

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

**Ge KATKILI CuInTe₂ YARIİLETKEN İNCE FİLMİNİN
YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇETİN TANRIÖVER

DENİZLİ, ŞUBAT-2021

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



**Ge KATKILI CuInTe₂ YARIİLETKEN İNCE FİLMİNİN YAPISAL,
ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇETİN TANRIÖVER

DENİZLİ, ŞUBAT-2021

KABUL VE ONAY SAYFASI

ÇETİN TANRIÖVER tarafından hazırlanan "**Ge KATKILI CuInTe₂ YARIİLETKEN İNCE FİLMİNİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 04.02.2021 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Fizik Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof.Dr. Orhan KARABULUT

.....

Üye

Prof.Dr. Koray YILMAZ

Pamukkale Üniversitesi

.....

Üye

Prof.Dr. Abdullah KAPLAN

Süleyman Demirel Üniversitesi

.....

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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.

ÇETİN TANRIÖVER

ÖZET

**Ge KATKILI CuInTe₂ YARIİLETKEN İNCE FİLMİNİN YAPISAL,
ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇETİN TANRIÖVER
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ORHAN KARABULUT)
DENİZLİ, ŞUBAT-2021**

Ge(%1) katkılı CuInTe₂ yarıiletken ince filmler tek potadan termal buharlaştırma yöntemi (TBY) ve çözücü propilen glukol (PG) kullanılarak oluşturulan macun aracılığı ile basit kaplama yöntemi *Dr. Blade* yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen ince filmlerin yapısal ve içerik incelemeleri XRD ve EDS üniteli SEM mikroskobu ile yapılmıştır. TBY yöntemi ile elde edilen filmlerin elektriksel özellikleri *Hall* etkisi ölçümleri, *Dr. Blade* yöntemi ile üretilen filmlerin sıcaklığa bağlı iletkenlik ve görünür dalga boyu aralığında optik soğurma ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

TBY yöntemi ile üretilen ince filmler bakır elementinin buhar akısına katılmaması sebebi ile (Ge_{1/3}In_{2/3})Te₃ fazında kalmıştır. Tasarlanan hedef birleşik TBY yöntemi ile ulaşılamamış olsa da (100K-400K) sıcaklık aralığında *Hall* etkisi ölçümleri sonucu ilgili ince filmin yarıiletken özelliği taşıdığı ve sıcaklık değişimine karşı iletkenlik tepkisinin dengeli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen ince filmin sıcaklık özdirenç ölçüm sonuçları $\rho \simeq T^n e^{-aT}$ yapısında fonksiyona, ortalama %1 oranında katsayı (n,a) hata sapması içersinde uyum gösterdiği bulunmuştur.

Dr. Blade yöntemi ile üretilen CuInTe₂ ince filmleri stokiometrik oranda elde edilmiştir. Elde edilen ince filmin UV-görünür dalgaboyu soğurma ölçümleri (190-1100)nm dalgaboyu aralığında gerçekleştirilmiş ve enerji-band aralığı $E_g = 1.115eV$ olarak bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Üçlü Yarıiletkenler, Katkılı CuInTe₂, Yarıiletken, İnce Film, Yapısal Karakterizasyon, Elektriksel Karakterizasyon, Optik Karakterizasyon.

ABSTRACT

**INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRICAL AND
OPTICAL PROPERTIES OF Ge DOPED CuInTe₂ THIN FILM
MSC THESIS
ÇETİN TANRIÖVER
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS
(SUPERVISOR: PROF.DR. ORHAN KARABULUT)
DENİZLİ, FEBRUARY-2021**

Ge doped CuInTe₂ thin films were obtained by thermal deposition method (TDM) and simple coating method *Dr. Blade* using propilen glocol (PG) as a solving agent. Thin films obtained by both methods were characterized using X-ray diffractometer, scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Electrical characterization of thin films obtained by TDM were conducted by means of *Hall* effect, whereas electrical and optical characterization of thin films obtained by *Dr. Blade* method were conducted by means of temprature depended conductivity measurements and optical absorption spectroscopy in the visible light range.

Thin films obtained by TDM, crystalized something like in the intermediate form as (Ge_{1/3}In_{2/3})Te₃ and Cu appered only as a trace element in the thin films after EDS analysis performed. However, even the desired target crystal could not be obtained, the resulted thin films conducted very stable electrical responce to a temprature variation in the range of 100K-400K where *Hall* effect measurements were performed. The resistivity versus temprature measurement datas fit to the function of the form $\rho \simeq T^n e^{-aT}$ with an excellent agreement to the experimental datas.

Thin films obtained by *Dr. Blade* method, crystalized as expected in the form CuInTe₂ and near-stoichiometric. Optical characterization made by UV-Visible spectroscopy in the range of (190-1100)nm wavelength and energy band gap found $E_g = 1.115eV$

KEYWORDS: Ternary Semiconductors, Doped CuInTe₂, Semiconductor Thin Films, Structural Characterization, Electrical Characterization, Optical Characterization

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÖNSÖZ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Yarıiletken İnce Filmler	2
1.2 CuInTe ₂ Yarıiletkenin Yapısı	3
1.3 Önceki Çalışmalar	4
2. TEORİK ARKAPLAN	6
2.1 Kristallerin Yapısal Analizi	6
2.1.1 X-Işını Kırınımı	6
2.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopu	7
2.1.3 Enerji Dağılım Analiz Birimi	7
2.2 Kristallerin Band Yapısı	8
2.2.1 Bloch Teoremi	8
2.2.2 Enerji Durum Fonksiyonu	9
2.3 Yarıiletkenlerin Band Yapısı	10
2.3.1 Saf Yarıiletkenler	10
2.3.2 Katkılı Yarıiletkenler	12
2.4 Yarıiletkenlerin İletim Yapısı	14
2.4.1 Hall Etkisi Ölçümleri	15
2.4.2 Optik Soğurma Ölçümleri	16

3. DENEYSEL YÖNTEM	17
3.1 Polikristalin Üretilmesi	17
Kullanılan Araçlar	17
3.1.1 Malzeme ve Büyütme Tüplerinin Hazırlığı	18
3.2 İnce Filmlerin Üretilmesi	20
3.2.1 İnce Filmlerin Üretimi-Termal Buharlaştırma Yöntemi	20
Kullanılan Araçlar	20
3.2.2 İnce Filmlerin Üretimi-Dr. Blade Yöntemi	21
Kullanılan Araçlar	22
3.3 İnce Filmlerin Elektriksel ve Optik Özellikleri	23
3.3.1 İnce Film Hall Ölçümleri-Termal Buharlaştırma Yöntemi	23
Kullanılan Araçlar	23
3.3.2 İnce Film Elektriksel İletkenlik Ölçümleri-Dr. Blade Yöntemi	25
Kullanılan Araçlar	25
3.3.3 İnce Film Optik Soğurma Ölçümleri-Dr. Blade Yöntemi	25
4. DENEY SONUÇLARI VE ANALİZ	26
4.1 Üretilen Polikristalin Yapısal Özellikleri	26
4.2 Üretilen İnce Film Analizleri	29
4.2.1 İnce Filmlerin Yapısal Analizi-Termal Buharlaştırma Yöntemi	29
4.2.2 İnce Film Hall Ölçümleri-Termal Buharlaştırma Yöntemi	31
4.2.3 İnce Film Yapı Analizi-Dr. Blade Yöntemi	35
4.2.4 İnce Film Elektriksel Özelliği-Dr. Blade Yöntemi	39
4.2.5 İnce Film Optik Soğurma Özelliği-Dr. Blade Yöntemi	40
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	41
6. KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	45

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleşmesi sırasında bana verdiği bilgi, birikim ve desteğın yanında bana karşı gösterdiği sabır için tez hocam Prof. Dr. Orhan Karabulut'a saygılarımı sunarım.

Deney ve çalışmalarımız sırasında sürekli yanımızda bulunan ve çalışmamızın aksamadan yüremesi için verdiği destek için ikinci tez hocam Prof. Dr. Koray Yılmaz'a saygılarımı sunarım.

Tüm deney çalışmalarımızda yanımızda bulunan ve XRD, SEM-EDS analizlerimizin gerçekleşmesini sağlayan Dr. Duygu Takanoğlu Bulut'a saygılarımı sunarım.

Bana her zaman destek olan ve inanan biricik kardeşim Prof. Dr. Semin M. Fenkçi'ye ve anneannem ve anneme sevgilerimi sunarım.

Bu çalışmanın anneannem ve yeğenlerim Asude ve Azra adına olmasını isterim...

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: CuInTe ₂ birim hücre yapısı	3
Şekil 2.1: Hall etkisi simgesel gösterim	16
Şekil 3.1: Polikristalin sentezlenmesi iş akışı	19
Şekil 3.2: Kontak hazır ince film	24
Şekil 4.1: Polikristal CuInTe ₂ XRD analizi	27
Şekil 4.2: Polikristal CuInTe ₂ EDS spektrumu	28
Şekil 4.3: Polikristal CuInTe ₂ SEM görüntüsü 500×	28
Şekil 4.4: Polikristal CuInTe ₂ SEM görüntüsü 1500×	29
Şekil 4.5: İnce Film EDS spektrumu-Termal Buharlaştırma Yöntemi	30
Şekil 4.6: İnce Film SEM görüntüsü 100K× Termal Buharlaştırma Yöntemi	30
Şekil 4.7: İnce Film iletkenliği-Termal Buharlaştırma Yöntemi	31
Şekil 4.8: İnce Film iletkenliği: Düşük sıcaklık bölgesi	32
Şekil 4.9: İnce Film iletkenliği: Yüksek sıcaklık bölgesi	33
Şekil 4.10: İnce Film öz direnç değişimi-Termal Buharlaştırma Yöntemi	34
Şekil 4.11: İnce Film taşıyıcı yoğunluğu-Termal Buharlaştırma Yöntemi	34
Şekil 4.12: İnce Film XRD analizi-Dr. Blade Yöntemi	36
Şekil 4.13: İnce Film EDS spektrumu-Dr. Blade Yöntemi	36
Şekil 4.14: İnce Film SEM görüntüsü 2500×-Dr. Blade Yöntemi	38
Şekil 4.15: İnce Film SEM görüntüsü 5000×-Dr. Blade Yöntemi	38
Şekil 4.16: İnce Film iletkenliği-Dr. Blade Yöntemi	39
Şekil 4.17: İnce Film optik soğurma-Dr. Blade Yöntemi	40

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: Kullanılan Element Miktarı	18
Tablo 4.1: Polikristal CuInTe ₂ EDS analiz sonucu	27
Tablo 4.2: İnce Film EDS analiz sonucu-Termal Buharlaştırma Yöntemi . .	30
Tablo 4.3: Özdirenç- Fonksiyon Katsayıları	33
Tablo 4.4: İnce Film EDS analiz sonucu-Dr. Blade Yöntemi	35
Tablo 4.5: Soğurma- Fonksiyon Katsayıları	40

SEMBOL LİSTESİ

\hbar	:	İndirgenmiş Plank sabiti
C	:	Işık hızı
k	:	Boltzman sabiti
d	:	Kristal düzlemler arası uzaklık
a	:	Kristal birim hücre sabiti
a_0	:	Bohr yarıçapı
E_F	:	Fermi enerji seviyesi
E_g	:	Enerji band aralığı
E_c	:	İletim bandı minimum enerji
E_v	:	Doluluk bandı maximum enerji
E_d	:	Katkı atomu enerji seviyesi
E_a	:	Aktivasyon enerjisi
m^*	:	Etkin kütle
m_0	:	Serbest elektron kütlesi
ϵ	:	Kristal dielektrik sabiti
ϵ_0	:	Vakum dielektrik sabiti
q	:	Elektriksel yük
E	:	Elektrik alan
B	:	Manyetik alan
\mathcal{E}	:	Düşük frekanslı elektrik alan
v_d	:	Yük sürüklenme hızı
τ_s	:	Ortalama zaman
e	:	Birim yük
J	:	Yük akısı
μ	:	Yük mobilitesi
σ	:	İletkenlik
ρ	:	Özdirenç
V_H	:	Hall voltajı
R_H	:	Hall katsayısı
α	:	Soğurma katsayısı

1. GİRİŞ

Katılar kendini oluşturan atom ya da moleküllerin yapısal dizilimine bağlı olarak sınıflandırılırlar. Bir katı eğer kendini sürekli aynı şekilde yenileyen atom dizilimlerinden oluşuyorsa bu katı, kristal olarak adlandırılır. Eğer belirli bir atom dizilimi yoksa, kristalize olamayan (*amorf*) olarak adlandırılırlar. Kristaller kendi içinde tekli kristal ve çoklu kristal (*polikristal*) olarak sınıflandırılır. Çoklu kristal, bir bakıma birbirleriyle ayırt edilebilen sınırların ve açısal yönelimlerin olduğu birden çok tekli kristallerin bir araya gelmesiyle oluşan katılardır. Bir maddenin katılaşması ya da kristalize olma sürecinde oluşacak olan yapı, atomların birbirleriyle nasıl bağ kurduğu, yapısındaki kusurlar, saflık ya da safsızlık seviyesi gibi içsel fiziksel durumların yanında, basınç, sıcaklık gibi dışsal fiziksel durumlara da bağlıdır.

Kristal sınıfındaki katılar enerji-band yapılarına göre iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılırlar. Normal şartlar altında, oda sıcaklığında ölçülebilen bir elektriksel iletkenliği bulunan kristal katılar iletken ya da metal, ölçülebilen bir elektriksel iletkenliği bulunmayan katılar ise yalıtkan olarak sınıflandırılırlar. Bu iki temel sınıfı tamamlayan ara sınıf ise yarıiletkenlerdir. Bu sınıfa ait kristal yapılar oda sıcaklığında, metallere göre çok daha düşük seviyede olsa da ölçülebilen bir iletkenlik gösterebilirler. İletken, yalıtkan ve yarıiletkenlerin bu özelliğini, enerji-band yapısı ve bu enerji band aralığının sayısal değeri belirler. Enerji band aralığı, iletim bandı ve doluluk bandı olarak adlandırılan iki temel enerji-band yapısını birbirinden ayıran enerji aralığıdır. Yarıiletken kristallerde bu değer ortalama birkaç elektron-volt seviyesindedir. Bugün teknoloji olarak adlandırılan elektronik birçok araç ve gerecin gerçek olmasını sağlayan bu yarıiletken kristal malzemelerdir. Bu bağlamda 1947 yılında *Bell Lab.*'da temel yarıiletken kristaller germanyum ve silikon üzerinde araştırma yapan John Barden, Walter Brattain ve William Shockley adlı üç araştırmacının transistörü bulmasıyla günümüz sayısal elektronik teknolojinin başladığı söylenebilir (Huebener (2015)).

