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

Ag KATKILI ZnSe İNCE FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BUĞRA DORUM

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2023

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



Ag KATKILI ZnSe İNCE FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BUĞRA DORUM

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2023

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.

Buğra DORUM

ÖZET

Ag KATKILI ZnSe İNCE FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ BUĞRA DORUM

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI (TEZ DANIŞMANI:PROF. DR. KORAY YILMAZ) DENİZLİ, AĞUSTOS 2023

Bu çalışmada; Ag katkılı ZnSe ince filmlerinin, tavlanmamış ve 500°C sıcaklıkta tavlanmış numunelerinin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri, sıcaklığa bağlı Hall Etkisi, XRD, SEM-EDS, AFM ve optik soğurma ölçümleri ile araştırılmıştır.

İlk aşamada sinterleme yöntemi ile % 1 Ag katkılanan Zn ve Se elementlerinden, külçe halde ZnSe:Ag polikristal numunesi elde edilmiş ve termal buharlaştırma (PVD) yöntemi ile cam alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Elde edilen ince filmlerden bir tanesi 500°C'de tavlanmıştır. PVD yöntemi ile büyütülen ince filmler üzerinde yapılan yapısal analizler sonucunda filmlerin kübik yapıda olduğu ve tavlama sonrasında daha düzenli bir kristal yapıya geçtikleri gözlenmiştir. Numunelerin elektriksel özelliklerinin tespiti için, sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ve Hall etkisi ölçümleri yapılmıştır. Tavlanmamış numunenin yüksek direnç göstermesinden dolayı sadece 500°C'de tavlanmış numune için elektriksel iletkenlik ve Hall ölçümleri yapılabilmiştir. Filmlerin sıcaklıkla elektriksel iletkenliklerinin üstel artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Filmlerin akım-voltaj ölçümlerinden farklı sıcaklık aralıklarında iki farklı aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve bu değerler 200-325 K aralığında 21,03 meV, 325-375 K aralığında 86,27 meV olarak hesaplanmıştır. Hall ölçümleri sonucunda oda sıcaklığında, özdirenç değeri $1,23 \times 10^4 (\Omega.cm)$ olarak, Hall mobilitesi $5,19 \times 10^1 (cm^2 V^{-1} s^{-1})$, taşıyıcı yoğunluğu 4.22×10^{12} (cm⁻³) olarak bulunmuştur. Hall ölçümlerinde taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklıkla arttığı tespit edilmiş ve numunenin p-tipi yarıiletken olduğu saptanmıştır. AFM analizleri sonucunda, tavlanmamıs numunedeki yüzey pürüzlülüğü, tavlandıktan sonra azalmıstır. Yasak enerji bant aralıkları, UV/VIS spektrofotometresinde 190-1100 nm aralığında incelenmiş ve tavlamaya bağlı olarak bant aralıklarının 2,83 eV 'tan 2,78 eV'a düştüğü tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnSe:Ag, İnce Film, Hall Etkisi, Termal Buharlaştırma, AFM, SEM-EDS, XRD.

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF Ag DOPED ZnSe THIN FILMS

MSC THESIS BUĞRA DORUM

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. KORAY YILMAZ)

DENİZLİ, AUGUST 2023

In this study; structural, electrical and optical properties of Ag-doped ZnSe thin films, unannealed and annealed at 500°C, were investigated by temperaturedependent Hall Effect, XRD, SEM-EDS, AFM and optical absorption measurements.

In the first stage, ZnSe:Ag polycrystalline sample in ingot form was obtained from Zn and Se elements doped with 1% Ag by sinterization and grown on glass substrates by thermal evaporation (PVD) method. One of the thin films obtained was annealed at 500°C. As a result of the structural analyzes performed on the thin films grown by the PVD method, it was observed that the films were in cubic structure and changed to a more crystalline structure after annealing. Temperature-dependent electrical conductivity and Hall Effect measurements were made to determine the electrical properties of the samples. Due to the high resistance of the unannealed sample, electrical conductivity and Hall measurements could only be carried out for the annealed sample at 500°C. It was observed that the electrical conductivity of the films increased exponentially with increasing temperature. Two different activation energies were found from the current-voltage measurements of the films at different temperature ranges and these values were calculated as 21.03 meV in the 200-325 K range and 86.27 meV in the 325-375 K range. As a result of Hall measurements, the resistivity value was found as $1.23 \times$ 10^4 (Ω .cm), Hall mobility as 5.19×10^1 (cm²V⁻¹s⁻¹), carrier density as 4.22×10^{12} (cm^{-3}) at room temperature. Hall measurements revealed that the carrier density increased with increasing temperature and it was determined that the sample was a p-type semiconductor. As a result of AFM analysis, the surface roughness of the unannealed sample decreased after annealing. The band gaps of the forbidden energy were examined in the range of 190-1100 nm with the UV/VIS spectrophotometer and it was determined that the band gaps decreased from 2.83 eV to 2.78 eV depending on the annealing.

KEYWORDS: ZnSe:Ag, Thin Film, Hall Effect, Thermal Evaporation, AFM, SEM-EDS, XRD.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i			
ABSTRACTii				
İÇİNDEKİLER iii				
ŞEKİL LİSTESİ	V			
TABLO LİSTESİ	vii			
SEMBOL LİSTESİ	viii			
ÖNSÖZ	ix			
1.GİRİŞ	1			
1.1 Önceki Çalışmalar	2			
2.TEORİK BİLGİ	4			
2.1 Yarıiletkenler	4			
2.2 Katkısız (Saf) Yarıiletkenler	9			
2.3 Katkılı Yarıiletkenler	10			
2.3.1 N-tipi Yariletkenler	10			
2.3.2 P-tipi Yarıiletkenler	11			
2.4 Yarıiletkenlerde Tasıyıcı Yoğunluğu	12			
2.5 Yarıiletkenlerde Tasıvıcı İletim Mekanizmaları	13			
2.5.1 Sürüklenme Akım Yoğunluğu	14			
2.5.2 Difüzvon Akım Yoğunluğu	15			
2.6 Hall Olavi	16			
2.7 Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri	18			
3.DENEYSEL YÖNTEM	21			
3.1 Giris	21			
3.2 Bilesiğin Olusturulması	21			
3.3 İnce Film Büyütme	23			
3.3.1 Alttasların Temizlenmesi	23			
3.3.2 Termal Buharlastırma Yöntemi ile İnce Film Üretimi	24			
3.4 Tavlama	28			
3.5 Metal Kontak Büvütme İslemi	28			
3.6 Elektriksel Karakterizasvon Ölcümleri	31			
3.6.1 Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik Ölcümleri	31			
3.6.2 Sıcaklığa Bağlı Hall Etkişi Ölcümleri	31			
3.7 İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu ve Element Analizi	35			
3.7.1 X-Isınımı Kırınımı Analizi	35			
3.7.2 Enerii Dağılımı Spektrofotometresi (EDS) ve Taramalı Ele	ktron			
Mikroskobu (SEM) analizi	35			
3.7.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi				
3.8 Optik Karakterizasyon				
3.8.1 Optik Soğurma Sistemi				
4.DENEYSEL BULGULAR ve TARTISMA	40			
4.1 Ag Katkılı ZnSe Toz Numunesinin Yapısal Analizi				
4.2 Termal Buharlastırma Yöntemi ile Üretilen Filmlerin Yanısal Anal	lizleri			
4.2.1 XRD Analizi				
4 2 2 SEM ve EDS Analizi	46			
	10			

