızlı bir artış göstermiş olup aktivasyon enerjileri tavlanmamış film, 200 °C ve 400 °C'de tavlanan filmler için sırası ile 131 meV, 394 meV ve 405 meV şeklindedir.

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen Hall etkisi ölçümleri sonucunda doktor blade kaplama tekniği ile üretilen filmlerin p-tipi iletkenliğe sahip olduğu ve üretilen filmlerin taşıyıcı konsantrasyonunun $8,48 \times 10^9 - 4,37 \times 10^{11}$ cm⁻³ aralığında değiştiği gözlenmiştir. Oda sıcaklığında ölçülen mobilite değerleri ise; tavlanmamış, 200 °C ve 400 °C'de tavlanmış filmler için $5,19\times 10^1 cm^2 V^{-1} s^{-1}$, $2,61\times 10^3 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ ve $3,61\times 10^3 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen optik soğurma ölçümlerinden, filmlerin doğrudan bant geçişine sahip olduğu, tavlamaya bağlı olarak yasak enerji aralıklarının 1,02 eV, 0,98 eV ve 0,95 eV şeklinde azaldığı tespit edilmiştir. Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmler gibi doktor blade kaplama tekniği ile üretilen filmlerin yasak enerji aralığı da tavlama etkisi ile birlikte düşüş göstermiştir.

6. KAYNAKLAR

Aegerter, M. A. ve Mennig, M. (Eds.), *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Boston: Springer, (2004).

Ahn, S., Kim, K., Cho, A., Gwak, J., Yun, J. H., Shin, K., Ahn, S. ve Yoon, K., "CuInSe₂ (CIS) Thin Films Prepared from Amorphous Cu–In–Se Nanoparticle Precursors for Solar Cell Application", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 1530–1536, (2012).

Akgöz, S., "Fiziksel Kaplama Teknikleriyle Üretilen $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2015).

Akl, A. A. S., Ashour, A., Ramadan, A. A. ve El-Hady, K. A., "Structural Study of Flash Evaporated CuInSe₂ Thin Films", *Vacuum*, 61, 75-84, (2001).

Akl, A. A. ve Afify, H. H., "Growth, microstructure, optical and electrical properties of sprayed CuInSe₂ polycrystalline films", *Mater. Res. Bull.*, 43, 1539-1548, (2008).

Atasoy, Y., "İki Aşamalı Büyütme Tekniği ile Hazırlanan CuInSe₂ Filmlerinin Yapısal, Optik ve Schotthy Diyot Özellikleri", Yüksek Lisans, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, (2012).

Benabdeslem, M., Benslim, N., Bechiri, L., Mahdjoubi, Hannech, E. B., Nouet, G., "Diffusion of Zn in CuInSe₂ bulk crystals", *J CRYST GROWTH*, 274, 144–148, (2005).

Bouraiou A., Aida, M. S., Mosbah, A. ve Attaf, N., "Annealing time effect on the properties of CuInSe₂ grown by electrodeposition using two electrodes system", *Brazilian J. Phys.*, 39 (3), 543-546, (2009).

Brachmann, E., Seifert, M., Oswald, S., Menzel, S. B. ve Gemming, T., "Article Evaluation of Surface Cleaning Procedures for CTGS Substrates for SAW Technology with XPS", *MDPI*, 10 (12), 1-10, (2017).

Bulut, B., "Ge Alttaş Üzerine Büyütülen GaAs Yapılarının Hall Ölçüm Sistemi İle Elektriksel Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas, (2015).

Chernyak, L., Gartsman, K., Cahen, D. ve Stafsudd, O. M., "Electronic Effects Of Ion Mobility In Semiconductors: Semionic Behaviour Of CuInSe₂", *J Phys. Chem. Solids*, 56(9), 1165-1191, (1995).

Coşkun, C. "Hall Olayı ve Rezistivite Ölçümleri İçin Enstrumantasyon", Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, (1996).

Çelik, A., "EDXRF Tekniğini Kullanarak CuInSe₂ İnce Filminin Kalınlık Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, (2006).