1.1 Yarıiletken İnce Filmler

Yarıiletken ince filmler, elektriksel olarak aktif ya da pasif yapıda bulunan cam, plastik, seramik gibi alttaş olarak adlandırılan malzemeler üzerine uygun depolama yöntemleriyle arzu edilen yarıiletken kristal malzemenin biriktirmesiyle oluşturulan ve elektriksel iletim sağlayabilen filmlerdir. Filmlerin, yarıiletkenin bulunduğu ve yaklaşık $100nm - 1\mu m$ arasında değişen kalınlıktaki tabaka kısmı aktif kısım ismi verilir. Bu kısım yarıiletken kristalin elektriksel olarak iletici sağlayan kısmıdır.

En çok kullanılan yarıiletken ince film depolama yöntemleri olarak termal buharlaştırma yöntemi, elektro-kimyasal yöntem, kimyasal çözücü kullanarak depolama sayılabilir (Wolf (1971)).

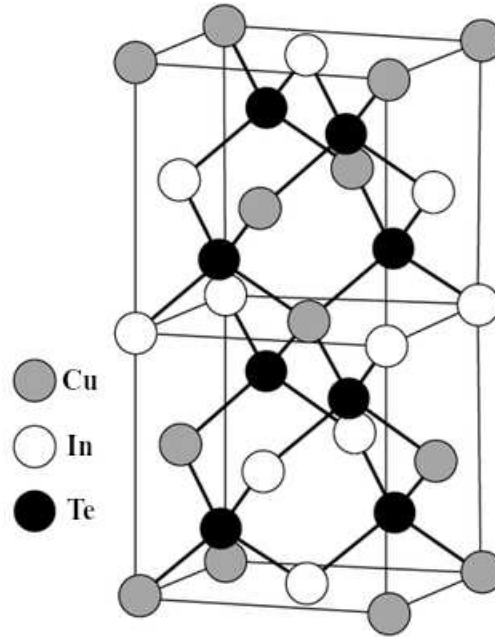
Yarıiletken ince filmlerin son 30 yılda öne çıkan en önemli uygulama alanlarından bir tanesi de güneş hücreleridir. Güneş hücresi üzerine düşen ışık enerjisini aktif tabakada bulunan yarıiletken kristal sayesinde elektrik enerjisine çevirebilen yapılardır. Bunlar arasında kadmiyum teller (CdTe), bakır indiyum galyum diselenid (CIGS) sayılabilir. Güneş hücrelerinde kullanılan yarıiletken kristal malzemenin optik olarak direkt-band yapısında olması birincil önemdedir. Direkt-band yapısına sahip yarıiletken kristal, üzerine düşen yeterli enerjideki fotonu tümüyle soğurarak doluluk bandından bir elektronu iletim bandına direkt olarak taşıyıp aktif bir yük taşıyıcı olarak elektriksel ilettime katabilmesidir.

Güneş hücrelerinde üzerinde çalışılan yarıiletken malzemelerden bir tanesi de yukarıda sayılan (CIGS) yarıiletkeni ile aynı yapıda bulunan bakır indiyum galyum ditelerud (CIGT) adlı yarıiletken kristaldir. Bu çalışmada, kütlece %1 oranında germaniyum ile katkılanma yapılmış $CuInTe_2$ (CIT) yarıiletken çoklu kristalin, termal buharlaştırma ve kimyasal çözücü yöntemleri kullanılarak cam alttaşlar üzerine depolama yapılması ile oluşturulan ince filmlerin elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir.

1.2 CuInTe₂ Yarıiletkenin Yapısı

CuInTe₂ (CIT) *kalkopirit* olarak adlandırılan yarıiletkenler sınıfına ait oda sıcaklığında optik olarak direkt-band aralığına sahip bir yarıiletkendir. Periyodik sistemde *I – III – VI* grubuna ait üçlü yarıiletken olarak adlandırılır. Yaklaşık enerji-band aralığı $0.96 – 1.04 eV$ arasında, yüksek soğurma katsayısı ($\approx 10^5 cm^{-1}$) bulunan özellikle güneş hücrelerinde kullanım için umut veren bir yarıiletkendir (Manorama L. (2014)).

CIT kristal yapılanma birim hücresi olarak tetragonal yapıda kristalleşen bir yarıiletkendir. Birim hücresinde dört bakır, dört indiyum ve sekiz teleryum atomu bulundurulur. Birim hücre katsayıları yaklaşık $a \approx 6.20 \text{ \AA}$ ve $c \approx 12.40 \text{ \AA}$. Erime sıcaklığı yaklaşık $788 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Şekil 1.1'de CuInTe₂ ait birim hücre verilmektedir.



Şekil 1.1: CuInTe₂ birim hücre yapısı

1.3 Önceki Çalışmalar

Yapılan erken incelemelerden bir tanesi düşey Bridgman yöntemi ile üretilen tekli kristal CuInTe_2 stokiometrik ölçüde S1(1:1:2) ve yaklaşık stokiometrik ölçülerde, S2(1.01:1:2) ve S3(1.05:1.05:2) üretilerek, oda sıcaklığında Hall mobilitesi, öz direnç değerleri ve soğurma enerji-band aralığı ölçülmüştür. Öz direnç değerleri- $\rho(\Omega.cm)$ S1=0.37, S2=0.095, S3=0.0018 olarak bulunmuştur. Enerji-band aralığı ise- $E_g(eV)$ S1=0.90, S2=0.94, S3=0.94 olarak bulunmuştur (S. M. Wasim (1984)).

Başka bir incelemede CuInTe_2 (CIT) ince filmleri elektro-kimyasal yöntem ile florin katkılı kalay-oxit (FTO) cam alttaşlar üzerine biriktirilerek (CIT) ve fazlarının büyüme düzlemleri incelenmiştir. Tetragonal yapıda oluşan (CIT) büyüme düzlemleri; (1 1 2), (2 2 0)/(2 0 4) ve (3 1 2)/(1 1 6) ve indiyum oksit ve indiyum telerud büyüme düzlemleri; (0 1 2), (2 2 2) ve (3 1 1) olarak bulunmuştur (Manorama L. (2014)).

Başka bir çalışma, kontrol-yönelimli katılaştırma yöntemi (PDF) ile CuInTe_2 tekli kristal ince filmlerinin 80K-300K sıcaklık aralığında elektriksel özellikleri ve oda sıcaklığı optik enerji-band aralığı ölçülmüştür. Bu çalışmada bakır-indiyum kovalent bağ modeline uygun aktivasyon enerjisi $E_a = 58meV$ ve elektron etkin kütlesi $0.16m_e$ ve enerji-band aralığı $E_g = 1.026eV$ olarak bulunmuştur (S. M. Wasim (1988)).

Başka bir incelemede elektro-kimyasal depolama yöntemi ile üretilmiş CuInTe_2 çoklu-kristal ince filmlerin enerji-band aralığı optik soğurma özelliği incelenerek ölçülmüştür. Bu çalışmada enerji-band aralığı ise $E_g = 1.05 - 1.30(eV)$ olarak bulunmuştur. Bu çalışmayı önemli kılan bulunan 1.30(eV) değerindeki enerji band aralığıdır. Çünkü bu (E_g) değerinin çoklu-kristal yapı içerisinde bulunan diğer fazlar Cu_xTe ve In_xTe yapılarına ait olduğunun belirtilmesidir (Muftah G. E. A. (2010)).

Başka bir çalışma ise CuInTe_2 yarıiletken kristaline katkılamının etkilerini teorik olarak incelemiştir. Katkılama elementi olarak gümüş kullanılmış ve değişen oranlarda ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) gümüşün bakır ile değişimi üzerine etkileri incelenmiştir. Teorik hesaplamalar sonucu yukarıda verilen katkılama değerlerine karşı deneysel verilerle de uyum gösteren $E_g(eV)$ değerleri (1.128, 1.086, 1.053, 1.029, 1.01) olarak bulunmuştur (Yuhan Zhong (2018)).

2. TEORİK ARKAPLAN

2.1 Kristallerin Yapısal Analizi

2.1.1 X-Işını Kırınımı

X-ışınlarının kristal örgü atomlarından saçılmasıyla kırınım deseni oluşur. X-ışınlarının ortalama enerjileri keV seviyesinde olduğundan dalga boyu yaklaşık $1nm$, kristal örgü düzlemleri arası uzaklık boyutundadır. Dolayısıyla dalga boyu ile orantılı olarak atom düzlemleri arasından yansiyarak yapıcı ya da yıkıcı girişim desenleri oluşturlar. Bu desenler *Bragg Kanunu* olarak bilinen eşitliği sağlarlar;

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad , \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Burada (hkl) alt indisleri *Miller İndisleri* olarak bilinirler ve kristal düzlemleri arasındaki ortalama mesafe d_{hkl} ve kristal örgü sabiti a_0 arasında;

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

eşitliğini sağlarlar. Dolayısıyla yukarıdaki iki eşitlik kullanılarak, dalga boyu bilinen bir X-ışını kaynağı ile baskın piklerin yeri θ kullanılarak hkl indislerine değer verilerek eşitliklerin sağlanması çalışılabilir. Ölçüm kayıtları gelen ve yansıyan X-ışını arasındaki açı $2\theta'$ ya karşı X-ışın şiddeti kullanılarak alınır.

Uluslararası kırınım veritabanı merkezi (ICDD) kurucularından *Hanawalt*; birçok malzemenin birbirine yakın kristal düzlem uzaklıkları olacağından, malzemelerin tanımlanabilmesi için XRD difraktogramında gözlemlenen en baskın üç pikin yer aldığı bir veri tabanının yapılandırılmasının gerekli olduğuna karar vermiştir. Bugünkü XRD ölçüm sonuçlarının, bu bağlamda elde edilmesinde kullanılan ve yeter veritabanı dosyası budur (Moeck (2015)).

2.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopi

Taramalı elektron mikroskopi (SEM) temel çalışma ilkesi bir elektron kaynağından vakum altında yayınlanan elektronların yaklaşık (10-30)keV yüksek gerilim uygulanan bölgeden geçerek hızlandırılmaları ve elektromanyetik yansıtıcı ile odaklanıp çapı yaklaşık (1-10)nm ölçüsünde bir elektron-ışın demeti oluşturularak incelenmek istenen örnek üzerine yansıtılmasına dayanır. Örnek yüzeyine gelen bu yüksek enerjili elektronlar örnek yüzeyi ile enerji korunumlu ya da enerji kayıplı etkileşimlerde bulunurlar. Bu elektronlar birincil elektronlar olarak adlandırılırlar. Eğer enerji kayıplı (*inelastik*) etkileşimlerde bulunuyorlarsa aktardıkları enerji örneği oluşturan temel atom elektronla aktarılır. Eğer bu etkileşim yeterli düzeyde enerji sağlarsa ikincil elektronlar denilen bu elektronlar örnek yüzeyinden kaçarak sistem vakumu aracılığıyla toplanırlar ve foton çoğaltıcı tüp yardımıyla görüntü oluşturmak için kullanılır. Her örneğe özel olarak yayımlanan bu elektronlar, örneğin yüzey yapısı hakkında bilgi vermektedir. SEM görüntüsü elde etmede ilk özellik, örneğin iletken yapıda olmasıdır. Eğer bu yeterince sağlanamıyorsa örnek yüzeyi yüksek iletkenlikli altın ya da altın-paladyum alaşımı gibi metal iletkenlerle çok ince bir tabaka (1.5-3.0nm) olarak kaplanması gerekir (Sengupta and Sarkar (2015),131).

2.1.3 Enerji Dağılım Analiz Birimi

Enerji dağılım analiz birimi (EDS) temel çalışma ilkesi, her elementin kendine özgü elektron yapısının olması ve buna özgü yayınlanan X-ışınlarının değerlendirilmesi üzerine kuruludur. Örnek üzerine yansıtılan elektron, proton ya da X-ışınları örnek yapısında bulunan atomların yörünge elektronlarının sökülmesi ve oluşan bu boşluğun üst enerji yörüngesinde bulunan elektronlar tarafından doldurulması sonucunda yayınlanan elemente özgü X-ışınlarının değerlendirilmesi, örnek element kimliği ve örnek element miktarının belirlenmesini sağlar. Element kimliği *Moseley Kanunu* adı verilen aşağıdaki bağıntı ile bulunabilir.

$$E = R_{\infty}(Z - 1)^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) = \frac{3}{4}R_{\infty}(Z - 1)^2 \quad , \quad R_{\infty} = 13.6eV \quad (2.1)$$

$n = 2$ seviyesinden $n = 1$ seviyesine geçiş yapan elektron, atom *spektroskopi* diline uygun K_{α} simgesi ile tanımlanır. Örneğin Cu-29 ve Ge-32 bulunduğu bir bileşen spektrumunda 8keV ve 9.8keV noktalarında pikler görmemiz gerekir. EDS üniteleri genelde SEM ile birlikte kullanılır.

2.2 Kristallerin Band Yapısı

Denge halinde bulunan bir katı kristal yapıya elektriksel, manyetik v.b bir sinyal gönderildiğinde kristal atomlarına bağlı elektronların uygulanan bu sinyale karşı nasıl tepki verdiğinin anlaşılması gerekir. Bu bağlamda *Newton*'un devinim denklemini yazılabilir;

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = (q \cdot \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.2)$$

Kristallerde elektriksel iletim dinamiğinin anlaşılmasında en önemli kavramlardan bir tanesi ise **3B** bir kirstalde bulunabilen elektron durum yoğunluğu aşağıdaki gibidir;

$$N(E) = \frac{\sqrt{2}m_0^{3/2}(E - V_0)^{1/2}}{\pi^2\hbar^3} \quad (2.3)$$

2.2.1 Bloch Teoremi

Kristallerde elektronların devinimini belirleyen özellik potansiyelin periyodik oluşudur. Bu, temel devinim denklemi *Schrödinger* dalga denklemi ile verilir.

$$\frac{-\hbar^2}{2m_0}\nabla^2\psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.4)$$

Kristalin doğası gereği olan periyodiklik potansiyel enerjide de kendini gösterir. Dolayısıyla potansiyel enerji aynı periyodla şekillenir. $V(r) = V(r + R)$, ve bunun sonucu olarak dalga fonksiyonu $\psi(r)$ potansiyeli izler.

Bloch teoremi kristal yapısından kaynaklanan bu periyodik potansiyelin etkisiyle elektronların, tüm kristal boyunca bir kristal düzlemsel dalga vektörü k ile ve lokal yapısını koruyarak tanımlanabileceğini ortaya atar. Buna göre dalga fonksiyonu $\psi(r)$ aşağıdaki koşulları sağlar;

$$\psi_k(r) = e^{ikr} u_k(r) \quad \rightarrow \quad u_k(r) = u_k(r + R) \quad \rightarrow \quad \psi_k(r + R) = e^{ikR} \psi_k(r)$$

Bu koşullar altında çözülen 2.4 denkleminin kristalin band yapısının elde edilmesini sağlar. Bu sonuca bağlı olarak kristal elektronları tüm kristalde etkin olan $\hbar k$ kristal momentumu altında devinimlerini sürdürürler. Buradan band sınırlarında elektronların enerji-momentum ilişkisi;

$$E(k) = \frac{\hbar^2(k - k_0)^2}{2m^*} \quad (2.5)$$

olarak verilir. Burada k_0 band sınırı momentumu ve m^* etkin kütle olarak tanımlanır. Buradan elektronların kristal içerisinde bağımsız elektronlar gibi hareket ettiği ancak enerji-momentum ilişkisini veren $E(k)$ fonksiyonunun periyodik potansiyel etkisi altında değer aldığını söyleyebiliriz. Başka bir deyişle k dalga vektörü elektron devinimi veren dalga vektörü değil ancak kristal etkin dalga vektörü ve bu bağlamda $\hbar k$ kristal momentumu olarak tanımlanır. Etkin kütle negatif ya da pozitif değer alabilir (Misra and Singh (2008),38-40).