4.2.3 AFM Analizi	49
4.3 Elektriksel Karakterizasyon	50
4.3.1 Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik	
4.3.2 Hall Etkisi Ölçüm Sonuçları	
4.4 Optik Karakterizasyon	55
4.4.1 Optik Soğurma Ölçümleri	55
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	59
6.KAYNAKLAR	62

ŞEKİL LİSTESİ

Sekil 2.1 : a) İletken b) Yalıtkan c) Yarıiletken Enerii Bant Diyagramı	4
Sekil 2.2 : II. III. IV. V ve VI. grup elementler	5
Sekil 2.3 : Valans, iletim ve vasak enerii bantları	6
Sekil 2.4 : Yalıtkanlarda enerii bant modelinin gösterimi	6
Şekil 2.5 : İletken ve yarıiletken malzemelerin özdirençlerinin sıcaklığa bağlı	
değişimi	7
Şekil 2.6 : Yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi	8
Şekil 2.7 : Katkısız yarıiletken ve katkılı yarıiletkenlerde Fermi Seviyeleri	8
Şekil 2.8 : T=0 K için katkısız yarı iletken Fermi seviyesi gösterimi	9
Şekil 2.9 : Katkılama sonrası bağ yapısı ve fazlalık elektronun gösterimi	11
Şekil 2.10 : N-tipi yarı iletkenlerde fermi seviyesi	11
Şekil 2.11 : Katkılama sonrası bağ yapısı	12
Şekil 2.12 : Yarıiletken üzerinde Hall olayı gösterimi	17
Şekil 2.13 : a) $hv = E_g$ b) $hv > E_g$ c) $hv < E_g$ durumları için optik soğurma şem	ası
	.19
Şekil 2.14 : Fotonların l kalınlıklı bir yarı iletkende soğurulması	20
Şekil 3.1 : Kuvartz tüp içerisinde sentezlenen ZnSe:Ag	.22
Şekil 3.2 : Proterm Yatay Fırın	22
Şekil 3.3 : Agat havanda ezilerek toz hale getirilmiş ZnSe:Ag polikristali	
Şekil 3.4: Vaksis PVD-Handy termal buharlaştırma sistemi	
Şekil 3.5 : Vaksis PVD-Handy cihazı iç mekanizması	
Şekil 3.6 : PVD yönteminde, potadaki toz polikristalin görüntüsü	.27
Şekil 3.7 : PVD yöntemi ile üretilen ZnSe:Ag ince filmler	.27
Şekil 3.8 : Teflon bant ile sarılmış bakır maskeler	29
Şekil 3.9 : Ag kontak kaplama öncesi tutucu üzerinde ince filmler	29
Şekil 3.10 : Ag kontak kaplama sonrası tutucu üzerinde ince filmler	30
Şekil 3.11 : Gümüş kontak kaplı ZnSe: Ag ince film	30
Şekil 3.12 : Hall ölçüm cihazı şeması	32
Şekil 3.13 : Van der Pauw geometrisine uygun kontaklar	32
Şekil 3.14 : Van der Pauw geometrisine uygun direnç ölçümü	.33
Şekil 3.15 : Hall voltajı ölçüm şeması	34
Şekil 3.16 : SEM cihaz iç yapı şeması	36
Şekil 3.17 : Ornek ile elektronun etkileşmesi	37
Şekil 3.18 : AFM Cihazi	37
Şekil 3.19 : AFM iç mekanizması	38
Şekil 3.20 : UV/VIS spektrofotometre cihazı	39
Şekil 3.21 : Spektrofotometreye ait iç şema	39
Şekil 4.1 : % I katkılı ZnSe:Ag toz numunenin EDS spektrumu	.41
Şekil 4.2 : % l katkılı ZnSe:Ag polikristaline ait X-işini difraktogrami	.42
Şekil 4.3 : 70000 büyütme altında toz ZnSe:Ag numunesinin SEM görüntüsü	.43

Şekil 4.4 : T0 numune için XRD analizi	44
Şekil 4.5 : T1 numune için XRD analizi	44
Şekil 4.6 : ZnSe:Ag ince filmlerin T0 numunesine ait SEM görüntüsü	46
Şekil 4.7 : ZnSe:Ag ince filmlerin T1 numunesine ait SEM görüntüsü	47
Şekil 4.8 : T0 numunesine ait AFM görüntüsü	49
Şekil 4.9 : T1 numunesine ait AFM görüntüsü	49
Şekil 4.10 : T1 numunesine ait elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişimi	51
Şekil 4.11 : T1 numunesinin sıcaklık-taşıyıcı yoğunluğu grafiği	52
Şekil 4.12 : T1 ince filminin Ln(p) – 1000/T grafiği	53
Şekil 4.13 : T1 ince filminin Sıcaklığa bağlı Hall mobilitesi	54
Şekil 4.14 : T1 ince filminin $Log(\mu) - Log(T)$ grafiği	55
Şekil 4.15 : T0 numunesi için optik soğurma ölçümü	56
Şekil 4.16 : T1 numunesi için optik soğurma ölçümü	57
Şekil 4.17 : T0 ve T1 numunelerinin karşılaştırmalı optik soğurma grafikleri	57

TABLO LÍSTESÍ

Sayfa

Tablo 3.1 : İnce filmlerin isimlendirilmesi	.28
Tablo 4.1 : ZnSe:Ag toz numunenin EDS analizleri	.40
Tablo 4.2 : Toz ZnSe:Ag, T0 ve T1 numuneler için hesaplanan parametreler	.45
Tablo 4.3 : ZnSe:Ag ince filmlerin T0 numunesine ait EDS ölçüm değerleri	.48
Tablo 4.4 : ZnSe:Ag ince filmlerin T1 numunesine ait EDS ölçüm değerleri	.48
Tablo 4.5 : T1 numunesinin 300 K'de Hall ölçüm verileri	.52
Tablo 4.6 : T0 ve T1 numunesine ait yasak enerji bant aralığı	.58

SEMBOL LİSTESİ

Ec	:	İletim bandı enerji seviyesi
E_V	:	Valans bandı enerji seviyesi
E_g	:	Yasak enerji aralığı enerjisi
E_F	:	Fermi enerji seviyesi
E_D	:	Donör seviyesi
E_A	:	Akseptör seviyesi
ρ	:	Özdirenç
σ	:	İletkenlik
n	:	İletim bandındaki elektron yoğunluğu
р	:	Valans bandındaki hol yoğunluğu
V_d	:	Ortalama sürüklenme hızı
k	:	Boltzmann sabiti
h	:	Planck sabiti
m_p	:	Holün kütlesi
me	:	Elektronun kütlesi
m_p^*	:	Holün etkin kütlesi
m_n^*	:	Elektronun etkin kütlesi
μ	:	Mobilite
α	:	Soğurma katsayısı
E	:	Elektrik alan
V_H	:	Hall voltajı
R_H	:	Hall sabiti
Ι	:	Geçen ışın şiddeti
Iθ	:	Gönderilen ışın şiddeti
J	:	Akım yoğunluğu
J_n	:	Elektronların akım yoğunluğu
J_p	:	Hollerin akım yoğunluğu
λ	:	Dalga boyu
V	:	Frekans
B	:	Manyetik alan
F_L	:	Lorentz kuvveti
N_C	:	İletim bandındaki etkin durum yoğunluğu
N_V	:	Valans bandındaki etkin durum yoğunluğu
D_n	:	Hol difüzyon katsayısı
D_p	:	Elektron difüzyon katsayısı

ÖNSÖZ

Tez sürecimde, konumun belirlenmesinden yazım aşamasına kadar, bilgi, tecrübe ve ilgisini eksik etmeyen danışmanım Prof. Dr. Koray YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Hem deneysel hem tez yazımı hem de grafik ve analizler kısmında tüm tecrübe, bilgi ve hoşgörüsü ile yardımda bulunan Dr. Öğretim Görevlisi Duygu Takanoğlu BULUT, Doç. Dr. Murat Kaleli, Dr. Havva Elif LAPA, Öğretim Görevlisi Süleyman Çelik, Araştırma Görevlisi Alirıza Şahin'e ve Cansu Aytuğ'a teşekkürlerimi sunarım.