Çelik, A., Çevik, U., Bacaksız, E. ve Çelik, N., 2009. Nickel Diffusion in Polycrystalline CuInSe₂ Thin Films with a <112> Fiber Texture, Thin Solid Films, 517, 9, 2851-2854.

Djellal, L., Bouguelia, A. ve Trari, M., "Physical and photoelectrochemical properties of p – CuInSe₂ bulk materia", *Mater. Chem. Phys.*, 109, 99-104, (2008).

Erkan, M. E., "CuInSe₂: Electronic Activities of Grain Boundaries and Solar Cell Fabrication Studies", Doktora Tezi, *Faculty of the Graduate School of The University of Texas*, Arlington, 4, (2012).

Fan, P., Liang, G., Cai, X. Zheng, Z. ve Zhang, D., "The influence of annealing temperature on the structural, electrical and optical properties of ion beam sputtered CuInSe₂thin films", *Thin Solid Films*, 519, 5348-5352, (2011).

Firoz Hasan, S. M., Subhan, M. A. ve Mannan, Kh. M., "The optical and electrical properties of copper indium di-selenide thin films", *Opt. Mater.*, 14, 329-336, (2000).

Fox, M., Optical Properties of Solids, Oxford University Press, (2001).

Fulay, P. ve Lee, J.,*Electronic, Magnetic, and Optical Materials*, CRC Press, (2016).

Game, O. S., "TiO₂ and Zn₂SnO₄ (ZTO) based Perovskite solid state solar cell fabrication and measurements", Doktora Tezi, *Savitribai Phule Pune University*, Pune, (2014).

Gebicki, W., Igalson, M., Zajac, W. ve Trykozko, R., "Growth and characterisation of $CuAl_xIn_{1-x}Se_2$ mixed crystals", J. Phys. D: Appl. Phys, 23, 964-965, (1990).

Gordillo, G., Calderón, C., Bolaños, W. ve Romero, E., "Optical and structural characterization of $CuInSe_2(CIS)$ thin films grown by means of process in two stages", *SMCSYV*, 16 (2), 12-15, (2003).

Gölcür D., "CdInTe İnce Filmlerinin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2012).

Hermann, A. M., Gonzalez, C., Ramakrishnan, P. A., Balzar, D., Popa, N.,
Rice, P., Marshall, C. H., Hilfiker, J. N., Tiwald, T., Sebastian, P. J., Calixto,
M. E. ve Bhattacharya, R. N., "Fundamental studies on large area
Cu(In, Ga)Se₂ films for high efficiency solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 70, 345-361, (2001).

Hernandez, E., Albornoz, J. G., Gonzalez, J., Wasim, S. M., Sanchez, J. C. ve Perez, F. S., "Optical Absorption and Photoconductivity in Oxygen and Gold Doped CuInSe₂", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 92-93, (1993).

Herrero, J. ve Guillen, C., "Study of the optical transitions in electrodeposited CuInSe₂thin films", *J. Appl. Phys.*, 69 (429), 429-432, (1991).

Jones, P. A., Jackson, A. D., Lickiss, P. D., Pilkington, R. D. ve Tomlinson, R. D., "The plasma enhanced chemical vapour deposition of CuInSe₂", *Thin Solid Films*, 238, 4-7, (1994).

Joseph, C. M. ve Menon, C. S., "Room temperature preparation method of polycrystalline CuInSe₂ thin films", *J. Appl. Phys*, 15 (2), 431-432, (1997).

Kaleli, İ., Yavru, C. A., Koç, M., Akyürekli, S. ve Bayram, A. B., "Termal Buharlaştırma Yöntemiyle Hazırlanan Ga Katkılı CuInSe₂ İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi", *SDÜFEFFD*, 12 (2), 19-32, (2017).

Karabulut, O., "Structural, Electrical and Optical Characterization of N-an Si Implanted GaSe Single Crystal Grow by Brigman Method", Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2003).

Kaupmees, L., Altosaar, M., Volubujeva, O. ve Mellikov, E., "Study of composition reproducibility of electrochemically co-deposited CuInSe₂ films onto ITO", *Thin Solid Films*, 515, 5891-5894, (2007).