2.2.2 Enerji Durum Fonksiyonu

Kuantum istatistiksel fizikte, parçacıkların enerji durum fonksiyonu tanımlanırken kullanılan temel ilke *Pauli dışlama* ilkesidir. Bu ilke altında denge

durumunda bulunan fermionların enerji durum fonksiyonu *Fermi-Dirac* durum fonksiyonudur;

$$f(E) = \frac{1}{\exp(\mu/kT) + 1} \quad , \quad \mu = |E - E_F| \quad (2.6)$$

burada $k = 8.6174 \times 10^{-5} (eV/K)$ Boltzman sabiti ve E_F Fermi enerji seviyesi olarak tanımlanır. $\mu > 0$ elektronlar ve $\mu < 0$ boşluklar için geçerlidir. Burada $|\mu| \gg kT$ olması durumunda klasik yaklaşım yapılabilir ve *Fermi-Dirac* dağılım fonksiyonu *Maxwell-Boltzman* dağılımına yakınsar;

$$f(E) = \exp(-\mu/kT) \quad , \quad \mu = |E - E_F| \quad (2.7)$$

Periyodik potensiel altında *Bloch* teromi ile çözülen denklem (2.4) sonucu elektronların enerji durumları birbirinden ayrılan izinli ve yasak enerji durumları yaratır. Bunları birbirinden ayıran enerji aralığı o kristalin yapısal özelliği olan *enerji bandı* E_g olarak tanımlanır. Bir kristale metal yada yalıtkan özelliğini kazandıran bu enerji bandının değeri ve *Fermi* enerjisi E_F 'nin konumudur. Kristal elektronları varsayımsal olarak tümüyle izole edilmiş gibi düşünülüp elektronlar yerleştirildiğinde iki olası durum ortaya çıkar. Birinci durumda izinli enerji bandının tümüyle dolu olması, ikinci durumda ise izinli enerji bandının yarı dolu olduğu durum ortaya çıkar. Birinci durumu sağlayan kristaller yalıtkan ya da yarı-iletken, ikinci durumu sağlayan kristaller ise metal ya da iletken olarak sınıflandırılır.

2.3 Yarıiletkenlerin Band Yapısı

2.3.1 Saf Yarıiletkenler

Bir önceki bölümde değinildiği gibi mutlak sıfır sıcaklıkta bir bakıma sonsuz özdirenc değeri barındıran kristal olarak değerlendirilebilecek yarıiletkenler, sıcaklığın artmasıyla beraber yük taşıyıcıları kazanırlar. Bu ya iletim bandında elektron ya da

doluluk bandında pozitif elektron olarak kazanılır. Dolayısıyla saf yarıiletkenler için iletim bandı yük taşıyıcıları olan elektronlar (boşlular) için $n = n_i$ ($p = p_i$) durum yoğunluğu *Fermi* dağılımı altında denklem (2.3) kullanılarak;

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N_e(E)f(E)dE \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada *Fermi* fonksiyonu matematiksel olarak *Boltzman* yaklaşımı ile $\mu > 0$ için;

$$n = N_c \exp((E_F - E_c)/kT) \quad , \quad N_c = 2\left(\frac{m_e^*kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (2.9)$$

ve boşluk durum yoğunluğu da yine aynı denklem kullanılarak $\mu < 0$ için;

$$p = N_v \exp((E_v - E_F)/kT) \quad , \quad N_v = 2\left(\frac{m_h^*kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (2.10)$$

elde edilir. Buradan toplam taşıyıcı durum yoğunluğu;

$$n_i^2 = np = 4\left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2}\right)^3 (m_e^*m_h^*)^{3/2} \exp(-E_g/kT) \quad (2.11)$$

elde edilir. Saf bir yarıiletkende toplam parçacık sayısı değişmezdir. Dolayısıyla $n = p = (np)^{1/2}$ ve toplam iletme katılabilir yük taşıyıcı yoğunluğu $n_i = n$ olmak zorundadır. Bu ifade parçacık korunum yasası olarak bilinir. Buradan *Fermi* enerjisi bulunabilir (Misra and Singh (2008),57);

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4}kT \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \quad (2.12)$$

Dolayısıyla saf yarıiletkenlerde *Fermi* enerji seviyesinin yaklaşık olarak band aralığı orta nokta çevresinde yer aldığı görülmektedir.

2.3.2 Katkılı Yarıiletkenler

Saf bir yarıiletkene uygun elektron dizilimi olan bir element ile bağ yapması sağlanabilir. Bu şekilde oluşturulan yarıiletkenler katkı yarıiletkenler olarak adlandırılır. Bugün tüm uygulamalarda kullanılan yarıiletken tipi budur. Katkılama, saf yarıiletken atomunun elektron dizilim yapısına uygun olarak seçilen bir katkı elementi yardımıyla sağlanır. Eğer katkı elementi bir elektron vererek saf yarıiletken atomu ile bağ yapıp kendini kristal yapısı içerisinde konumlandırabiliyorsa oluşan yarıiletken tipi **n-tipi** olarak adlandırılır ve bu tip yarıiletkende asıl iletimi sağlayan iletim bandına katılan elektronlardır. Elektron veren katkı elementi ise pozitif yüklü iyon durumuna geçer. Eğer katkı elementi saf yarıiletken atomlarından elektron alarak bağ yapıp kendini kristal yapısı içerisinde konumlandırabiliyorsa oluşan yarıiletken tipi **p-tipi** olarak adlandırılır ve bu tip yarıiletkende asıl iletimi sağlayan doluluk bandında oluşan boşluklardır. Elektron alan katkı elementi ise negatif yüklü iyon durumuna geçer.

İyonize olan katkı elementinin enerji seviyeleri denklem (2.4) altında hidrojen atom modeli ile belirlenebilir. Hidrojen atom modelinden farklı olarak Culomb potansiyelinde vakum dielektrik sabiti ϵ_0 yerine yarıiletken kristal dielektrik sabiti ϵ ve denklem (2.4)'de elektron vakum kütlesi m_0 yerine etkin yarıiletken kristal elektron kütlesi m^* kullanılır. Dolayısı ile denklem, bu yaklaşım altında çözümü bilinen bir denklemdir.

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi(r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \psi(r) = (E_d - E_c) \psi(r) \quad (2.13)$$

buradan katkı atom enerji seviyeleri;

$$E_d = E_c - 13.6 \left(\frac{m^*}{m_0} \right) \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 \quad (\text{eV}) \quad (2.14)$$

kullanılarak bulunabilir. Burada E_c iletim bandı minimum enerji seviyesidir. Aynı şekilde katkı atomunun yarıçapı da *Bohr* yarıçapına göre ölçülenebilir;

$$a = 0.53 \left(\frac{\epsilon/\epsilon_0}{m^*/m_0} \right) \text{ (\AA)} \quad (2.15)$$

Birçok yarıiletken için katkı atom enerjisi iletim (doluluk) bandı *minimum* (*maximum*) enerjisi E_c (E_v)'ye göre birkaç *meV* altında (üstünde) ve katkı atom yarıçapı yaklaşık 100\AA seviyesindedir. Yarıiletken kristale katılan element sebebi ile yapı içerisinde oluşan enerji seviyelerinde bulunan elektron ya da boşluklar enerji alarak ya da vererek iletim ya da doluluk bandına aktarıldığı zaman yük taşıyıcı olarak iletme katkı sağlarlar ve geride aynı sayıda iyonize olmuş atom bırakırlar. Yarıiletken kristalin barındırdığı toplam yük taşıyıcı sayısı değişmezdir. Dolayısıyla yük korunumu sağlanır;

$$(n - n_i) + n_d = N_d \quad , \quad (p - p_i) + p_a = N_a$$

Yukarıdaki eşitlikten $n + n_d = p + p_a + (N_d - N_a)$ elde edilir. Burada, n iletim bandındaki toplam serbest elektron, n_d pozitif yüklü katkı atomlarına bağlı oluşan elektron, p doluluk bandındaki toplam serbest deşik, p_a negatif yüklü katkı atomlarına bağlı oluşan deşik sayılarıdır. Parçacık korunum yasası saf yarıiletkenler için geçerli olduğu gibi katkılı yarıiletkenler için de geçerlidir. Burada da yine dejenere olmayan ($N_d < 10^{18}(\text{cm}^{-3})$) bir yarıiletken için *Boltzman* yaklaşımı yapılarak;

$$\frac{n_d}{N_d} = \exp((E_F - E_d)/kT) \quad \text{ve} \quad \frac{p_a}{N_a} = \exp((E_a - E_F)/kT) \quad (2.16)$$

Buradan *Fermi* enerjisi bulunabilir (Misra and Singh (2008),64);

$$E_F = E_c + kT \ln \left(\frac{n}{N_c} \right) = E_v - kT \ln \left(\frac{p}{N_v} \right) \quad (2.17)$$

2.4 Yarıiletkenlerin İletim Yapısı

Elektronik araç ve gereçlerin çalışması, kullanılan yarıiletken kristaldeki elektron (boşluk) iletimine bağlıdır. Bu iletim, uygulanan bir dış elektrik alan ya da kristalde oluşturulan yük yoğunluk farkları ile oluşturulabilir. Kusursuz, tek kristal bir yarıiletken üzerine uygulanan elektrik alan ile elektronların sürekli hızlanarak devinimlerini sürdürürler. Ancak gerçek bir yarıiletken kristalde elektron ya da boşluklar, kristal yapısında bulunan kusurlar sonucu saçılma ve çarpışma yaparak aldıkları enerjiyi kaybederler. Elektron (boşluk) devinimi temel bazı yaklaşımlarla ve ortalama değerler kullanılarak tanımlanabilir. Bu tanımlar düşük frekanslı bir elektrik alan (\mathcal{E}) altında geçerlidir ve yük taşıyıcı için, ortalama serbest yol, çarpışma arası ortalama zaman τ_s ve ortalama sürüklenme hızı v_d tanımlamaları yapılarak yarıiletken iletim yapısı anlaşılabilir. Burada kullanılan bir önemli varsayım, elektronların birbirleri ile etkileşimde bulunmadıkları yaklaşımının yapılmasıdır. Bu varsayım, bağımsız elektron yaklaşımı olarak adlandırılır (Misra and Singh (2008),105).

Bu bağlamda $m\mathbf{v} \equiv \hbar\mathbf{k}$ dönüşümü ile denklem (2.2) yazılabilir;

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = (q \cdot \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.18)$$

Burada konu momentum $\hbar\mathbf{k}$ daha önce de değinildiği gibi elektron momentumu değil, kristal etkin momentumudur. Manyetik alan olmadığını varsayarsak;

$$m^* \left(\frac{v}{\tau_s} \right)_{ort.} = -e \cdot \mathcal{E} \quad \rightarrow \quad \mathbf{v}_d = \frac{-e \cdot \mathcal{E} \tau_s}{m^*} \quad (2.19)$$

Yukarıda e elektron yük simgesidir. Buradan, n ilgili sıcaklıkta ortalama elektron yoğunluğu olmak üzere elektriksel akı vektörü (\mathbf{J});

$$\mathbf{J} = -n \cdot e \cdot \mathbf{v}_d = \frac{ne^2 \tau_s}{m^*} \mathcal{E} \quad (2.20)$$

Yukarıdaki eşitlik *Ohm Kanunu* olarak bilinir. Buradan iletkenlik ($\sigma = 1/\rho$) ve *mobilité* (μ);

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_s}{m^*} \quad \text{ve} \quad \mu = \frac{e\tau_s}{m^*}$$

elde edilir. Yarıiletken etkin yük taşıyıcı yoğunluğu **n-tipi** için $n \gg p$ ve **p-tipi** için $p \gg n$ olmak üzere toplam iletkenlik $\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p)$ elde edilir.

2.4.1 Hall Etkisi Ölçümleri

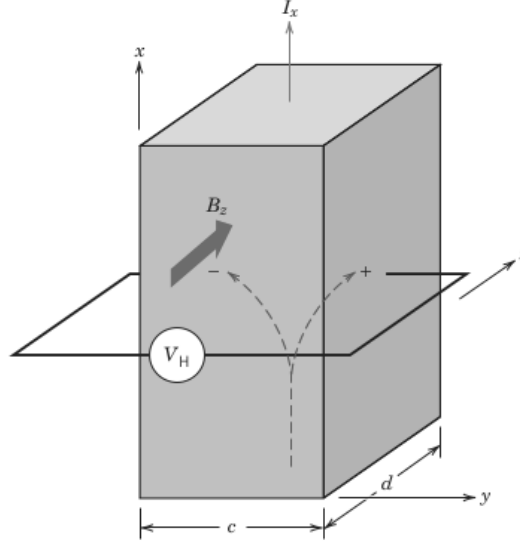
Elektrik alan altında bulunan yük taşıyıcılarına devinim doğrultusuna dik bir manyetik alan uygulandığında, yük taşıyıcıları devinim doğrultusuna ve uygulanan manyetik alana dik bir devinim etkisi oluşur. Dolayısıyla farklı işaretli yük taşıyıcıları Şekil 2.1’de görüldüğü üzere yönelerek bir potansiyel farkının oluşmasına neden olur. Bu potansiyel *Hall voltajı* olarak adlandırılır. Oluşan bu potansiyel;

$$V_H = \frac{R_H I_x B_z}{d} \quad (2.21)$$

ile verilir. Burada R_H *Hall katsayısı* olarak adlandırılır ve etkin yük taşıyıcısı yük değerliliği ile aynı değerliliği taşır. Dolayısıyla elektriksel iletinin elektron akımı ile sağlandığı metal örnekler için R_H *Hall katsayısı* negatif değerini alır ve aşağıdaki eşitliği sağlar (Callister (2007),692).

$$R_H = \frac{1}{n|e|} \quad \text{ve} \quad \text{mobilité}, \quad \mu_e = |R_H|\sigma$$

Yarıiletken kristallerde *Hall* etkisi sonucu oluşan iletkenlik, geometrik yapıya bağlı olarak eksen yönelimli değer alır ve *tensör* ile ifade edilir. Ancak yüksek manyetik alanların ($B_z \geq 1.0T$) sağlandığı ölçümlerde *Hall katsayısı*, n ve p etkin elektron ve boşluk yük yoğunluğu ve q yük birimi olmak üzere, $R_H = (8q/3\pi)/(n-p)$ eşitliği ile bulunabilir (Wolf (1971),301).