Maddi-manevi desteklerini esirgemeden, sabırla ve sevgiyle beni bu yolda yürüten aile üyelerime de ayrıca teşekkür ederim.

1.GİRİŞ

İnce filmler, teknolojik olarak yarıiletken devre elemanlarıdırlar ve endüstriyel alanlarda kullanımları oldukça geniş ve yaygındır. Teknolojilerin hızla gelişmesi ile birlikte elektrikli ev aletleri, güneş pilleri, fotodedektörler, bilgisayarlar, uydular gibi birçok cihaza temel oluşturmaktadır.

Fiziksel ve kimyasal özellikleri ve geniş bant aralığı (2,7 *eV*) sebebi ile IIB-VIA grubu elementleri arasında ZnSe en yaygın kullanıma sahip olanıdır. CdTe, GaAs, ZnS, CdSe, PbS, CdS diğer yaygın kullanıma sahip olan polikristallerdir.

Atomik katman biriktirme, termal buharlaştırma, elektrokimyasal depolama, kimyasal ve püskürtme ile depolama gibi birçok farklı yöntem ile yarıiletken ince filmler elde edilebilmektedirler (Hamurcu 2014).

İnce filmler. kalınlığı 1 *um*'den daha ince vapılar olarak adlandırılmaktadırlar. Bu ürünler, atomların ya da moleküllerin, kaplanacağı yüzeye vakum ortamında birer birer dizilmesi ile elde edilmektedir (Coşkun 2013). Yarıiletkenler, iletkenlikleri kontrol edilebildiği için, istendiklerinde iletken ya da olarak da kullanılabilmektedirler. Yarıiletkenleri, yalıtkan metaller ve yalıtkanlardan ayıran en önemli özelliği enerji bant aralıklarıdır. Bazı yarıiletken malzemeler, doğada hali hazırda bulunurken, bazıları ise kimyasal ya da fiziksel yöntemlerle elde edilerek yarıiletken özellik kazanmaktadırlar. Yarıiletkenler, belirli bir enerjiye sahip ve yasak enerji aralığı olarak adlandırılan bir boşluğa sahiptir. Yasak enerji aralığından daha yüksek bir enerjiye maruz kaldıklarında valans bandından iletim bandına geçen taşıyıcılar sayesinde iletkenlik özelliği kazanmaktadır.

Genellikle örnek verdiğimiz CdTe, GaAs, ZnS, CdSe, PbS, CdS gibi ikili ve CdIn₂ Te₄, CuInSe₂ gibi üçlü yarıiletken bileşikler çalışılırken, son yıllarda CdIn₂ Se₃, 2 Te₀, 8 gibi dörtlü bileşikler de çalışılmaya başlanmıştır. Bu çalışmada, sıklıkla kullanılmakta olan ZnSe bileşiğinin, Ag ile sinterleme yöntemiyle katkılanması ve oluşan ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri, tavlama öncesi ve sonrası olarak incelenecektir.

1.1 Önceki Çalışmalar

Literatürde Ag katkılı ZnSe bileşiği üzerine çok az sayıda çalışma bulunmakla birlikte bu malzemeler için, ticari amaçlarla üretim kolaylığı, maliyet, çevresel etkenler gibi durumlar göz önüne alınarak farklı üretim yöntemleri kullanılmıştır.

2014 yılında Y. Hamurcu, yüksek lisans tez çalışmasında, elektrokimyasal yöntem kullanarak ITO ve Si üzerine ZnSe ince film elde etmiştir. Zn kaynağı olarak ZnClO₄, Se kaynağı için ise H₂ SeO₃ ve SeO₂ bileşikleri kullanılmıştır. ITO filmleri aseton içerisinde 3 dakika ultrasonik banyo ile işleme alınmış ve ultra saf su ile temizlendikten sonra, ITO direnci azaltılması amacıyla 300°C'de 30 dakika tavlanmıştır. Sonrasında ZnClO₄ elektroliti ve H₂ SeO₃ destek elektroliti ile hazırlanan çözeltide -1,4 V katodik potansiyelle 60°C sıcaklıkta 1 saat bekletilmiş ve ZnSe ince film ITO üzerine biriktirilerek elde edilmiştir. UV analiz sonucunda ise ZnSe ince filmin yasak enerji aralığının 2,57 *eV* olarak hesaplandığı bildirilmiştir (Hamurcu 2014).

2014 yılında N. A. Shah ve arkadaşları, kapalı alan süblimasyon (CSS) tekniği ile, ZnSe filmlerini Ag ile katkılayarak, katkının etkisini XRD ve UV analizleriyle incelemişlerdir. Bu teknikle önce kristalden ZnSe film elde edilmiş, sonrasında Ag ile katkılanmıştır. Literatürde 2,70 *eV* olan ZnSe numune için, ürettikleri ZnSe filmde 2,66 *eV*, Ag katkısı sonrası ise 2,62 *eV* değerine ulaşarak, bu yöntemle katkıladıklarında yasak enerji bant aralığının azaldığını bildirmişlerdir (N. A. Shah ve diğ. 2014).

M. M. Jolandan ve ekibi, 2015 yılında atomik katman biriktirme yöntemi ile ZnSe:Ag ince film üretimini gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemde, ilk etapta iki aşamalı bir teknikle ZnSe ince film elde edilmesi, sonrasında ise yine kimyasal yöntem kullanımı ile Ag katkılaması yapılmıştır. ZnSe ince filmi, NaSeSO₃ 70°C ultra saf su (deiyonize) içerisinde 4 saat çözelti elde edilip süzülmesinden sonra, ZnSO₄ , Hidrazin ve NaOH ile karıştırılarak, substratların suya daldırılarak 27°C'de 2 saat bekletilmesi sonucu 70 *nm* kalınlığında elde edilmiştir. Elde edilen ZnSe ince film, katkılanmadan önce ultra saf su ile 5 dk ultrasonik ortamda temizlenmiştir ve azot(N₂) ortamında 150°C'de 30 dakika tavlanmıştır. ZnSe ince filmleri, AgNO₃ çözeltisine 30 saniye daldırıldıktan sonra, 5 dakika boyunca ultra saf su ile temizlenmiştir ve tekrar 150°C N₂ ortamında 30 dakika tavlandıktan sonra katkılama işlemi tamamlanarak ZnSe:Ag ince filmi elde edilmiştir. Filmin incelemeleri Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve UV/VIS ile gerçekleştirilmiştir. UV/VIS incelemeleri sonucunda katkılı filmin yasak enerji bandının 2,57 *eV* olduğu bildirilmiştir (Jolandan ve diğ. 2015).