Kavcar, N., "Study of The Sub-bandgap Absorption and The Optical Transitions In CuInSe₂ Polycrystalline Thin Films" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 52, 183-195, (1998).

Kavcar, N., Carter, M. J. ve Hill, R., "Characterization of CuInSe₂thin films produced by thermal annealing of stacked elemental layers", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 27, 13-23, (1992).

Kazmerski L. L., "Status and Assessment of Photovoltaic Technologies", *Int. Mater. Rev.*, 34 (1), 185-210, (1989).

Khudayer, I. H., "Study of Physical and Optoelectronic Properties of CuInSe₂/Si Heterojunction Solar Cells", *International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability*, 119, Beirut Lebanon, 507-517, (2017).

Kittel, C., Katıhal Fiziğine Giriş, (Çvr. B. Karaoğlu), Güven Yayınları: İstanbul, (1996).

Kontos, A. I., Kontos, A. G., Tsoukleris, D. S., Bernardc, M., Spyrellis, N. ve Falaras, P., "Nanostructured TiO2 films for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol–gel techniques", *J Mater.*, 196, 243–248, (2008).

Kumar, A., Dawar, A. L., Shishodia, P. K., Chauhan, G. ve Mathur, P. C., "Growth and characterization of CuInSe₂ thin films", *J. Mater. Sci.*, 28, 35-39, (1993).

Kuzucu, V., Katıhal Fiziği Ders Notları, Denizli, (2009).

Leppävuori, S., Hill, A. E., Levoska, J., Ahmed, E., Pilkington, R. D. ve Tomlinson, R. D.," Copper indium diselenide single-crystal and thin-film infrared sensors", *Sens. Actuat. A Phys*, 47 (1-3), 395-398, (1995).

Liu, K., Xu, Y., Sun, Q., Li, H. ve Wu, H., "Characterization of structure and physical properties of CuInSe₂ films prepared from chlorides under different conditions", *Results Phys.*, 12, 766–770, (2019).

Martinez, M. A. ve Guille´n, C., 2001. Proceedings of the International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies, September, Madrid, 1821, 1965.

Mattox, D. M., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, William Andrew, (1998).

Mickelsen, R. A. ve Chen, W. S., "Development of a 9.4% efficient thin-film CuInSe₂/CdS solar cell", *15th Photovoltaic Specialists Conference*, New York, 800-804, (1981).

Mitchell, K. W. ve Liu, H. I., "Device Analysis of CuInSe₂Solar Cells", 20th *Photovoltaic Specialists Conference*, Las Vegas, 1461-1468, (1988).

Mitchell, K. W., Eberspacher, C., Ermer, J. H., Pauls, K. L. ve Pier, D. N., "CuInSe₂ Cells and Modules", *IEEE T ELECTRON DEV*, 37 (2), 410-417, (1990).

Moharram, A. H., Hafiz M. M. ve Salem, A., "Electrical Properties and Structural Changes", *Appl. Surf. Sci.*, 172, 61-67, (2001).

Müller, J., Nowoczin, J. ve Schmitt, H., "Composition, structure and optical properties of sputtered thin films of CuInSe₂",*Thin Solid Films*, 496, 364-370, (2006).

Neamen, D., *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles*, McGraw-Hill, (2003).

Nikitenkov, N., *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, Rijeka: InTech, (2017)

Niranjan, R., Banotra, A. ve Padha, N., "Development of CuInSe₂ thin flms by SELD method for photovoltaic absorber layer application", *J. Mater.*, (in press), (2020).

Noufi, R., Axton, R., Herrington, C., ve Deb, S. K., "Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe₂",*Appl. Phys. Lett.*, 45 (6), 668-670, (1984).

Özkan, M., "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, (2010).

Pamukkale Üniversitesi İLTAM, "FESEM Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu [online]", http://iltam.pau.edu.tr/cihazlar/fesem.html, (2019).