Şekil 2.1: Hall etkisi simgesel gösterim

2.4.2 Optik Soğurma Ölçümleri

UV-görünür dalgaboyu aralığında ışık kullanılarak yarıiletken kristalin enerji-band aralığı belirlenebilir. UV-görünür enerji-dağılım ölçer, ışık kaynağı olarak UV enerji bölgesi için döteryum lamba ve görünür enerji bölgesi için halojen lamba kullanarak örnek üzerine ışık demeti gönderir. Belirli bir enerjide örnek üzerine gönderilen ışık şiddeti $I_0(h\nu)$ ve örnekten çıkan ışık şiddeti $I(h\nu)$ birbirlerine oranı $A_{h\nu} = \log_{10}(I_0(h\nu)/I(h\nu))$ kaydedilir. Örnek kristal kalınlığı (t) biliniyorsa, örnek için ilgili dalgaboyu soğurma katsayısı $\alpha(h\nu)(cm^{-1})$ arasında aşağıdaki eşitlik sağlanır (Sengupta and Sarkar (2015),140).

$$(\alpha h\nu)^{1/r} = A(h\nu - E_g) \quad (2.22)$$

Bu eşitlik $Tauc$ çizimi olarak adlandırılır. Direkt band geçişli yarıiletken kristaller için $r = 1/2$ değerini almaktadır.

3. DENEYSEL YÖNTEM

İnce filmlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesinde en önemli ve birinci aşama polikristalin istenilen ölçekte ve kristal yapıda üretilebilmesidir. Bu çalışmada üretilen %1 Ge katkılı CuInTe_2 4N saflıkta kaynak Cu,In,Te ve Ge elementlerinden bölüm laboratuvarında üretilmiştir. Elde edilen polikristal toz haline getirilerek, XRD ve SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Toz polikristal kullanılarak önce termal buharlaştırma yöntemi (TBY) ve sonra *Dr. Blade* yöntemi ile oluşturulan ince filmlerin yapı, elektrik ve optik özellikleri incelenmiştir.

3.1 Polikristalin Üretilmesi

Kullanılan Araçlar

- 4N saflıkta Cu,In,Te,Ge kaynak elementleri.
- mg duyarlılıklı hassas terazi (marka:Kern).
- 90mmL×10mmR×1mmT kuvars tüpler (L:uzunluk,R=iç yarıçap,T=kalınlık).
- Kirlilik arındırıcı kimyasal çözeltiler.
- 1200°C yüksek sıcaklıklı doğru-akım fırın (marka:Protherm).
- Turbo moleküler vakum pompası.
- Ultrasonik titreştirici (marka:LabAlt Equipment).
- Agat havan.
- Boğumlu kuvarz büyütme tüpü.

3.1.1 Malzeme ve Büyütme Tüplerinin Hazırlığı

Kuvarz büyütme tüpleri içlerindeki toz, yağ ve kimyasal kirliliklerin giderilmesi amacıyla ilk olarak sıcak-su ve genel kullanım amaçlı deterjan ile yıkanmış, daha sonra 4-saat nitrik asit %40 NH_3 çözeltisi ile ultrasonik titreştirici içinde çalkalanması sağlanmıştır. Buradan çıkarılan büyütme tüpleri yine deterjan ile yıkanıp saf-su ile durularak 30 dakika izopropil alkol içersinde bekletildikten sonra yaklaşık 10^{-5} Torr vakum altında ısıtılmıştır (Karabulut (2003)).

Hassas terazi yardımı ile atom ağırlıkları oranında stokiometrik olarak tartılan 4N safıktaki elementlerin polikristal üretiminde kullanılan kütlece miltarları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan Element Miktarı

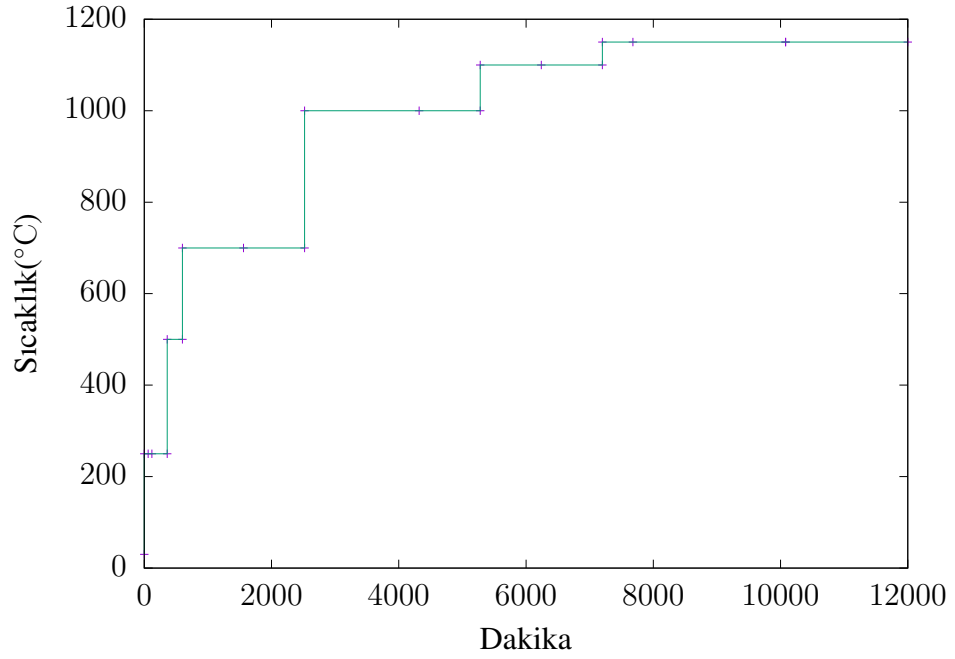
Element	Atom Numarası	Atom Ağırlığı(amu)	Kütle(g)
Cu	29	63.54	1.00
In	49	114.82	1.81
Te	52	127.60	4.02
Ge	32	72.64	0.01
			Toplam=6.84

Kaynak malzemeyi oluşturan elementler boğumlu kuvarz büyütme tüpü içersine yerleştirildikten sonra yaklaşık 10^{-5} Torr sabit basınç altında 30 dakika kadar bekletildikten sonra boğum bölgesi alev tabancası ile eritilerek mühürlenmiştir.

Vakum altında ağzı kapatılan büyütme tüpü, 1200°C yüksek sıcaklıklı doğru-akım fırın merkezine yerleştirilerek (%1Ge)-CuInTe₂ sentezlenmesi için basamaklı olarak ısıtılmıştır. Isıtılma sırasında belirli aralıklarla, büyütme tüpü çalkalanarak malzemenin *homojen* bir dağılım göstermesi sağlanmaya çalışılmıştır. İzlenen iş akışı Şekil 3.1'de verilmektedir. Fırın sıcaklığı, fırının en yüksek sürekli çalışma sıcaklığı 1150°C 'ye kontrollü olarak çıkılmıştır. Bu sıcaklıkta 40 saat süreyle bekletilen büyütme tüpü daha sonra kademeli olarak soğutulmuştur.

Kademeli soğutma 6 saat süreyle 20°C aralıklarla ve ilgili sıcaklıkta 30 dakika bekletilerek yapılmıştır. 590°C sıcaklıkta bütünüyle katı şeklini alan kaynak malzemenin, istenilen polikristal malzemeyi oluşturduğu kararı verilip doğal soğumaya bırakılmıştır. Elde edilen polikristal, büyütme tüpü kırılarak çıkarılmış ve agat havan içersinde ezilerek toz haline getirilmiştir.

Üretilen kaynak malzemenin polikristal büyüme düzlemleri, yüzey yapı ve içerik analizleri Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji ve Uygulama ve Araştırma Merkezi (PAÜ İltam)'da bulunan X-ışını kırınım birimi (XRD) ve EDS birimli taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.1: Polikristalin sentezlenmesi iş akışı

3.2 İnce Filmlerin Üretilmesi

3.2.1 İnce Filmlerin Üretimi-Termal Buharlaştırma Yöntemi

Kullanılan Araçlar

- Elde edilen polikristal.
- 10x12mm² boyutlu cam alttaşlar.
- Kirlilik arındırıcı kimyasal çözeltiler.
- Ultrasonik titreştirici(marka:LabAlt Equipment).
- Termal buharlaştırma sistemi(marka:Vaksis PVD-Handy).

Büyütmenin yapılacağı cam alttaşların temizlenmesi en önemli adımlardan biridir. Bunun için önce, camlar üzerlerinde bulunan toz ve yağ tabakasının temizlenmesi için sıcaklığı 70°C su ve genel kullanım amaçlı deterjan ile temizlenmiştir. Daha sonra cam alttaşlar sıcak saf su ile durulanmış ve yine saf su içerisinde ultrasonik temizleyici içinde çalkalanmıştır. Bu genel temizlik işleminden sonra alttaşlar üzerinde olması mümkün organik kalıntılardan arındırmak için 1-1.5 saat kadar %30 saflıkta hidrojen peroksit (H₂O₂) çözeltisi içinde kaynatılmıştır. Bu işlemin ardından metalik kirlilikten arındırmak için %40 saflıkta nitrik asit (HN₃) içerisinde yaklaşık 1 saat bekletilmiştir. Cam alttaşlar ısı-zaman ayarlı ultrasonik titreştirici içinde sıcak su ile 30 dakika kadar çalkalanmıştır. Buradan çıkarılan alttaş camlar azot gazı altında kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Termal buharlaştırma sistemi (TBS), temel çalışma ilkesi yüksek erime sıcaklığına sahip metal kayık şeklinde bir tutucu üzerinden yüksek elektrik akımı geçirilerek ilgili malzemeye yeteri kadar ısı enerjisi ($E \approx I^2 R_1$) vererek buharlaştırma

sıcaklığına çıkartıp bir alanda biriktirme ilkesine dayanır. Kullanılan TBS en yüksek 200A akım verebilme yetisine sahiptir. Kullanılan metal kayık Tungsten(W) metalinden yapılmıştır. TBS çelik kasası üst bölümünde altaşların yerleştirildiği bir tutucu ve bu tutucuya odaklanmış altaşlar üzerinde biriken malzeme kalınlığını ölçen kalınlık ölçer bulunmaktadır. Sistem iç basıncı gösteren vakum pompasına ve çevrim içi su ile soğutma sağlayan ikinci bir pompaya bağlantı sağlamaktadır. Sistem tüm bu işlemleri takip eden mikro-işlemciler yardımıyla kendi yazılımının bulunduğu bir diz üstü bilgisayara bağlıdır.

İnce filmlerin elde edilmesinde 6 tane cam altaş, tutuculara yerleştirilip sistem ortalama 10^{-5} Torr vakum altında bir potadan buharlaştırma gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 80A şiddetinde bir akım ile malzeme buhar akı oluşumu sağlanmış ve ortalama akı hızı yaklaşık $10\text{Å}/\text{s}$ değerinde iken altaşlar üzerinde biriktirme başlatılmış ve $0.6\mu\text{m}$ kalınlığında ince filmler elde edilmiştir.

3.2.2 İnce Filmlerin Üretimi-Dr. Blade Yöntemi

Bir sonraki bölümde de değinileceği üzere, üretilen polikristalin kaynak malzeme olarak kullanıldığı ve termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmlerin kompozisyon analizleri sonucunda, yüksek erime noktasına sahip olan bakırın (Cu) buharlaştırma sırasında diğer elementler ile birlikte buharlaşmadığı ve yapıda istenilen Cu oranına ulaşamadığı ve iz elementi olarak kaldığı tespit edilmiştir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri kullanılarak Cu içerikli bileşiklerin üretiminin zorluğu göz önüne alındığında, CuInTe_2 ince filmlerini sitokiyometrik olarak üretebilmek için, ucuz, etkili ve kolay bir yöntem olan *Dr. Blade* yöntemi ile ince filmler üretilmiştir. *Dr. Blade* yöntemi kısaca; üretilen polikristal malzemenin uygun çözücü ile macun kıvamına getirilmesi ve elde edilen macunun basitçe çubuk, bıçak vb. yardımı ile cam altaşlar üzerine sıvanmasına dayalı bir yöntem olarak açıklanabilmektedir. Uygun çözücü olarak propilen glükol kullanılmıştır.

Kullanılan Araçlar

- Elde edilen polikristal.
- mg duyarlılıklı terazi (marka:Kern).
- 10x12mm² boyutlu cam alttaşlar.
- Çözücü propilen glikol (PG).
- Yapıştırıcı bant, sıvama çubuğu.
- Isıtıcı, agat havan.

Dr. Blade yönteminde uygun bir çözücü sıvının, çözülmesi amaçlanan katı içersine yedirilmesiyle sıvı-katı iki fazlı bir birine bağlı molekül katarları oluşturur. Çözücü sıvı zamana bağlı olarak çözülen metalik yapı içersinde metal (M) element merkezli kimyasal köprüler oluşturur. Oluşan molekül katarları *oxo* M-O-M ya da *hydroxo* M-OH-M bağ köprüleri oluşturarak macun kıvamında bir karışım elde edilmesine olanak sağlar (Sengupta and Sarkar (2015)).

PG C₃H₈O₂ kimyasal formüllü ve 187.4°C kaynama noktasına sahip alkol temelli bir çözücüdür. Yapılan bir çalışmada PG ve diğer çözücüler (Dimethyl sulfoxide, Isopropyl alcohol, Ethylene glycol) *Cu₂ZnSnS₄* ince film üretiminde karşılaştırılmış ve PG adı geçen diğer çözücülere göre, oluşturulan ince film yapısal özellikleri açısından daha üstün olduğu sonucunu göstermiştir (Siddhant B. Patel (2017)).

Toz halindeki polikristal malzemeden 0.4g'a 10 damla PG damlatılarak yaklaşık 1 saat boyunca agat havan içersinde saat yönü ve tersi yönünde olabildiğince fiziksel kuvvetle ezerek ve karıştırarak elde edilen ve macun kıvamına getirilen karışım, 1.0x1.2cm boyutlarında bantla yüzeye sabitlenmiş 6 tane cam alttaş üzerine

sıvama çubuğu ile sürülmesi ile elde edilen filmler, düz tabanlı ısıtıcıya konularak 80°C'de 5 dakika ve hemen ardından 180°C'de 2 dakika ısıtılarak içindeki PG çözücünün malzemeden buharlaşarak ayrılması sağlanmıştır (Falaras (2008)).

3.3 İnce Filmlerin Elektriksel ve Optik Özellikleri

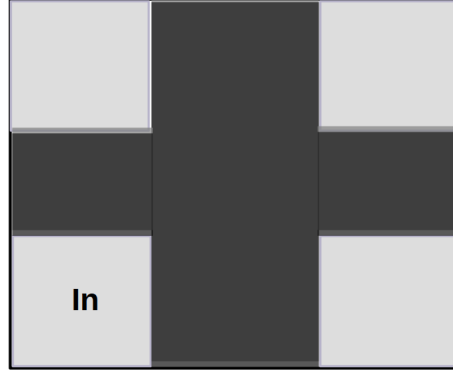
Elde edilen ince filmlerin yapı ve içerik analizlerinin yapılması için her iki yöntemle de üretilen ince filmlerin yanında, XRD ve SEM-EDS analizlerinin yapılması için 5cmx5cm boyutlarında cam alttaşlar üzerine biriktirme yapılmış test-analiz filmleri olarak adlandırabilecek filmler PAU-İltam merkezine gönderilmiştir.