2021 yılında M. Karaman, termal buharlaştırma yöntemini kullanarak, ZnSe toz kristalini Ag ile katkılandırmıştır. Elde edilen numunenin XRD ve AFM ile incelemesi yapılmıştır. Numuneye herhangi bir tavlama işlemi uygulanmadan incelemeler yapılmıştır. İncelemeler sonucunda kristal yapının korunduğu, Ag katkısı arttıkça, difüzyon safsızlığından dolayı yüzey pürüzlerinin arttığının gözlemlendiği belirtilmiştir. Hesaplamalar sonucu, yasak enerji bant aralığının, literatürde belirtilen 2,7 *eV* değerine yakın olduğunun tespit edildiği bildirilmiştir. (Karaman 2021).

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Yarıiletkenler

Elektrik iletkenliklerine göre katı maddeleri iletken, yalıtkan ve yarıiletken olarak üç gruba ayırabiliriz. Bu üç gruba ayrılan metaller, yalıtkanlar ve yarıiletkenler arasındaki farklar, katıların bant teorisi ile açıklanmaktadır. Katılarda atomların dalga özellikleri sebebi ile elektronların düşük enerji seviyesinden yukarıya doğru enerji seviyelerini doldurmaları bazı enerji seviyelerinde yasaklanmıştır. Bantlar, bu izin verilen enerji seviyelerine göre şekillenmektedir. T=0 K'de elektronların tam doldurduğu seviyeye valans bandı adı verilir ve valans bandındaki elektronlar iletime katılmazlar. Valans bandından hemen sonra gelen boş seviye ise iletim bandı olarak adlandırılmaktadır. İletkenlerde valans bandı ve iletim bandı iç içe geçmiş haldeyken, yarıiletken ve yalıtkanlarda ise yasak enerji aralığı bulunmaktadır. Yalıtkanlarda yasak enerji aralığı elektronun ısıl enerjisinden çok büyük iken, yarıiletkenlerde bu bant 1 eV civarındadır. Yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve atom cinsine göre yasak enerji aralıkları 0,1 eV ile 5 eV arasında değişebilmektedir (Kara 2008).



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

- (a) Valans bandı (E_{ν}) ile iletim bandı (E_c) iç içe geçmiş durumda olduğu için elektronlar serbestçe hareket etme kabiliyetine sahiptir.
- (b) Yasak enerji aralığı (E_g) çok büyük olduğu için, elektronların yasak enerji aralığını aşabilmesi için 5 eV üzeri enerji ile uyarılması gereklidir.
- (c) Mutlak sıfır (T=0K) sıcaklığında tam dolu valans bandı ile boş haldeki iletim bandının, sıcaklık artışıyla yasak enerji bandı değerine eşit ya da daha büyük bir enerji ile uyarılma durumuna geçen elektronlar, valans bandından iletim bandına atlayarak, hem kendileri hem de artlarında bıraktıkları holler(deşikler) ile iletkenliğe katkıda bulunurlar.

Yarıiletken madde oluşumunda, Ge, Si gibi doğada yarıiletken halde bulunan maddeler dışında ikili üçlü bileşiklerle de yarıiletken maddeler oluşturulabilmektedir. Oluşturmak istenilen yarıiletkenin, elektriksel ve optik özelliklerine göre IIB-VIA, IIIA-VA maddeleri kullanımı oldukça yaygın olanlarıdır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: II, III, IV, V ve VI. Grup elementler.

Bu maddelerin elektron yapıları sayesinde oluşturdukları bileşikler belirli bant yapılarına sahip olmaktadırlar. Bu bant yapılarının incelenebilmesi için, iletim bandı ve valans bandı özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Atomlar arası bağı oluşturan elektronların bulunduğu temel seviye bandına valans bandı adı verilmektedir. Elektronların, yasak enerji aralığı ve üzerindeki enerjilere sahip olarak geçiş yaptığı ve iletkenliğin oluşmasını sağlayan, valans bandı üzerindeki izin verilen enerji bandı ise iletim bandı olarak adlandırılmaktadır. İletkenlik sıcaklığa bağımlı olarak geliştiğinden, yarıiletkenlerin valans elektronları mutlak sıfırda (T=0~K) iletim bandına geçememektedirler. Sıcaklığın arttırılması ile birlikte bu valans bandındaki elektronlar, yasak enerji bandını aşacak gerekli termal enerji ve hareketliliğe sahip olduklarında, valans bandından iletim bandına geçerek iletken hale gelmektedirler. (Colinge ve Colinge 2005). Valans bandı, iletim bandı ve aralarındaki yasak enerji bandı (E_g) Şekil 2.3'deki gibidir.



Şekil 2.3: Valans, iletim ve yasak enerji bantları.

Şekil 2.3'te gösterildiği üzere, elektronlar aşması gereken yasak bant aralığı (E_g) sınırını aşacak kadar enerjiye sahip olmalıdırlar. İletkenler ve yarıiletkenlerde yük taşıyıcılar elektronlar ve hollerdir. Holler, valans bandından iletim bandına geçen elektronların bıraktıkları boşluklar olarak adlandırılmaktadır. *T* sıcaklığı, *k* Boltzmann sabitini temsil etmek üzere elektronların ve hollerin sadece sıcaklıklarından dolayı sahip olduğu enerjiye termal enerji denir (Ökten 1994).

Şekil 2.4: Yalıtkanlarda enerji bant modelinin gösterimi.

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi, yalıtkanlarda, elektronların iletim bandına geçebilmesi için gereken *kT* değeri, yasak bant aralığı değerinden çok çok küçüktür. Bu nedenle valans bandı tamamen dolu olmasına rağmen iletim bandı ise tamamen boş kalır ve elektriği iletemezler (Kittel, 1996).

Sıcaklık, iletken ve yarıiletken maddelerin elektriksel iletkenliğinde büyük bir etkendir. Şekil 2.5'te iletken ve yarıiletkenlerde özdirencin sıcaklığa bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. İletkenlerde lineer bir şekilde artış gösterirken, yarıiletken malzemede ise sıcaklık arttıkça üstel olarak bir azalış görülmektedir.

Şekil 2.5: (a) iletken (b) yarıiletken malzemelerin özdirençlerinin sıcaklığa bağlı değişimi (Caferov 1998).

İletkenlerdeki lineer artış, sıcaklık artışı ile elektronların, Fononların, kristal yapı kusurları ile çarpışması ve bu çarpışmalarının hareketlerini kısıtlamasından kaynaklıdır. Yarıiletkenlerde ise sıcaklık artışıyla birlikte özdirencin üstel olarak azalması, termal enerjisi artan elektronların iletim bandına geçmesi sonucu iletkenliğin arttığını göstermektedir. Özdirençteki azalış ve iletkenlikteki artış, yasak enerji aralığının yarıiletkenin karakteristik özelliği üzerinde ne kadar etkili olduğunu göstermektedir (Şekil 2.6).

Şekil 2.6: Yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklığa bağlı değişimi (Sarı 2008).

Sonlu sıcaklıklarda ise yarıiletkenlerin elektronlarının dağılımı ve yoğunluğu Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile belirlenmektedir. Elektronlar tarafından % 50 oranında işgal edilme ihtimali olan seviye Fermi enerjisi veya Fermi seviyesi olarak geçmektedir ve istatistiksel olarak elektronların dağılımını belirlemede ve katkılı – katkısız yarıiletkenlerde atom konsantrasyonunu açıklamakta kullanılmaktadır. Metallerde enerji bandı içerisinde yer alan Fermi enerjisi, yarıiletkenler ve yalıtkanlarda ise valans bandı ile iletkenlik bandı arasında yer almaktadır (Coligne ve Coligne 2005, Erol ve Balkan 2013).