Pamukkale Üniversitesi İLTAM, "XRD X-Işını Difraktometresi [online]", <u>http://iltam.pau.edu.tr/cihazlar/xrd.html</u>, (2019).

Pankove, J. I., *Optical Process in Semiconductors*, New Jersey: Princeton Press, (1971)

Piekoszewski, J., Loferski, J. J., Beaulieu, R., Beall, J., Roessler, B. ve Shewchun, J., "RF-SPUTTERED CuInSe₂ THIN FILMS", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2, 363-372, (1980). Pişkin, F., "Deposition and Testing of Thin Film Hydrogen Seperation Membranes", Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2013).

Porras, G. S. ve Wasim, S. M., "Electrical and Optical Properties of Fe-Doped CuInSe₂", *phys. stat. sol.*, 133, 509, (1992).

Prabahar, S., Balasubramanian, V., Suryanaryanan, N. ve Muthukumarasamy, N., "COMPOSITIONAL AND ELECTRICAL RESISTIVITY STUDIES ON THERMAL EVAPORATION COPPER INDIUM DISELENIDE THIN FILMS", *JOVONIC RES*, 5(6), 207-211, (2009).

Prabukanthan, P., Lakshmi, R., Harichandran, G. ve Tatarchuck, T., "Photovoltaic device performance of pure, manganese (Mn^{2+}) doped and irradiated CuInSe₂ thin films", *New J. Chem.*, 42, 11642-11652, (2018).

Rabeh, M. B., Khedmi, N., Fodha, M. A. ve Kanzari, M., "The Effect of Thickness on Optical Band Gap and N-type Conductivity of $CuInSe_2$ Thin Films Annealed in Air Atmosphere", *Energy Procedia*, 44, 52 – 60, (2014).

Repins, I., Contreras, M. A., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C. L., To, B. ve Noufi, R., "19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Solar Cell with 81.2% Fill Factor[↓]", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 16, 235-239, (2008).

Sarı, H., Yarıiletkenler ve Optik Özellikler, Yüksek Lisans Ders Notları, Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara, (2008).

Scherrer, P., Nach. Ges. Wiss Göttingen, 98, (1918).

Shackelford, J. F., Introduction to Materials Science for Engineers (8th Edition), Pearson, (2014).

Shah, N. M., Panchal, C. J., Kheraj, V. A., Ray, J. R. ve Desai, M. S., "Growth, structural and optical properties of copper indiumdiselenide thin films deposited by thermal evaporation method", *Sol. Energy*, 83, 753-760, (2009).

Shah, N. M., Ray, J. R., Kheraj, V. A., Desai, M. S., Panchal, C. J. ve Rehani, B., "Structural, optical, and electrical properties of flash-evaporated copper indium diselenide thin films", *J. Mater. Sci.*, 44, 316-322, (2009).

Shahidi, A. V., Shih, I. ve Champness, C. H., "Photoconductivity and Extrinsic Doping of p-CuInSe₂", *Sol. Energy Mater*, 12, 383-389, (1985).

Sharma, M. C., Tirpathi, B. ve Vijay, Y. K., "Optical Characterization of CuInSe₂ Thin Films Prepared by Vacuum Thermal Evaporation Method", *Optics: Phenomena, Materials, Devices, and Characterization AIP Conf. Proc.*, 737, 1391, (2011).

Sharma, M. C., Tripathi, B., Kumar, S., Srivastava, S., Vijay, Y. K., "Low cost CuInSe₂ thin films production by stacked elemental layers process for large area fabrication of solar cell application", *Mater. Chem. Phys.*, 131, 600-604, (2012).

Shimura, F. (Ed.), *Semiconductor Silicon Crystal Technology*, San Diego: Academic Press, (1989).

Solar Frontier, "Solar Frontier Achieves World Record Thin-Film Solar Cell Efficiency of 23.35% [online]", (2019), http://www.solar-frontier.com/eng/news/2019/0117_press.html, (2019).

Solorza-Feria, O. ve Rivera-Noriega, R., "Photoelectrochemical response and characterization of $p - CuInSe_2$ electrodeposited with different citrate ion concentrations", *J. Mater. Sci.*, 30, 2616-2619, (1995).

Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S., "İnce film üretim teknikleri", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28 (5), 389-401, (2012).

Streeman, B. G., *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall Int: New Jersey, (1980).

Sze, S. M. ve Ng, K. K., *Physicss of Semiconductor Devices*, New Jersey: Wiley-Interscience, (2006).

Sze, S. M., "Physics of Semiconductor Devices", New York: John Wiley & Sons, (1981).

Sze, S. M., *Physics of Semiconductor Devices*, New York: Wiley-Interscience, (1969).

Sze, S. M., *Semiconductor Devices Physics and Technology*, John Willey and Sons, (2002).

Takanoğlu Bulut, D., "Cu₂ZnSnSe₄İnce Filmlerinin Büyütülmesi, Schottky Diyot ve n-CdS/p-Cu₂ZnSnSe₄ Aygıtlarının Üretimi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2017). Takanoğlu, D., "Katkısız ve Katkılı CdSe İnce Filmlerinin Optik ve Elektrik Özelliklerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2011).

Tanaka, T., Yamaguchi, T., Oshima, T., Itoh, H., Wakahara, A. ve Yoshida, A., "Effect of Cl ion implantation on electrical properties of CuInSe₂thin films", *Sol Energ. Mat. Sol C*, 75, 109-113, (2003).

Tang, F., Zhu, Z., Xue, H., Lu, W. ve Feng, Y., "Optical properties of Aldoped CuInSe₂ from the first principle calculation", *Physica B.*, 407, 4814-4818, (2012).

Ugarte, R., Schrebler, R., Córdova, R., Dalchiele, E. A. ve Gómez, H., "Electrodeposition of CuInSe₂Thin Films In Glycine Acid Medium", *Thin Solid Films*, 340, 117-124, (1999).

Uluslararası Enerji Ajansı, "World Energy Outlook 2018 [online]", (2018), https://www.iea.org/weo2018/, (2018).

Uslu, İ., Yüzey İşlemleri[online], https://www.academia.edu/3112381/Y%C3%BCzey_%C4%B0%C5%9Fleml eri, (2008).

Uzun, Ş., "Sol-gel Yöntemiyle Büyütülen İndiyum Katkılı Çinko Oksit Filmlerin Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2012).

Vassilev, G. P., Docheva, P., Nancheva, N., Arnaudov, B. ve Dermendijiev, I., "Technology and properties of magnetron sputtered CuInSe₂ layers", *Mater. Chem. Phys.*, 82, 905-910, (2003).

Wasim, S. M., "Transport Properties Of CuInSe₂", *Solar Cells*, 16, 289-316, (1986).

Werner, F., Colombara, D., Melchiorre, M., Valle, N., El Adib, B., Spindler,
C. ve Siebentritt, S., "Doping mechanism in pure CuInSe₂", *J. Appl. Phys.*, 119, (2016).

Wolf, H.F., Semiconductors, California: John Willey and Sons, (1971).

Yaman, A., "Püskürtme Yöntemiyle SnO₂/CuInSe₂ İnce Film Güneş Pilleri Yapımı", Yüksek Lisans Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri* Enstitüsü, Van, (1996). Yavru, C. A., "Cu(InGa)Se₂ (CIGS) İnce Filmlerin Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, (2018).

Yılmaz, K., "Investigation of InSe Thin Film Based Devices", Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2004).

Yin, B. ve Lou, C., "(112) Surface of CuInSe₂ Thin Films with Doped Cd Atoms", *Adv. Condens. Matter Phys.*, 2015, 1-7, (2015).

Zhang, X., *Hall Effect Measurement: Hall Bar and Van der Pauw Geometry*, University Of Nebraska-Lincoln, Physics&Astronomy, (2016).

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	:	Cansu AYTUĞ
Doğum Yeri ve Tarihi	:	İstanbul, 24.05.1988
Lisans Üniversite	:	Pamukkale Üniversitesi
Elektronik posta	:	cansu.aytug@gmail.com
İletişim Adresi	:	Çamlaraltı Mah. 6065 sok. Denizli