Üretilen ince filmler ise elektriksel özelliklerinin analizi için gerekli olan devre elektriksel bağlantısının sağlanması için kontak-alma olarak adlandırılan işlemde geçirilmiştir. TBY ile üretilen ince filmler termal buharlaştırma sistemine yerleştirmeden önce maskelenerek hazır hale getirilmiştir. Maskeleme işlemi ince filmler üzerine daha önceden hazırlanan bakır maskelerin yerleştirilmesi ve maskelerin teflon bant ile sarılarak ince filmler üzerinde sabitlenmesi ile elde edilmiştir. Buharlaştırmanın yapılacağı Tungsten metal kayık içine saf İndium malzemesi yerleştirilerek sistem vakum altına alınarak ve buharlaştırma aracılığıyla elektriksel ileti bölgelerinin kaplanması sağlanmıştır. Örnek bir simgesel resim Şekil 3.2'de verilmiştir. Bu geometrik yapıda elektriksel ileti alma işlemi *Van der Pauw* geometrisi olarak bilinmektedir. Dr. Blade yöntemi kullanılarak üretilen ince filmler, yine aynı geometrik elektriksel ileti yapısında gümüş pasta ile kaplanmıştır.

3.3.1 İnce Film Hall Ölçümleri-Termal Buharlaştırma Yöntemi

Kullanılan Araçlar

- Su soğutma sistemi, kontak hazır ince filmler, (D=0.1mm) bakır teller.
- Turbo moleküler vakum pompası (marka:Pfeiffer D-35614 Asslar).



Şekil 3.2: Kontak hazır ince film

- Helyum soğutucu (marka:CTI-Cryogenics Helix Tech.).
- Elektro-magnetler(1.2T) (marka:GMW).
- Sıcaklık-ayar birimi(marka:LakeShore 331).
- Akım-voltaj birimi(marka:Keithley 2400).
- Veri-kayıt birimi(marka:Keithley 2700).

İndiyum ile *Van der Pauw* geometrisine uygun elektriksel iletici oluşturulmuş ince filmler devre bağlamını tamamlaması için yaklaşık 0.1mm iç çaplı bakır teller kullanılarak, ısı tabancası ile İndium bölgelerinden kaynak yapıp devre akım hazır hale getirilmiştir. Hall sisteminde yer alan *Kriyostat* adı verilen ısı kalkanlı birim içerisinde yer alan örnek tutucuya yerleştirilen ince film örneği, sistem 10^{-5} Torr vakum altına alınarak başlatılmıştır. Sıcaklık-ayar birimi ile ulaşılmak istenilen sıcaklık noktası komutu verildikten sonra sistem ilgili sıcaklığa ulaştığında elektro-magnetler ve su soğutma sistemi açılarak akım-voltaj birimi devreye sokularak sıcaklığa bağlı elektriksel veriler veri-kayıt birimi ile kayıt edilmiş ve sistem yazılımı LabView aracılığıyla veriler bilgisayar üzerinde bir *.txt* dosyasına kayıt edilmiştir. Hall ölçümleri 100K-400K arasında, $1\mu A$ akım verilerek yapılmıştır.

3.3.2 İnce Film Elektriksel İletkenlik Ölçümleri-Dr. Blade Yöntemi

Kullanılan Araçlar

- Kontak hazır ince filmler.
- İnce (0.1mm) bakır teller.
- Sıcaklık-ayar birimi(marka:LakeShore 331).
- Akım-voltaj birimi(marka:Keithley 2400).
- Turbo moleküler vakum pompası.

Gümüş pasta ile *Van der Pauw* geometrisine uygun elektriksel iletici oluşturulmuş ince filmler devre bağlamını tamamlaması için yaklaşık 0.1mm iç çaplı bakır teller kullanılarak, ısı tabancası ile gümüş pasta bölgelerinden kaynak yapıp devre akım hazır hale getirilmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçüm sisteminde yer alan *Kriyostat* adı verilen ısı kalkanlı birim içerisinde yer alan örnek tutucuya yerleştirilen ince film örneği sistem, 10^{-5} Torr vakum altına alınarak başlatılmıştır. Elektriksel iletkenlik ölçümleri 300-400K arasında, $1\mu A$ akım verilerek yapılmıştır.

3.3.3 İnce Film Optik Soğurma Ölçümleri-Dr. Blade Yöntemi

Dr. Blade yöntemi ile üretilen ince film örneği UNICO marka SQ 2802 model foton enerji-dağılım ölçer ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sisteminde yer alan örnek yuvasına önce film üretiminde kullanılan temiz boş cam alttaş konularak art-ortam ölçümü yapıp sistem ölçülendirilmiş ve sonra ince film örneği yuvaya yerleştirilerek (190 – 1100)nm ışık dalga boyu aralığında 5nm adımlama dalga boyu ile ışık soğurma ölçümü alınmıştır. Ölçüm sonuçları $CuInTe_2$ ince filminin optik band enerji aralığını (E_g) belirlemekte kullanılmak için bağlı bilgisayarda kayıt altına alınmıştır. Bu noktada deneysel süreç sona ermiştir. . .

4. DENEY SONUÇLARI VE ANALİZ

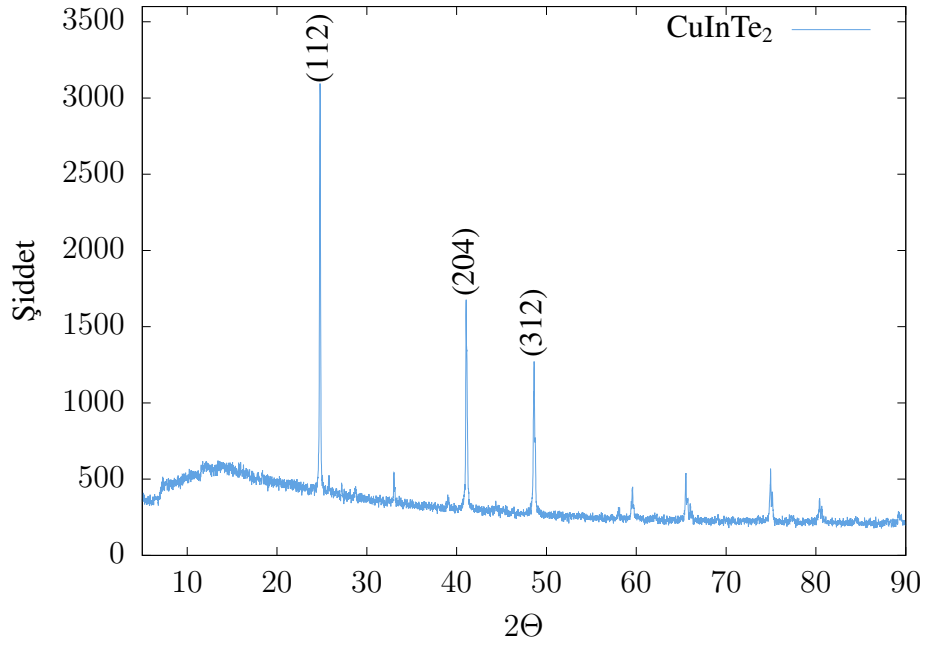
Sinterleme yöntemi ile üretilen %1Ge katkılı kaynak malzeme CuInTe_2 ve bu kaynak malzemedan üretilen ince filmlerin yapı analizleri XRD ve SEM-EDS ölçümleri ile yapılmıştır. XRD analizlerinde, 'GNR APD Pro 2000' marka CuK_α X-ışını difraktogramı kullanılmıştır. Kullanılan X-ışını dalga boyu 1.54Å ve tarama aralığı $2\Theta = 5^\circ - 90^\circ$ seçilmiştir. Elde edilen XRD difraktogramı, difraktometreye bağlı bilgisayarda bulunan Match programında ve ICDD kütüphanesine göre değerlendirilmiştir.

Kaynak malzeme ve üretilen ince filmlerin yüzey yapıları ve içerik analizleri EDS üniteli 'Zeiss Supra 40 VP' marka taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. SEM görüntüleri alınmadan öne numunenin üzerine, sıçratma tekniği kullanılarak %80 altın, %20 paladyum içeren ince iletken bir tabaka kaplanmıştır. Bu işlem görüntü netliğinin artırılması adına yapılan bir işlem olarak tanımlanmaktadır. Malzemenin görüntüleme işlemleri, 10^{-6} Torr vakum altında ve 20kV hızlandırma gerilimi ile gerçekleştirilmiştir.

4.1 Üretilen Polikristalin Yapısal Özellikleri

Üretilen polikristal CuInTe_2 XRD profili Şekil 4.1'de verilmiştir. Polikristalin büyüme düzlemleri yaklaşık 24.8° (112) düzlemi, 41.06° (204) düzlemi ve 48.6° (312) düzlemi olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar önceki çalışmalarla uyum içindedir (Muftah G. E. A. (2010)).

XRD analizlerine göre CuInTe_2 polikristaline ait piklerin keskin ve genişliklerinin dar olması kristalleşmenin iyi olduğuna işaret olarak kabul edilmektedir. Ayrıca ICDD kütüphanesine göre yapılan değerlendirme sonucuna göre, CuInTe_2 polikristalinin tetragonal yapıya sahip olduğu ve kristal örgü parametralerinin $a = 6.1944\text{Å}$, $c = 12.4157\text{Å}$ ve $c/a = 2,0043$ olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçların önceki çalışmalarla uyum içinde olduğu görülmektedir (Mobarak M. (2004)).

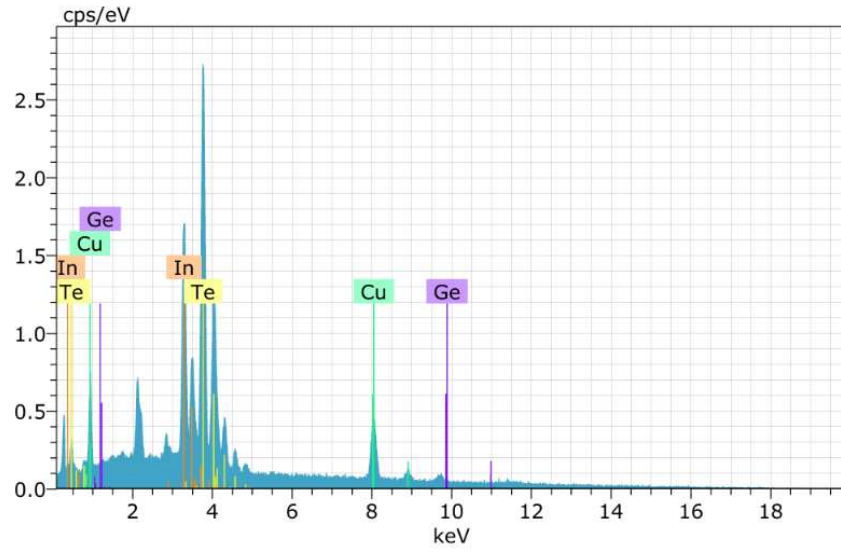


Şekil 4.1: Polikristal CuInTe₂ XRD analizi

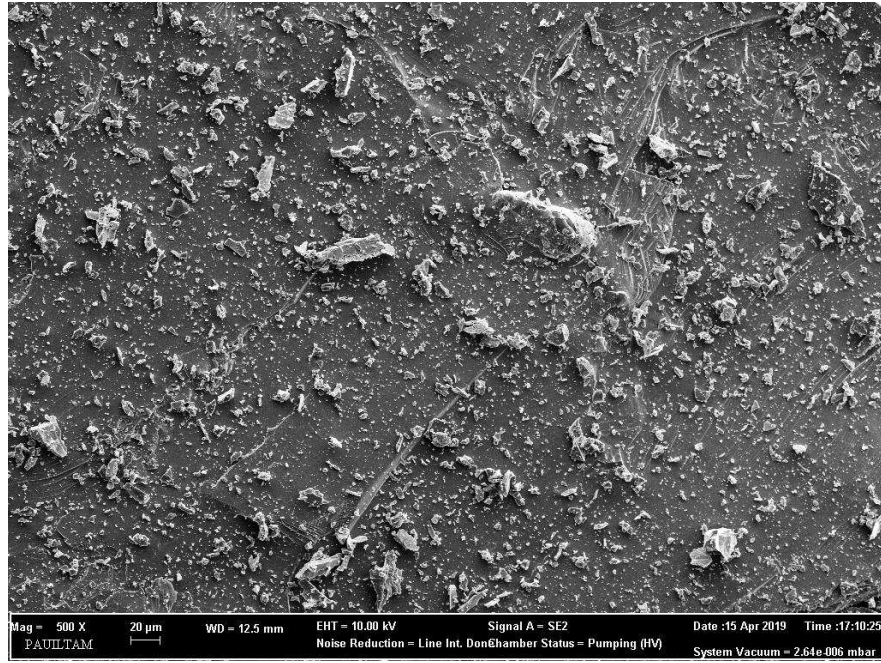
Üretilen polikristalin içerik analizleri EDS birimli taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. CuInTe₂ ait EDS spektrumu Şekil 4.2’de verilmiştir. Kaynak malzemedeki elementlerin miktarları Tablo 4.1’de verilmektedir. EDS sonuçlarına göre %1-Ge katkılı CuInTe₂ bileşiğinin stokiometrisi 1:1:2 oranında bulunmuş olup, malzeme içersinde kirlilik atomlarına rastlanmamıştır. Polikristalin SEM görüntüleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de verilmektedir.