Şekil 2.7'de yarıiletkenlerde Fermi seviyesinin konumu gösterilmektedir. Katkısız yarıiletkenlerde bu seviye iletkenlik ve valans bandı arasında yer alırken, katkılı yarıiletkenlerde katkı sonrası oluşan P-tipi ve N-tipi yarıiletken türüne göre yeri değişkenlik gösterebilmektedir.

Şekil 2.7: Katkısız yarıiletken (sol) ve katkılı yarıiletkenlerde (sağ) Fermi Seviyeleri.

2.2. Katkısız (Saf) Yarıiletkenler

Safsızlık veya örgü kusuru içermeyen bir yarıiletken malzeme katkısız (saf) yarıiletken olarak tanımlanır. Böyle bir malzemede mutlak sıfırda serbest yük taşıyıcıları bulunmamaktadır. Yani valans bandı elektronlarla tam olarak doldurulmuştur (holler yok) ve iletim bandında serbest elektronlar bulundurmamaktadır. Sıcaklık arttıkça kırılmış valans bağların sayısı artar ve bu nedenle serbest elektronların ve hollerin konsantrasyonu artar. Katkısız yarıiletkenlerde iletkenlik bandındaki elektronların yoğunluğu, valans bandındaki hollerin yoğunluğuna eşittir. Çünkü bir elektron termal uyarılma sonucu geride bir boşluk bırakarak iletim bandına geçer. Bu malzemelerde elektrik alan ve termal enerji etkisi ile uyarılan elektronlar yasak enerji aralığını atlayarak iletim bandına geçerler ve böylelikle iletimi sağlarlar. Katkısız yarıiletkenlere örnek olarak Germanyum (Ge) ve Silisyum (Si) verilebilir.

Sıcaklık artışıyla valans elektronlarının iletim bandına geçişi ile, valans bandında ardında bıraktıkları holler, elektron-hol çifti oluşturmakta ve valans bandındaki holler ile iletkenlik bandındaki elektronların sayıları birbirine eşit olmaktadır. Bu aşamada hol ve elektronların kütlelerinin yaklaşık olarak eşit olduğu kabul edilirse Fermi enerjisi bantların tam ortasında yer alır. Katkısız yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça taşıyıcı sayısı da arttığı için iletkenlikleri de doğru orantılı olarak artacaktır (Neamen 2012). Katkısız yarıiletkenler için Fermi enerjisinin yeri Şekil 2.8'de gösterilmiştir.

Şekil 2.8: T=0 K için katkısız yarıiletken Fermi seviyesi gösterimi.

2.3. Katkılı Yarıiletkenler

Bir yarıiletkendeki yük taşıyıcılarının sayısı uygun safsızlıkların yarıiletkenin kristal örgüsü içine ilave edilmesi ile arttırılabilir. Safsızlık ilavesi ile kristaldeki elektron veya hol yoğunluğu değiştirilebilir. Bir yarıiletkende çoğunluk taşıyıcıları elektronlar, azınlık taşıyıcıları holler olursa bu tür yarıiletkenler N-tipi yarıiletken, çoğunluk taşıyıcıları holler, azınlık taşıyıcıları elektronlar olursa P-tipi yarıiletken olarak adlandırılır.

Katkısız bir yarıiletken safsızlık atomlarıyla katkılandırıldığında, malzemenin mevcut elektronik durumları değişir ve yarıiletkenin özelliğinde önemli değişiklikler oluşur. Bu özellikler safsızlıklara bağlı olduğundan, malzeme katkılı yarıiletken olarak adlandırılır. Örneğin, IV. grup elementi olan Germanyum (Ge), V. grup elementi olan Arsenik (As) atomu ile katkılandırıldığında, As atomunun en dış yörüngesinde bulunan 5 elektronundan 4 tanesi, Ge atomuyla kovalent bağ yaparlar. Geride kalan 1 elektron ise zayıf bağlı olarak kalır. Bu durumda çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olduğundan bu tip yarıiletkenlere N-tipi yarıiletkenler denir. Eğer Ge kristali, III. grup elementi olan İndiyum (In) ile katkılandırılırsa, In atomunun 3 elektronu Ge atomunun 4 elektronundan 3'ü ile bağ yaparlar. Ge ve In arasında bir bağ boşta kalır, bu boştaki bağ pozitif yük taşıyıcısı olarak davranır ve iletim, holler tarafından sağlanmış olur. Bu durumda çoğunluk taşıyıcıları holler olduğundan P-tipi yarıiletkenler olarak adlandırılırlar.

2.3.1. N-Tipi Yarıiletkenler

Katkılama sırasında, 5 harici elektrondan 4'üne ihtiyaç duyulan arsenik, antimon veya bizmut gibi periyodik tabloda V. grupta yer alan beş değerli (pentavalent) yabancı atomlar katkılama için kullanılmaktadır. Bu atomların 5. Elektronu, bağ yapabileceği bir elektron ortağı bulamadığı için elektronun kristal yapıya olan bağı zayıftır ve küçük bir sıcaklıkta bile yabancı atomdan kopmaktadır (Şekil 2.9). Elektronun serbest kalmasıyla başlangıçta nötr olan yabancı atom kararlı bir pozitif iyona dönüşmektedir. Mevcut yük taşıyıcılarının çoğunluğunun işaretinin eksi olması nedeniyle katkılanmış bu yarıiletkene N-tipi yarıiletken denir. Buradaki azınlık taşıyıcılar hollerdir.

Şekil 2.9: Katkılama sonrası bağ yapısı ve fazlalık elektronun gösterimi.

N-tipi yarıiletkende katkılanan atomlar yasak enerji aralığında bulunur ve bu nedenle Fermi seviyesi, hemen bu katkı atomları ile iletim bandı arasında yer almaktadır (Şekil 2.10).

Şekil 2.10: N-tipi yarıiletkenlerde Fermi seviyesi.

2.3.2. P-Tipi Yarıiletkenler

N-tipi yarıiletkenlerin aksine, 3 valans atomuna sahip III. grup elementleri ile katkılama yapılmaktadır ve elektron fazlalığı yerine holler oluşturularak, bu boşluklar ile iletim sağlanmaktadır. Üç değerli atomlar arasında indiyum, galyum ve bor sayılabilmektedir. Bu yabancı atomlar, ilave elektron alabildiklerinden dolayı alıcı (akseptör) adı verilir.

Mevcut yük taşıyıcılarının çoğunluğunun işaretinin artı olması nedeniyle katkılanmış bu yarıiletken tipine P-tipi yarıiletken denir. Benzer şekilde elektronlar elektrik iletimine katılırlar, ancak bunlar azınlıkta kalmaları nedeniyle azınlık taşıyıcıları olarak adlandırılırlar.

Şekil 2.11: Katkılama sonrası bağ yapısı.

Şekil 2.11'de görüldüğü gibi, İndiyum atomu Germanyum kafese yerleştirildiğinde komşu Germanyum atomunun dördüncü valans elektronu, indiyumda 3 adet valans elektronu olduğundan kendisine uygun bir elektron bulamaz, böylece bir elektron yeri boş kalır. Bu boşluk kolayca komşu atomun elektronu ile doldurulur. Böyle yarıiletkenlerde, ikili bağlardan kaynaklanan hol sayısı artar. Başlangıçta nötr olan indiyum atomu, bir elektronun gelmesi sonucu negatif bir iyona dönüşür.

Bir P-tipi yarıiletkende elektrik iletimini ağırlıklı olarak bahsettiğimiz hol iletimi şekillendirir. Eğer P-tipi yarıiletkene gerilim uygulanırsa, elektronlar pozitif elektroda, holler ise negatif elektroda doğru göç ederler ve sonuçta pozitif yük taşıyıcıların üstlendiği bir elektriksel iletim gerçekleşir.

2.4. Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Yoğunluğu

Taşıyıcı yoğunluğu olarak adlandırdığımız elektronlar ve hollerin sayısı, yarıiletken aygıtın özelliklerini ve çalışma yapısını belirleyen en önemli unsurdur. Elektron ve hollerin sayısının belirlenmesinde ise Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

$$f(E) = \frac{1}{\frac{(E-E_f)}{1+e^{\frac{(E-E_f)}{kT}}}}$$
(2.1)

olarak verilir ve burada Boltzmann sabiti (k) ve Fermi enerji seviyesi (E_f) olarak verilmektedir.

Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığında olduğunda $(E-E_f) >> kT$ varsayımıyla, dağılım fonksiyonu Maxwell-Boltzmann yaklaşımı ile verilmektedir (Neamen 2012).

$$f(E) = \frac{1}{1+e^{\frac{(E-E_f)}{kT}}} \approx exp\left[\frac{-(E-E_f)}{kT}\right]$$
(2.2)

Bir yarıiletkenin valans ve iletim bantlarında bulunan elektronların ve hollerin sayısı Maxwell-Boltzmann yaklaşımı ile verilebilmektedir. Katkılı ya da katkısız yarıiletkenler termal dengede olduklarında hol ve elektron konsantrasyonu

$$n_0 = N_c exp\left[\frac{-(E_c - E_f)}{kT}\right]$$
(2.3)

$$p_0 = N_v \exp\left[\frac{-(E_f - E_v)}{kT}\right]$$
(2.4)

olarak verilir. Burada N_{ν} valans bandındaki, N_c ifadesi ise iletkenlik bandındaki etkin durum yoğunluğunu belirtmektedir. Bu yoğunluklar sırası ile,

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$
(2.5)

$$N_{\nu} = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$
(2.6)

olarak yazılabilmektedir. Sırasıyla elektron ve hollerin kütleleri m_n^* ve m_p^* olarak verilmiştir ve *h* Planck sabitidir (Colinge ve Colinge 2005, Neamen 2012).

2.5 Yarıiletkenlerde Taşıyıcı İletim Mekanizmaları

Bir yarıiletkenin elektriksel özellikleri, içerdiği yüklü parçacıklarının hareketlerinin incelenmesi ile tespit edilmektedir. Yarıiletkende elektron ve hollerin hareketleri sonucu akım oluşmaktadır ve bu parçacıkların hareketine ise elektriksel iletim denmektedir. Elektrik alan etkisinde parçacıkların sürüklenmesi ile oluşan sürüklenme ve yük taşıyıcılarının yoğunluğunun değişimi ile oluşan difüzyon akımı bir yarıiletken için iki temel iletim mekanizmasıdır ve bu bölümde ele alınacaktır (Neamen 2003, Takanoğlu 2017).

2.5.1 Sürüklenme Akım Yoğunluğu

Sürüklenme akımı, elektrik alan etkisi altında yüklerin kazandığı net hareket olarak tanımlanmaktadır. Bu elektrik alan, yarıiletken malzeme üzerinde elektron ve hollerin net hareketlerine sebep olup, onlara ivme kazandırmak sureti ile akımı oluşturmaktadır.

Ortalama sürüklenme hızında (v_d) , hareket eden pozitif hacim yük yoğunluğunun (ρ) oluşturduğu sürüklenme akım yoğunluğu;

$$J_{s \ddot{u} r \ddot{u} k len m e} = \rho v_d \qquad (A/cm^2) \tag{2.7}$$

olarak verilir. Burada hacim yük yoğunluğu pozitif hollerden meydana gelirse sürüklenme akım yoğunluğu;

$$J_{(p)s\"{u}r\"{u}klenme} = (ep)v_{dp}$$
(2.8)

olmaktadır. Hollerden meydana gelen sürüklenme akım yoğunluğu $J_{(p)$ sürüklenme, yük miktarı *e*, hol yoğunluğu *p* ve hollerin ortalama hızı ise v_{dp} olarak verilmektedir.

Bir elektrik alan uygulandığında ise hollerin etkin kütlesi m_p^* , bu elektrik alan altında hollerin ivmesi *a*, uygulanan elektrik alan ise *E* olduğunda;

$$F = m_p^* a = eE \tag{2.9}$$

olarak verilmektedir. Eğer elektrik alan sabit ise, parçacıkların hızlarının doğrusal ivme ile artması beklenir. Yüklü parçacıkların hız karakteristiği, yarıiletkendeki örgü atomları ve kirlilik etkisi ile değişkenlik gösterebilmektedir (Coligne ve Coligne 2005, Neamen 2012).

Yarıiletken içerisindeki holler, elektrik alan altında ivmelenerek hız kazanmaktadırlar. Yarıiletkeni oluşturan kristal yapı içerisindeki atomlarla yüklü parçacıklar çarpışarak enerjilerinin tamamını ya da bir kısmını kaybedecek ve hemen sonrasında yeniden enerji kazanarak hızlanacaktır. Saçılma olayı yeniden başlayana kadar tekrar tekrar bu çarpışmalar devam edecektir. Bu aşamada yüklü parçacık, elektrik alanla doğru orantılı olarak bir v_{dp} sürüklenme hızı kazanacaktır.

Hol mobilitesi şeklinde de adlandırılan μ_p , orantı etkeni olacak şekilde hollerin sahip olduğu ortalama hız;

$$v_{dp} = \mu_p E \tag{2.10}$$

olarak verilir.

Mobilite, yarıiletken içerisindeki parçacıkların elektrik alana maruz kaldığındaki hareketlerini açıklaması açısından oldukça önemli bir unsurdur. $J_{(p)$ sürüklenme olarak verilen hollerin sürüklenme akım yoğunluğunu mobilite ile yazmak istersek;

$$J_{(p)s\"{u}r\"{u}klenme} = (ep)v_{dp} = ep\mu_p E$$
(2.11)

şeklinde verilir. Burada elektrik alan ile hollerin sürüklenme akımları aynı yöndedir. Yine aynı şekilde elektronların ortalama hızı v_{dn} , elektron yoğunluğu nve yük miktarı e olmak üzere, elektronlara ait sürüklenme akım yoğunluğu;

$$J_{(n)s\"{u}r\"{u}klenme} = (-en)v_{dn} = (-en)(-\mu_n E) = en\mu_p E$$
(2.12)

şeklinde tanımlanır. Denklemde, elektronların net yük yoğunluğunun negatif olmasından dolayı *n* negatif olarak verilmiştir. Hollerin aksine ve negatif yüklü olmalarından dolayı elektronlar, elektrik alanın tam tersi yönünde hareket etmektedirler ancak sürüklenme akımı ise elektrik alanla aynı yöndedir.