Tablo 4.1: Polikristal CuInTe₂ EDS analiz sonucu

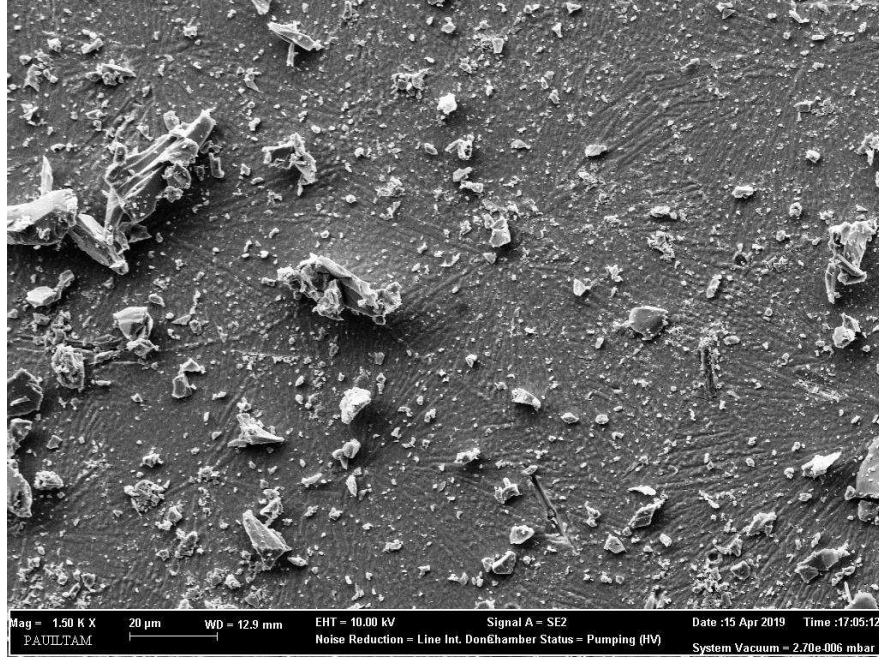
Element	Atom Numarası	Miktar(% Atom Ağırlık)
Te	52	50.50
In	49	24.10
Ge	32	0.60
Cu	29	24.80
		Toplam=100



Şekil 4.2: Polikristal CuInTe₂ EDS spektrumu



Şekil 4.3: Polikristal CuInTe₂ SEM görüntüsü 500×



Şekil 4.4: Polikristal CuInTe₂ SEM görüntüsü 1500×

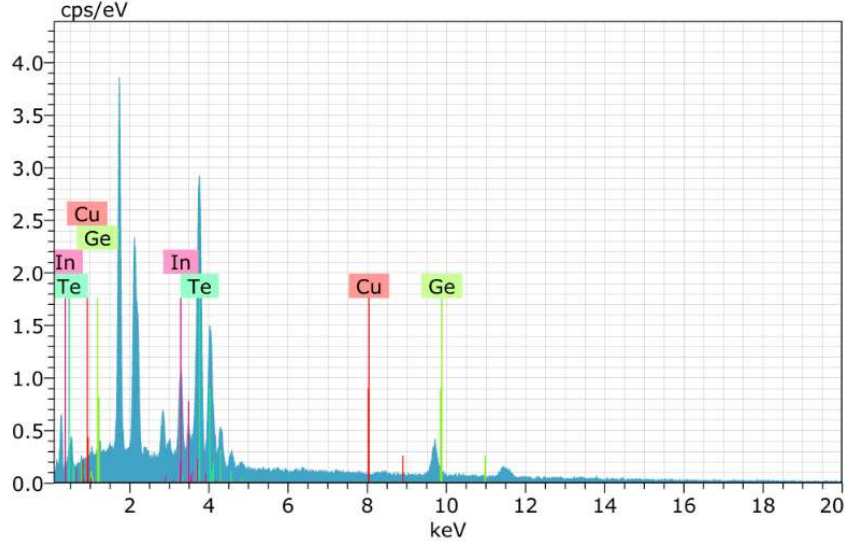
4.2 Üretilen İnce Film Analizleri

4.2.1 İnce Filmlerin Yapısal Analizi-Termal Buharlaştırma Yöntemi

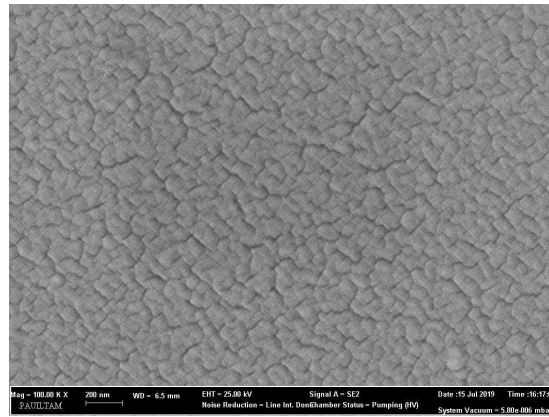
Termal buharlaştırma yöntemi (TBY) ile ortalama 10^{-5} Torr basınç altında $0.6\mu\text{m}$ kalınlığında üretilen ince filmlerin EDS spektrumu Şekil 4.5’ de verilmiştir. EDS spektrumunda her enerji (keV) değerine göre gözlemlenen pikler bir elemente ait olmak ile birlikte, gözlemlenen piklerin şiddeti elementin yapı içeriisindeki miktarını belirlemektedir. Şekil 4.5’den de açıkça görüldüğü üzere, Cu elementinin K_{α} ışımaya ait olan ve yaklaşık 8 keV’ a karşılık gelen noktada belirgin bir pik görünmemektedir. Bütün bu sebeplerden ötürü, termal buharlaştırma sırasında, bakır elementinin buhar akısına katılmadığı ve üretilen ince filmlerde iz elementi olarak kaldığı sonucuna varılmıştır. Tablo-4.2’de TBY ile üretilen ince filmlerin EDS sonuçları yer almaktadır.

Tablo 4.2: İnce Film EDS analiz sonucu-Termal Buharlaştırma Yöntemi

Element	Atom Numarası	Miktar(% Atom Ağırlık)
Te	52	75.60
In	49	16.71
Ge	32	7.52
Cu	29	0.17
		Toplam=100



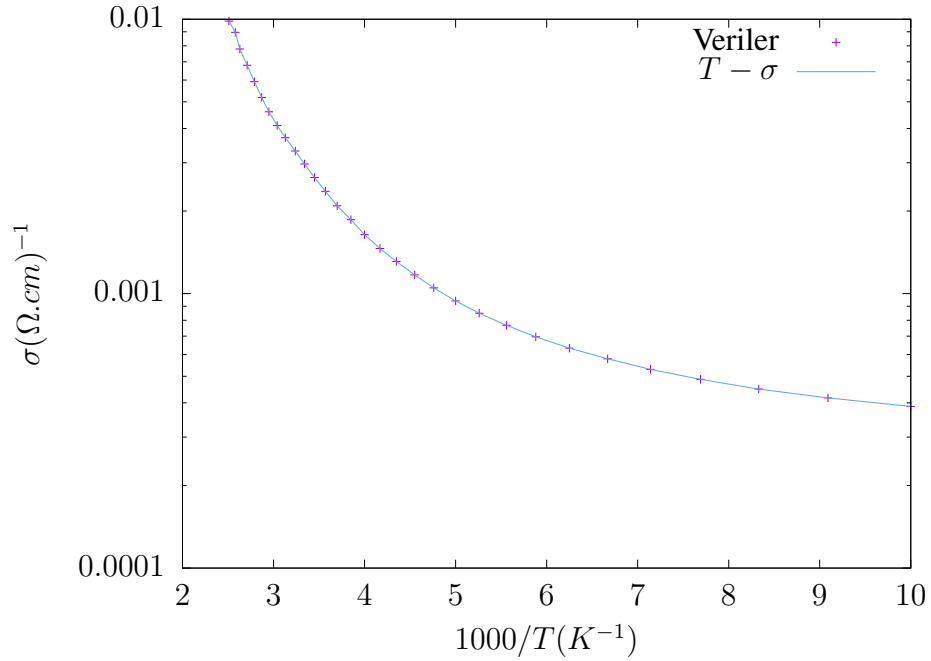
Şekil 4.5: İnce Film EDS spektrumu-Termal Buharlaştırma Yöntemi



Şekil 4.6: İnce Film SEM görüntüsü 100K×
Termal Buharlaştırma Yöntemi

4.2.2 İnce Film Hall Ölçümleri-Termal Buharlaştırma Yöntemi

Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmlerin yaklaşık olarak $(\text{Ge}_{1/3}\text{In}_{2/3})\text{Te}_3$ yapısında kaldığı EDS analizlerinden açıkça görülmektedir. Bu noktada, üretilen ince filmlerin elektriksel özelliklerinin de CuInTe_2 ince filmleri ile farklılık göstermesi beklenen bir davranış şeklidir. Şekil-4.7’de TBY ile üretilen ince filmlerin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri (100-400)K sıcaklık aralığında yarı-logaritmik eksende verilmiştir. Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin sıcaklık ile değişimi üç farklı bölgede incelenebilir.

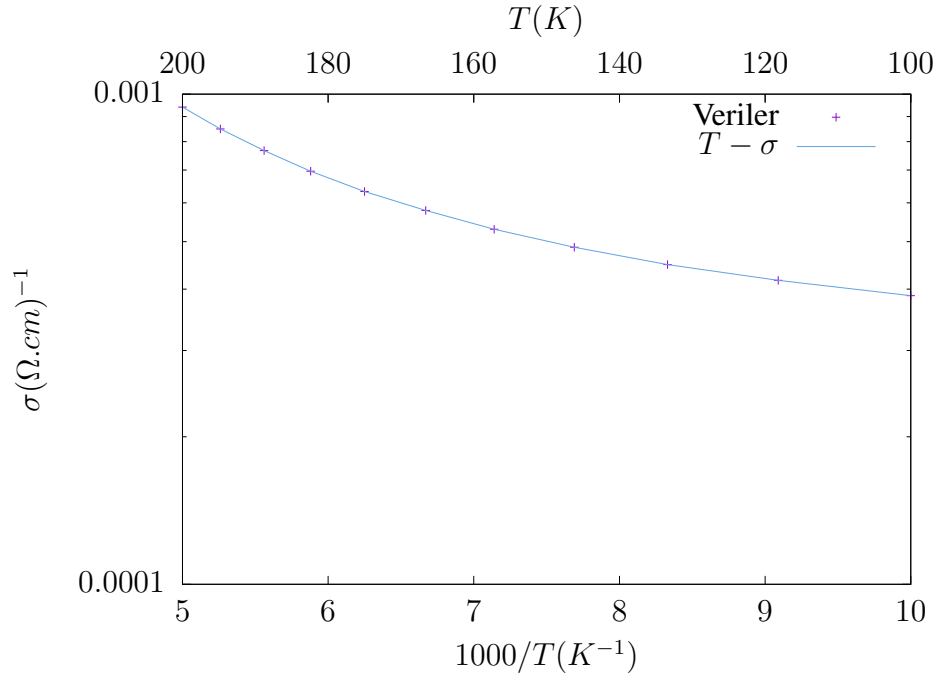


Şekil 4.7: İnce Film iletkenliği-Termal Buharlaştırma Yöntemi

Düşük sıcaklık bölgesinde, 100K-180K arasında iletkenliğin doğrusal bir değişim göstermesi beklenmektedir. Dolayısıyla düşük sıcaklık bölgesi için iletkenlik değişimi $\sigma \approx \exp(-E_a/2kT)$ ifadesine göre analiz edilebilir. Düşük sıcaklık bölgesindeki iletkenliğin sıcaklık ile değişimi Şekil 4.8’de verilmiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde iletkenliğin sıcaklık ile değişiminin oldukça zayıf olduğu Şekil 4.8’de açıkça görülmektedir. Grafik üzerindeki veriler yukarıda belirtilen fonksiyona fit edildiğinde, bu sıcaklık aralığı için aktivasyon enerjisi $E_a = 28\text{meV}$ olarak elde edilir.

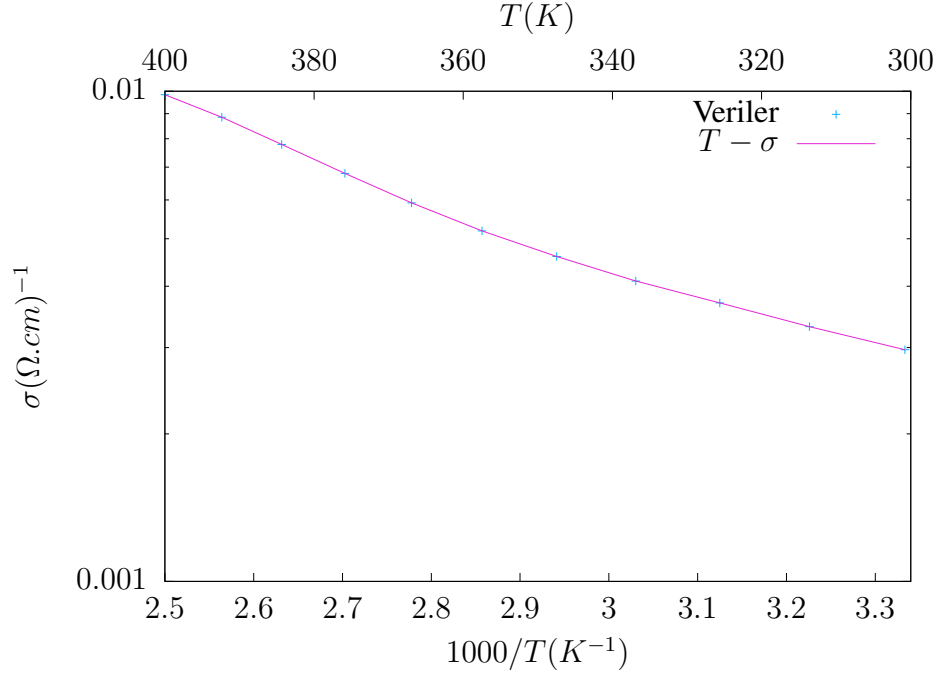
Orta sıcaklık bölgesi olarak tanımlayabileceğimiz ve 200K-300K sıcaklıkları arasında yer alan bölgede, teorik olarak yarıiletkenin taşıyıcı sayısının, kirlilik atomlarının sayısı ile eşit olması ve bu sıcaklık aralığı boyunca taşıyıcı sayısının sabit olması beklenmektedir. Ara sıcaklık bölgesinde sıcaklığa bağlı olarak sınırlı bir şekilde artan iletkenliğin sebebinin, bu sıcaklık bölgesinde aktive olan Ge atomlarından kaynaklanan safsızlık seviyelerinin de iletkenliğe katkıda bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yüksek sıcaklık bölgesi olarak tanımlanabilen ve 300K-400K sıcaklık aralığında ise üretilen ince filmlerin iletkenliğinin sıcaklık ile birlikte hızlı artış gösterdiği belirlenmiştir. Yüksek sıcaklık bölgesinde iletkenliğin sıcaklık ile değişim Şekil 4.9’de verilmiştir. Bu bölgede deney verileri ilgili fonksiyona *fit* edilirse, buradan aktivasyon enerjisi $E_a = 273meV$ olarak elde edilir.