Toplam sürüklenme akım yoğunluğu, elektrik alan altında yarıiletken içerisindeki hem hollerin hem de elektronların sürüklenme akımına katkısından dolayı, her iki taşıyıcının sürüklenme akımlarının toplamı şekinde;

$$J_{\text{sürüklenme}} = e(\mu_e n + \mu_h p)E$$
(2.13)

şeklinde verilir (Neamen 2003, Takanoğlu 2017).

2.5.2 Difüzyon Akım Yoğunluğu

Hollerin ve elektronların difüzyonu, yarıiletkende akıma neden olmaktadır. Taşıyıcıların, yüksek konsantrasyonlu kısımdan düşük konsantrasyonlu kısıma hareket etmesine difüzyon denmektedir. Elektronların ve hollerin difüzyon akım yoğunluklarını;

$$J_n = eD_n \frac{dn}{dx} \tag{2.14}$$

$$J_p = -eD_p \frac{dp}{dx} \tag{2.15}$$

şeklinde verebiliriz. Hollerin difüzyon kat sayısı D_n , elektronların difüzyon kat sayısı D_p , elektron yükü ise *e* olarak tanımlanmıştır. Difüzyon akım yoğunluğu ve sürüklenme akım yoğunluğu toplamı ise, toplam akım yoğunluğu olarak;

$$J = en\mu_n E + ep\mu_p E + eD_n \frac{dn}{dx} - eD_p \frac{dp}{dx}$$
(2.16)

tanımlanmaktadır (Neamen 2012).

2.6 Hall Olayı

Akım geçiren iletkene, geçen akıma dik yönde manyetik alan etki ettiğinde, iletkenin uçları arasında potansiyel fark meydana gelecektir. Potansiyel fark sebebiyle holler ve elektronlar yarıiletkenin zıt kutuplarına hareket edecektir. Lorentz kuvveti olarak adlandırılan bu kuvvet, manyetik alandan ötürü zıt kutupların oluşmasına sebep olmaktadır. Yönü z olan yarıiletkene manyetik alan uygulandığında, sürüklenen hareketli q yükleri v_x hızı ile hareketine devam ederken bu yüklere etkiyen Lorentz kuvveti;

$$\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{B}} = q(\boldsymbol{v}\boldsymbol{x}\boldsymbol{B}) = q(\boldsymbol{v}\boldsymbol{i}\,\boldsymbol{x}\,\boldsymbol{B}\boldsymbol{k}) = -q\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{x}}\boldsymbol{B}_{\boldsymbol{z}}\,\boldsymbol{j}$$
(2.17)

olarak verilir. Lorentz kuvveti etkisi ile pozitif ve negatif yükler zıt kutuplara çekilerek ayrılırlar ve bu ayrılmalar sonucunda iç elektrik alan oluşmaktadır. Bu

olayın gerçekleşmesine Hall olayı, meydana gelen elektrik alana ise Hall alanı denir. Yarıiletkenlerin mobilitesi, taşıyıcı yoğunluğu, N-tipi ya da P-tipi oluşu Hall olayı ile belirlenmektedir ve bu sayede yarıiletkenin elektronik özellikleri de tespit edilebilmektedir (Turton 2000).

P-tipi ve J_x akım yoğunluğuna sahip, akım geçiren bir yarıiletken incelendiğinde, yarıiletkene paralel yönde elektrik alan (E_x) ve dik yönde manyetik alan (B_z) etkisi altında, hollerin ve elektronların zıt kutuplara yöneldiği görülecektir. Bir başka deyişle yarıiletkenin alt kısmında negatif yükler, üst kısmında ise pozitif yükler toplanacaktır (Şekil 2.12).

Şekil 2.12: Yarıiletken üzerinde Hall olayı gösterimi (Orton 2004).

y doğrultusunda, denge durumunda hiçbir akım olmayacağı için elektrik alan kuvveti (F_E) ve Lorentz kuvveti (F_B) birbirine eşit olacaktır. Bu aşamada kuvvetler;

$$qE_y = qv_x B_z \tag{2.18}$$

$$E_y = v_x B_z \tag{2.19}$$

şeklinde verilmektedir. Bu dengede, E_y ile verilen y yönünde Hall alanı olarak tanımlanan alan oluşmaktadır. Hall voltajı oluşumuna neden olan Hall alanı, yarıiletkende bir potansiyel fark yaratmaktadır. Oluşan Hall voltajı;

$$V_H = E_y h \tag{2.20}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu denklemde numunenin y doğrultusundaki genişliği h olarak verilmiştir. Hall voltajının polaritesine göre, yarıiletkenin Hall voltajı pozitif ise P-tipi, negatif ise N-tipi olduğu söylenebilir. Hall sabiti (R_H) ile Hall alanı formülize edilirse;

$$E_y = R_H J_X B_Z \tag{2.21}$$

elde edilir. Formülde x doğrultusunda akan akım J_X olarak tanımlanmıştır. Hall sabiti P-tipi yarıiletkenler için;

$$R_H = \frac{1}{qp} \tag{2.22}$$

olarak elde edilir. Hol yoğunluğu p, elektron yükü ise q ile verilmiştir. Hall sabiti N-tipi yarıiletkenler için negatif, P-tipi yarıiletkenler için ise pozitiftir (Turton 2000, Neamen 2012).

2.7 Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Fotonlar, yarıiletken malzeme yüzeyine düştüklerinde, oradaki elektronlarla optik olayların gerçekleşmesine neden olur. Bu optik olaylar saçılma, geçirgenlik, soğurma, kırılma ve yansıma şeklinde olabilir. Bir yarıiletkenin bant yapısının tespiti ve incelenmesi için en kolay yolların başında optik soğurma ölçümleri gelmektedir. Yarıiletken üzerine gönderilen fotonun soğurulması ya da geçirilmesi ile incelemeler yapılmaktadır. Foton geçiriliyorsa, fotonun enerjisi yasak enerji aralığından düşük, soğuruluyor ise fotonun enerjisi yasak enerji aralığından büyüktür. Bir yarıiletken üzerine foton gönderilmesi ile, yarıiletkenin yasak enerji aralığı E_g ile fotonun enerjisi olan hv arasındaki geçirilme ve soğurulma durumları Şekil 2.13'te gösterilmiştir.

Şekil 2.13: a) $hv = E_g$ b) $hv > E_g$ c) $hv < E_g$ durumları için optik soğurma şeması (Sze 2002).

- a) Fotonun enerjisi yasak enerji aralığına eşittir ($hv=E_g$). Yarıiletken, hol elektron çifti oluşturmak için fotonu soğuracaktır.
- b) Şekilde gösterildiği üzere fotonun enerjisi yasak enerji aralığından büyüktür $(hv > E_g)$. Foton ilk durumdaki gibi hol elektron çifti oluşturmak için soğurulacak ancak aradaki fazla enerji ısı enerjisi olarak dağılacaktır ($hv - E_g$).
- c) Fotonun enerjisi, yasak enerji aralığından düşüktür ($hv < E_g$). Fotonun soğurulabilmesi, yasak enerji aralığındaki kristal yapı kusurları ya da kirliliklere bağlı tuzak seviyelerinde gerçekleşir.