Şekil 4.8: İnce Film iletkenliği: Düşük sıcaklık bölgesi

İnce filmin sıcaklık-öz direnç deney sonucu Şekil 4.10’de verilmektedir. Burada deney verileri $\rho(T) = \rho_0 T^n \exp^{-a/T}$ formunda fonksiyona *fit* edilmiştir. İlgili katsayılar Tablo 4.3’de verilmektedir. İlgili fonksiyon görsel bütünlük adına $T(K) \in (0 - 600)$



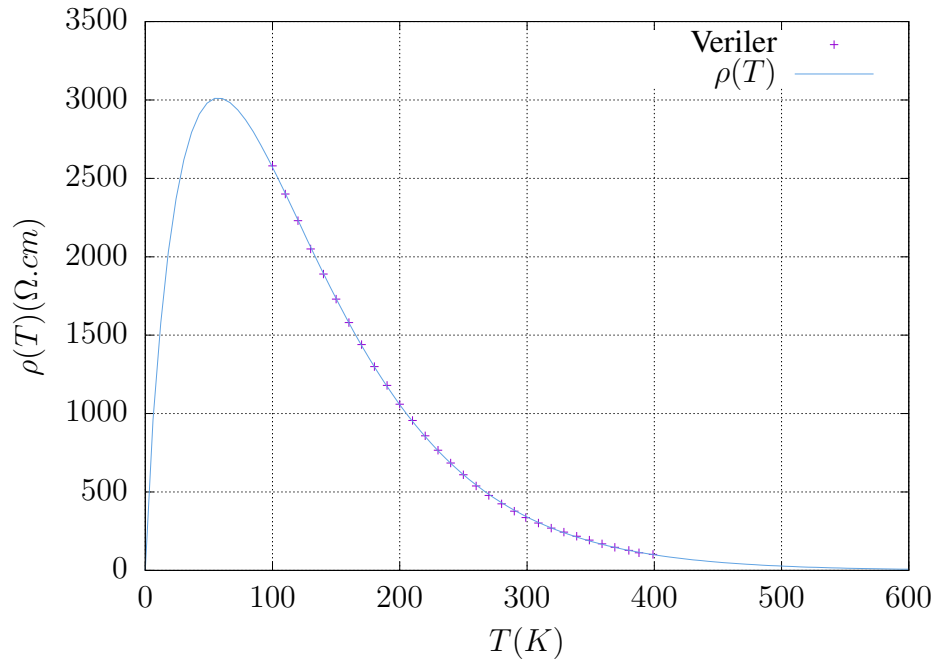
Şekil 4.9: İnce Film iletkenliği: Yüksek sıcaklık bölgesi

arasında verilse de, deney verilerinin alındığı sıcaklık $T(K) \in [100 - 400]$ arasında değerlendirilmesi gerekir.

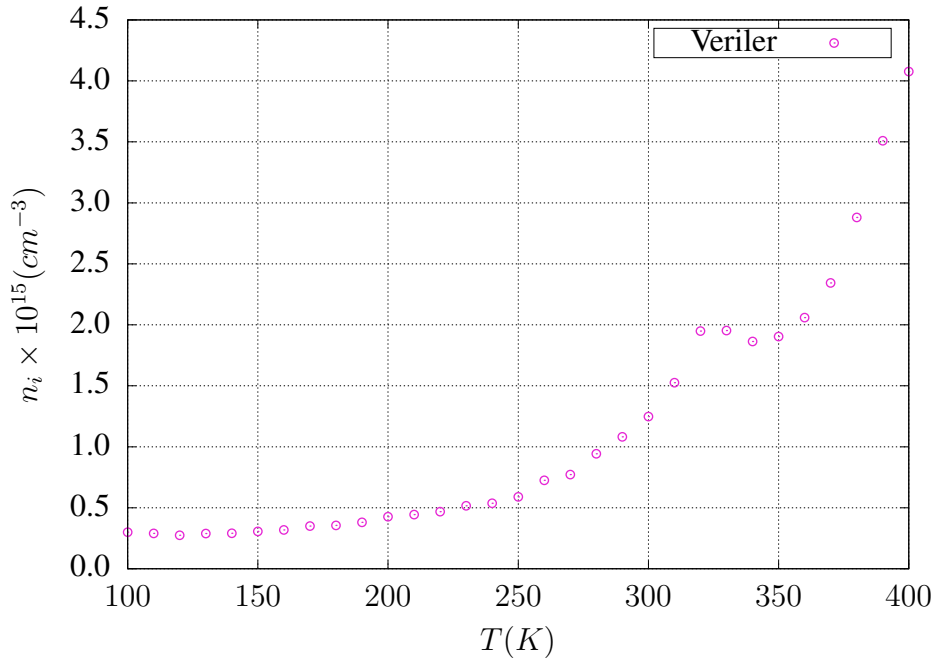
Tablo 4.3: Özdirenç- Fonksiyon Katsayıları

Katsayı	Değer	Standart Hata(%)
ρ_0	228.557	6.796
n	0.845827	1.97
a	0.0147517	0.6905

Hall ölçümleri sonucu taşıyıcı yoğunluğu; ($\#/cm^3$) $n(100K) = 2.99 \times 10^{14}$ ve $n(400K) = 37.8 \times 10^{14}$ ve ortalama $n(300K) = 12.0 \times 10^{14}$ olarak ölçülmüştür. Sıcaklığa bağlı hacimsel taşıyıcı yoğunluğu Şekil 4.11’de verilmektedir. *Hall* ölçümlerine göre ilgili ince film örneği **n-tipi** olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10: İnce Film öz direnç değişimi-Termal Buharlaştırma Yöntemi



Şekil 4.11: İnce Film taşıyıcı yoğunluğu-Termal Buharlaştırma Yöntemi

4.2.3 İnce Film Yapı Analizi-Dr. Blade Yöntemi

Çözücü propilen glikol (PG) ile ve *Dr. Blade* yöntemi kullanılarak üretilen ince filmlerin ait XRD profili Şekil 4.12’de verilmektedir. Üretilen ince filmlerin kristallenme düzlemlerinin, üretilen CuInTe_2 polikristalinin büyüme düzlemleri ile aynı olduğu görülmektedir.

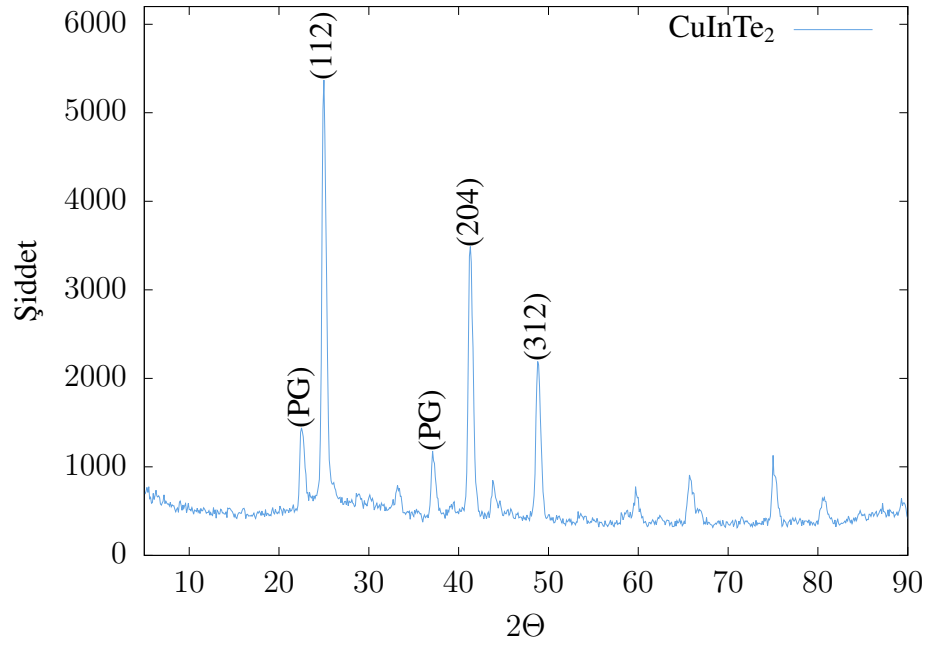
İnce filmlerin kristallenme düzlemleri yaklaşık $25.0^\circ(112)$, $41.3^\circ(204)$ ve $48.8^\circ(312)$ olarak belirlenmiştir.Şekil 4.12’deki XRD difraktogramında, yaklaşık 22.5° ve 37.5° ’lerde gözlemlenen piklerin PG çözücüsüne ait olduğu düşünülmektedir. Film üretimi sonrasında 180°C iki dakika ısıtma ile PG çözücüsünün yapıdan tamamen uzaklaştırılmadığı gözlemlenmiştir.

Dr. Blade yöntemi ile üretilen ince filmlerin EDS spektrumu Şekil 4.13’de, film içerisindeki elementlerin atomik ağırlıkları ise Tablo 4.4’de verilmiştir. EDS spektrumundan görüldüğü üzere, termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerden farklı olarak, 8 keV’de Cu elementine ait pik geri gelmiştir..

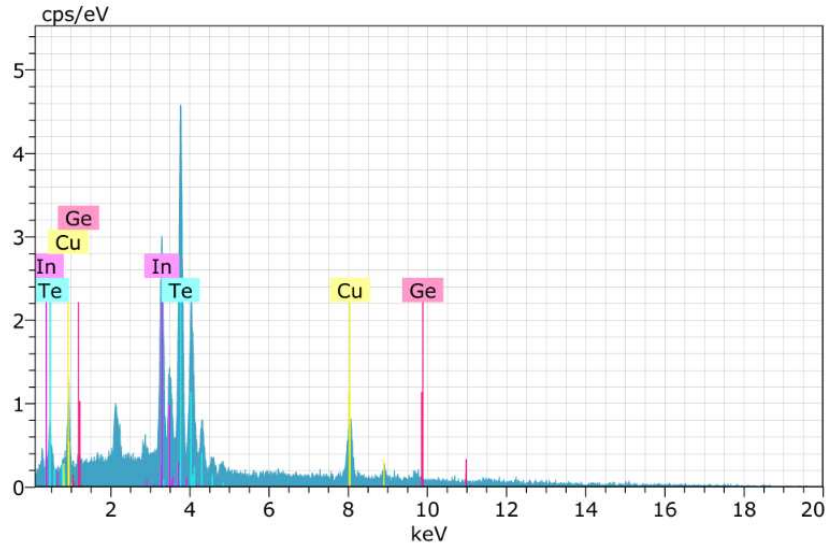
Sinterlenen CuInTe_2 polikristalini, (PG) ile çözerek alttaş üzerine kaplamaya dayalı üretim yöntemi olan *Dr. Blade* yöntemi kullanılarak %1 Ge katkılı CuInTe_2 ince filmlerinin stokiometrik bir şekilde üretilebildiği XRD ve EDS analiz sonuçları ile doğrulanmıştır.

Tablo 4.4: İnce Film EDS analiz sonucu-Dr. Blade Yöntemi

Element	Atom Numarası	Miktar(% Atom Ağırlık)
Te	52	49.22
In	49	23.89
Ge	32	1.60
Cu	29	25.29
		Toplam=100



Şekil 4.12: İnce Film XRD analizi-Dr. Blade Yöntemi

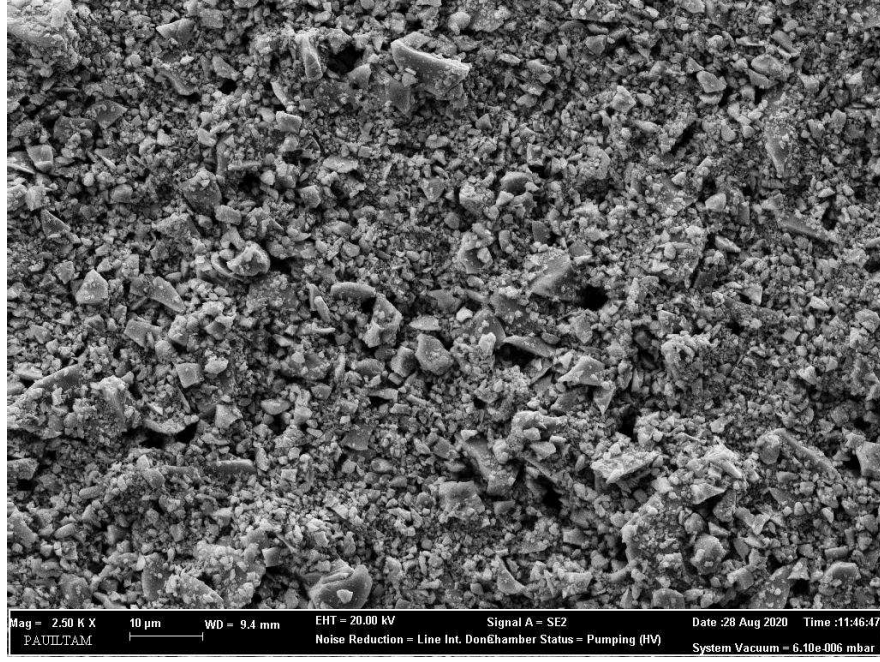


Şekil 4.13: İnce Film EDS spektrumu-Dr. Blade Yöntemi

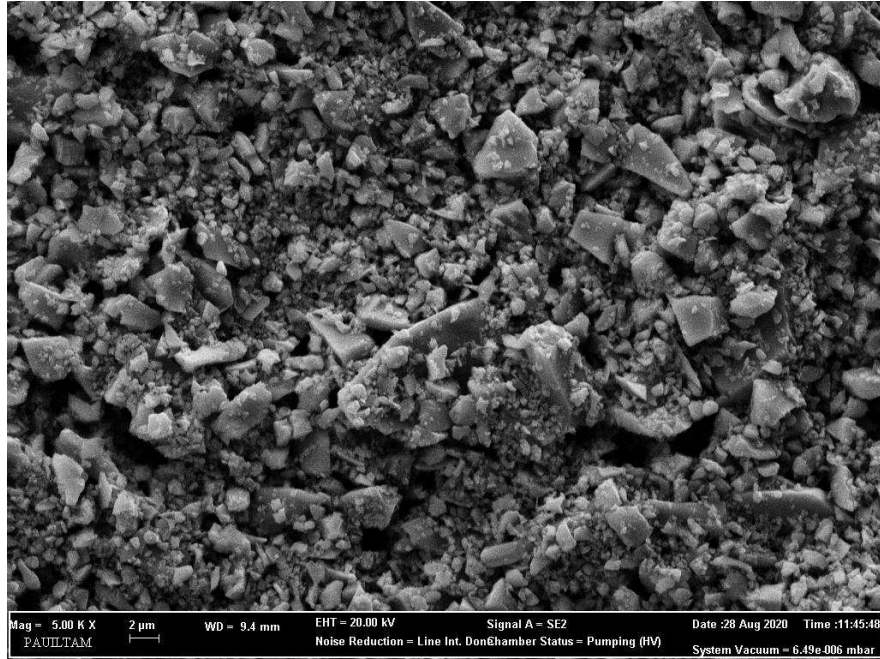
Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de *Dr. Blade* yöntemi ile üretilen ince filmlerin farklı büyütme ölçeklerinde (2500X, 5000X) çekilen SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde, filmlerin tanecik boyutlarının homojen olmadığı, film yüzeyinin pürüzlü olduğu ve yapı içerisinde boşluklar olduğu gözle çarpılmaktadır.

Homojen olmayan tanecik büyüklüğü, toz haldeki polikristalin çözünmesi sırasında, çözünmenin istenilen düzeyde gerçekleşemediğine bir veri olarak kabul edilebilir. Burada denilebilir ki çözücü, çözünen polikristal yapı içersine yeterince ve istenilen ölçüde yedirilememiş, olgunlaşmamış. Bu durum *aging* olarak adlandırılmaktadır. Benzer şekilde, yapı içerisindeki boşluklar da üretim aşamasında görülebilecek etkenler arasındadır. Oluşan boşlukların temel nedeni olarak, çözücünün buharlaştırılarak film yüzeyinden atılması sırasında oluşabilecek yüzey gerilim kuvvetlerinin, etkin hale geçmesi ve yapı içerisinde tutunabilmesi gösterilebilir. Ayrıca bu yöntemde, istenilen ölçüde bir kaplama yapılabilmesi kullanılan alttaş çeşidine de sıkı şekilde bağlı olmaktadır (Sengupta and Sarkar (2015),120).

Bu şekilde sıvı çözücü ve çözünen material tanecikleri arasında yüzey gerilim kuvvetlerinin sebebiyle boşluklar oluşturan macunlar *aerogel* olarak tanımlanmaktadır. Çözücünün elde edilen macun içersinden buharlaştırılarak atılması sırasında çözünen taneciklerin oluşturduğu molekül katarlarının çökmesini engellemek üzere önerilen bir yöntem, çözücünün macun içersinden süper-kritik koşullarda atılmasını sağlamaktır. Oluşan macunun içersindeki çözücü sıvının kritik noktası üzerine çıkılıp çözücü uzaklaştırılırsa, kritik nokta üzerinde yüzey gerilim kuvveti sıfır olacağından moleküler yapının çökmesi engellenip daha düzgün ve istenilen ölçüde kaplama yapılması sağlanabilir (Kulkarni (2011),296).



Şekil 4.14: İnce Film SEM görüntüsü 2500×-Dr. Blade Yöntemi

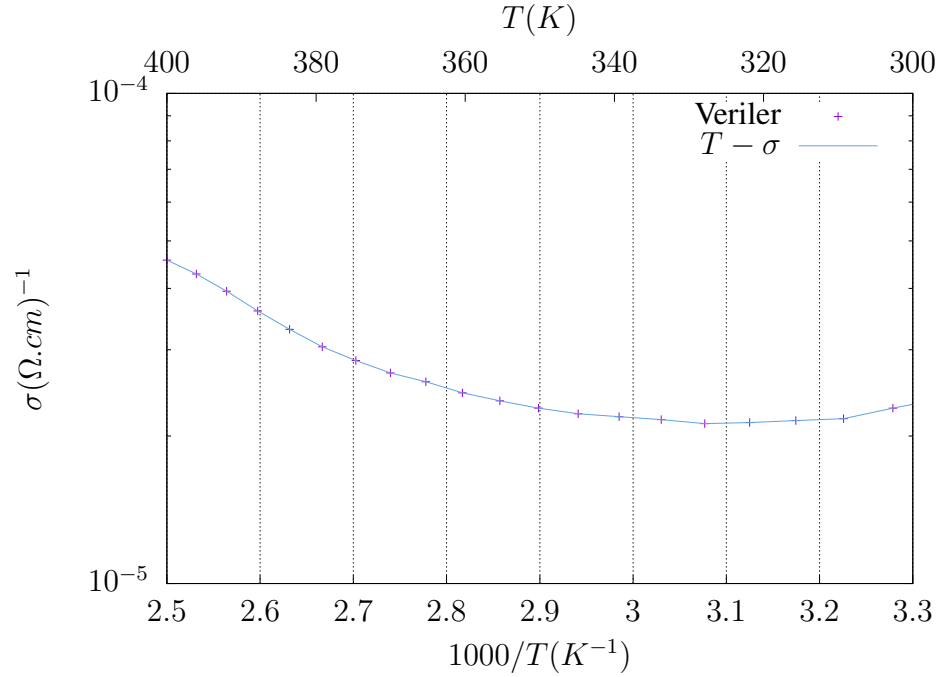


Şekil 4.15: İnce Film SEM görüntüsü 5000×-Dr. Blade Yöntemi

4.2.4 İnce Film Elektriksel Özelliği-Dr. Blade Yöntemi

Bölüm 3’de anlatıldığı üzere *Dr. Blade* yöntemi ile üretilen ince film örneğinin sıcaklığa bağlı elektriksel ölçümleri 300K-400K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. İnce filmlerin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri Şekil 4.16’de verilmektedir.

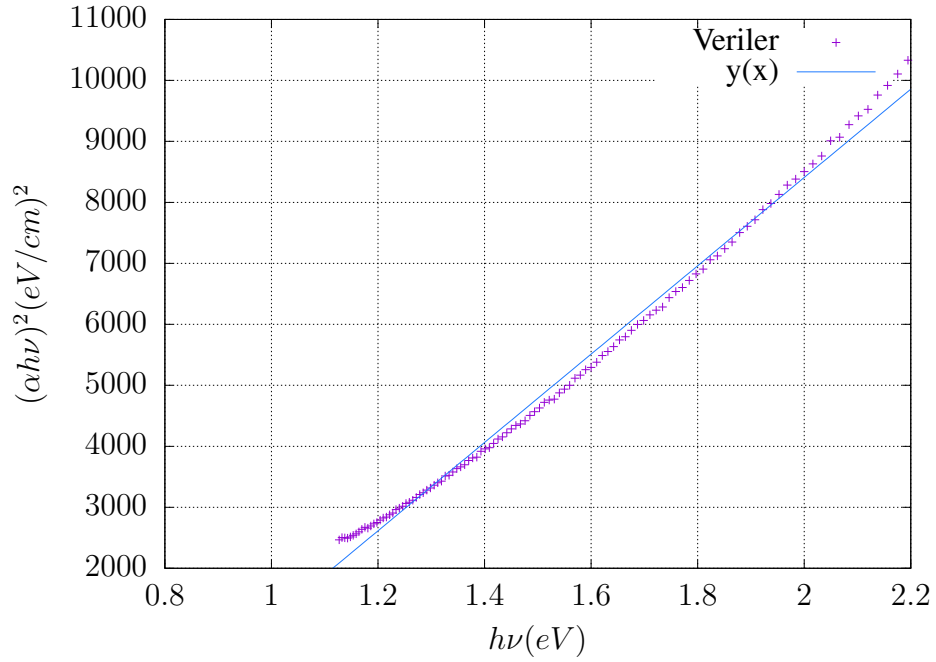
Şekil 4.16’de görülebileceği üzere, üretilen filmin iletkenliği sıcaklık ile üstel bir artış göstererek, klasik yarıiletken davranışı sergilemiştir. Burada, saf yarıiletkenin bant yapısından kaynaklanan ve taşıyıcıların iletim bandına geçme durum olasılığı yine $P_{th}(T) = \exp(-E_{th}/2kT)$ olarak tanımlanabilir. Bu formül aynı zamanda, sıcaklık artışı ile birlikte, iletme katkıda bulunan taşıyıcıların sayısının sıcaklık ile üstel bir artış gösterdiğini ifade etmektedir. Bu forma eğer ilgili verileri doğrusallığın görüldüğü 370K-405K arası sıcaklıkta uygulanırsa, buradan $E_{th} = 0.43eV$ olarak bulunur.



Şekil 4.16: İnce Film iletkenliği-Dr. Blade Yöntemi

4.2.5 İnce Film Optik Soğurma Özelliği-Dr. Blade Yöntemi

Bölüm 3.3.3'de anlatıldığı üzere ince filmin optik band aralığını belirleyebilmek üzere soğurma ölçümü 190 – 1100nm ışık dalga boyu aralığında alınmıştır. CuInTe_2 yarıiletkenin doluluk ve iletim bandları karşılıklı yönelimli olduğundan $\Delta k = 0$ optik olarak direkt geçişli band yapısını barındırdığı bilinmektedir. Optik soğurma deney sonucu Şekil 4.17'de verilmektedir. Burada ilgili veriler $y(x) = ax + b$ formunda fonksiyona *fit* edilmiştir. Sonuç katsayıları Tablo 4.5'de verilmektedir. Buradan x eksenini kesim noktası $(2000 + 6077)/7243$ alınarak ince film optik band aralığı $E_g = 1.115\text{eV}$ bulunur. Bu değer önceki çalışmalar ile uyum içindedir (Subash A. (2011),Mobarak M. (2004)).



Şekil 4.17: İnce Film optik soğurma-Dr. Blade Yöntemi

Tablo 4.5: Soğurma- Fonksiyon Katsayıları

Katsayı	Değer	Standart Hata(%)
a	7242.88	0.7889
b	-6077.14	1.48

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Güneş enerjisi hücrelerinde optik enerji band aralığı açısından optimum band aralığı bulunan I – III – VI grubu üçlü yarıiletken CuInTe_2 polikristali (%1Ge) katkılı olarak üretilmiştir. Termal buharlaştırma yöntemi ve *Dr. Blade* yöntemi kullanılarak elde edilen ince film formunda CuInTe_2 yarıiletkeninin, yapısal ve içerik analizleri XRD, SEM-EDS birimleriyle yapılarak, ince filmlerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik özellikleri ve optik soğurma özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen kaynak malzeme CuInTe_2 polikristalinin XRD analizleri sonucunda kristal büyüme düzlemlerinin önceki çalışmalarla uyum içerisinde, 24.8° (112) düzlemi, 41.06° (204) düzlemi ve 48.6° (312) düzlemi olarak gerçekleştiği saptanmıştır. SEM-EDS analizleri sonucunda ise CuInTe_2 polikristalinin istenilen şekilde stokiometrik ölçülerde 1:1:2 oranında elde edildiği saptanmıştır. Elde edilen polikristal, ince filmlerin üretiminde kullanılmıştır.

Termal buharlaştırma yöntemi ile elde edilen ince filmlerin EDS analizi sonucunda bakır elementinin yapıya katılmadığı ve ince filmlerin yapısal olarak $(\text{Ge}_{1/3}\text{In}_{2/3})\text{Te}_3$ fazında kaldığı saptanmıştır. Ancak *Hall* etkisi ölçümleri sonucu elde edilen ilgili ince filmin yarıiletken özelliği taşıdığı ve sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik tepkisinin beklentilerin üzerinde kararlı olduğu saptanmıştır.

Hall etkisi ölçümleri sonucu düşük sıcaklık bölgesi (100K-180K) arasında aktivasyon enerjisi $E_a = 28\text{meV}$, yüksek sıcaklık bölgesi (300K-400K) arasında aktivasyon enerjisi $E_a = 273\text{meV}$ olarak bulunmuştur. Ölçümlerin alındığı tüm sıcaklık bölgesi (100K-400K) arasında sıcaklığa bağlı öz direnç değişimi $\rho \approx T^n \exp(-aT)$ formunda fonksiyona ortalama ilgili katsayı hatası %1 oranı ile uyum sağladığı saptanmıştır. Bu form ilgili sıcaklık aralığında teorik olarak verilen form ile aynıdır.

Dr. Blade yöntemi kullanılarak elde edilen ince filmlerin EDS analizi sonucu, kabul edilebilir sınırlar içerisinde stokiometrik ölçülerde 1:1:2 oranında ve yaklaşık

(%1Ge) katkılı olarak elde edildiği belirlenmiştir. SEM görüntülerinin incelenmesi sonucu elde edilen ince filmlerin tanecik yapınının homojen olmadığı ve yapısal olarak kararsız olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca XRD analizleri sonucu elde edilen ince filmlerin kristal büyüme düzlemlerinin değişmediği ancak ince filmler içerisinde çözücü propilen glükol izlerine rastlanmıştır.

Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu, 300K-400K sıcaklık arasında ilgili ince filmin termal aktivasyon enerjisi $E_{th} = 0.43eV$ olarak bulunmuştur. Optik soğurma ölçümleri $190nm - 1100nm$ görünür ışık dalgaboyu aralığında gerçekleştirilmiş ve optik enerji band aralığı $E_g = 1.115eV$ olarak bulunmuştur. Bu değer önceki yapılan çalışmalarda bulunan değerden yaklaşık olarak 50meV fazladır. Ancak rapor edilen önceki çalışmalarda $CuInTe_2$ ince filmleri çok farklı yöntemlerle elde edilmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada farklı olarak, %1Ge katkılanma yapılması ve farklı üretim yöntemi kullanılması sebebi ile fark olması şaşırtıcı değildir.

Bununla beraber bu çalışmada ölçülen optik enerji band aralığı foton-elektrik dönüşümü açısından optimum band değerine daha yakındır. Elde edilen $E_g = 1.115eV$ Si oda sıcaklığı enerji band aralığına çok yakındır. Bununla birlikte Si optik olarak direkt geçişli band yapısına sahip olmadığından elde edilen optik direkt band geçişli $CuInTe_2$ ince filmleri foton-elektrik dönüşümü açısından optimum değerleri taşımaktadır.

6. KAYNAKLAR

- William D. Callister. *Material Science and Engineering*. John Wiley and Sons, USA, 7th edition, 2007.
- P. Falaras. Nanostructured TiO₂ films for dsscs prepared by combining doctor-blade and sol–gel techniques. *J Mater Sci*, 196:243–248, 2008.
- Rudolf P. Huebener. *Conductors, Semiconductors, Superconductors*. Springer, Switzerland, 2015.
- O. Karabulut. *Structural, Electrical and Optical Characterization of N and Si Implanted GaSe Single Crystal Grow by Brigman Method*. PhD thesis, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 2003.
- Sulabha K. Kulkarni. *Nanotechnology: Principles and Practices*. Springer, India, 2011.
- Nandu B. C. Manorama L. Characterization of electrochemically deposited CuInTe₂ thin films for solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 123: 122–129, 2014.
- Umesh K. Misra and Jasprit Singh. *Semiconductor Device Physics And Design*. Springer, The Netherlands, 2008.
- Shaban H. T. Mobarak M. Characterization of CuInTe₂ crystals. *Materials Chemistry and Physics*, 147(3):439–442, 2004.
- P. Moeck. Introduction to nano science. <https://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>, 2015.
- Warren P. D. Heavens S. N. Dharmadasa I. M. Muftah G. E. A., Samantilleke A. P. Electrochemical deposition of CuInTe₂ layers for applications in thin film solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21:373–370, 2010.

- C. Rincon S. M. Wasim, A. LaCruz Vielma. Optical absorption study of CuInTe_2 crystals grown from near-stoichiometric compositions. *Solid State Communications*, 51(12):935–937, 1984.
- J. G. Albornoz S. M. Wasim. Electrical and optical properties of CuInTe_2 . *phys. stat. sol.*, 110:575, 1988.
- Amretashis Sengupta and Chandan Kumar Sarkar. *Introduction to Nano*. Springer, Berlin Heidelberg, 2015.
- Jignasa V. Gohel Siddhant B. Patel. Effect of type of solvent on the sol-gel spin coated CZTS thin films. *Physics and Astronomy International Journal*, 4(1):126–129, 2017.
- Chaure N. B. Subash A. Growth of copper indium telluride CuInTe_2 thin films using electrochemical route for photovoltaic application. *Nepal Journal of Science and Technology*, 12:318–323, 2011.
- Helmut F. Wolf. *Semiconductors*. John Wiley and Sons, Canada, 1971.
- Peida Wang Yuhan Zhong. Electronic structures and optical properties of CuAgInTe thin films for solar cell applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 84:42–49, 2018.