İlk iki durumda (a ve b) geçiş banttan banda olarak adlandırılırken, üçüncü durumda (c) ikincil geçiş olarak adlandırılmaktadır. Fotonların, yarıiletken tarafından soğurulması, yarıiletkenin kalınlığı l ve yarıiletkenin soğurma katsayısı olan α değerlerine bağlıdır. Kalınlığı l olan yarıiletken üzerine I_0 şiddetliyle gönderilen foton, yarıiletken malzemeyi I_t şiddeti ile geçer. Lambert-Beer yasası ile I_0 ve I_t ilişkisi;

$$I_t = I_0 e^{-\alpha l} \tag{2.23}$$

olarak verilir (Sze 2002, Takanoğlu 2017).

Şekil 2.14: Fotonların *l* kalınlıklı bir yarıiletkende soğurulması (Sarı 2008).

3.DENEYSEL YÖNTEM

3.1 Giriş

Bu bölümde; ZnSe:Ag ince filmlerinin üretimi ve filmin yapısal özellikleri XRD, AFM ve SEM-EDS yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş ve yapıya katılan elementlerin kompozisyonu ve yüzey özellikleri araştırılmıştır. Elektriksel iletkenlik özellikleri sıcaklığa bağlı Hall Etkisi kullanılarak belirlenmiş ve optik soğurma yöntemiyle de yasak enerji bant aralıkları tespit edilmiştir.

3.2 Bileşiğin Oluşturulması

Bu çalışmada, laboratuvarımızda % 99,99 saflıkta bulunan Gümüş (Ag), Çinko (Zn) ve Selenyum (Se) elementleri kullanılmıştır. Polikristal oluşumu için Zn (3,1245 gr), (Se 3,7730 gr) ve katkılama için Zn ve Se toplamının % 1'i oranında (0,0689 gr) Ag elementi, Kern marka 0,001 g'lık hassasiyetli terazide ölçülmüştür. Ölçülen bu elementler 2000°C sıcaklığa dayanıklı ve önceden temizlenmiş kuvartz tüplere 10^{-5} *Torr* vakum altında yerleştirilmiş ve ağzı mühürlenmiştir. Kuvartz tüpün oluşabilecek buhar basıncı karşısında patlama riskinden dolayı, malzeme hacminin 7 katı hacime sahip tüp kullanılmıştır (Şekil 3.1).

Numuneyi barındıran kuvartz tüp, Proterm marka (Şekil 3.2) yatay fırında, ani sıcaklık artışının sebep olacağı buhar basıncını engellemek için dakikada 1°C sıcaklık arttırılacak şekilde 1200°C'ye ulaşılarak sinterlenmiştir. Numune, sıcaklık artışı süresince 60 dakikalık periyodlarla homojenliği elde etmek adına mekanik olarak çalkalanmıştır. Fırın 1200°C sıcaklığa ulaştıktan sonra 72 saat boyunca sabit olarak bu sıcaklıkta tutulmuştur. Kristal oluşumu için, geçen 72 saatin ardından kuvartz tüp, kristal kusurları ve ani basınç değişiminin önlenmesi için yine dakikada 1°C olacak şekilde kontrol altında soğutulmuş ve 48 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.

Şekil 3.1: Kuvartz tüp içerisinde sinterlenen ZnSe:Ag.

Şekil 3.2: Proterm Yatay Fırın (Şahin 2017).

Kuvartz tüp kırılarak içindeki numune külçe şeklinde çıkartılmıştır. Kuvartz tüpten çıkarılan külçe polikristal malzeme, buharlaştırma işleminde daha kolay buharlaşması ve homojen kaplanması için, agat havanda toz (powder) haline getirilmiştir (Şekil 3.3).

Şekil 3.3: Agat havanda ezilerek toz hale getirilmiş ZnSe:Ag polikristali.

3.3 İnce Film Büyütme

3.3.1 Alttaşların Temizlenmesi

Çalışmamızda, ZnSe:Ag ince filmleri, laboratuvarımızda bulunan İsolab marka ve mikro çatlaklar olmaması açısından markanın yüksek kalite olarak sunulan 1mm kalınlık ve 76 $mm \times 26 mm$ ebatındaki lamelinin, 4 adet 10 $mm \times 12$ mm, 1 adet 12 $mm \times 40 mm$ ebatında olacak şekilde elmas kesici ile kesilmesi ile

olusan alttaslar üzerine termal buharlastırma yöntemi ile biriktirilmiştir. Yüksek kalite lamellerin üzerinde kalan yağ, toz vb. kirliliklerin temizlenmesi için temizleme prosedürü uygulanmıştır. Bu prosedürde ilk olarak alttaşlar beher içerisinde deterjanlı saf su içerisinde 4 saat bekletilmiştir. Sonrasında saf su ile durulanmış ve bu sefer hot plate ile 70°C'ye ısıtılmış deterjanlı saf su içerisinde 4 saat bekletilmiştir. Ardından yine 70°'ye ısıtılmış ultra saf su ile durulandıktan sonra, yine ultra saf su dolu beherler içerisinde ultrasonik temizleyicide 3 saat bekletilmiştir. Daha sonra alttaş yüzeyinde kalma ihtimali bulunan organik kirliliklerden arındırmak amacı ile %30 seyreltilmiş H₂O₂ (hidrojen peroksit) kaynar çözeltisi içerisinde 4 saat bekletilerek organik kirlilikler suda çözünebilecek duruma getirilmiştir. Saf su içerisinde durulanan alttaşlar bu sefer olabilecek metalik kirliliklerin temizlenmesi amacı ile % 40'lık HNO₃ (nitrik asit) cözeltisinde 1 saat bekletilmiştir. Ardından alttaşlar, kullanılan kimyasal ve temizleyici kalıntılarından arındırmak için 70°C ultra saf su içerisinde ultrasonik temizleyicide calkalanmıştır. Durulama işlemi sonrasında kirlilik oluşmamaşı adına alttaşlar üzerlerine N₂ (azot gazı) üflenerek kurutulmuş ve hazır hale getirilmiştir (Yılmaz 2004).

3.3.2 Termal Buharlaştırma Yöntemi ile İnce Film üretimi

Termal buharlaştırma yöntemi, PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) yöntemleri arasında, uygun maliyetli olması ve kullanım kolaylığı nedeni ile kullanım açısından oldukça yaygındır. PVD yöntemi prensip olarak, 10⁻⁵ *Torr* basınç altında, yüksek akım verilen Tungsten pota içerisindeki polikristal tozunun ısıtılması sonucu buharlaşması ile, kaplama yapılacak alttaşların üzerine, vakum etkisi ile kirlilik olmaksızın ince bir film tabakası olarak biriktirilmesi esası ile çalışmaktadır (Mattox 1998).

Çalışmamızda, % 1 katkılı ZnSe:Ag toz hale getirilmiş polikristali, PVD yöntemi ile Vaksis marka PVD-Handy serisi cihaz ile ince film olarak alttaşlara kaplanmıştır (Şekil 3.4).


Şekil 3.4: Vaksis PVD-Handy termal buharlaştırma sistemi (Aytuğ 2020).

Vaksis PVD-Handy marka termal buharlaştırma sisteminin iç mekanizması ve bilgileri Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5: Vaksis PVD-Handy cihazı iç mekanizması 1-Vakum çemberi 2-DC motor 3-ISO100 gözlem penceresi 4-Alttaş tutucu 5-Isıtıcı 6-Kesici 7-Kalınlık monitörü 8-Basınç ölçüm başlığı 9-Çemberin atmosfer anahtarı 10-Turbo pompa vakum kırma vanası 11-Turbo pompa 12,13,14-Termal buharlaştırıcı güç kaynakları (Gölcür 2012).

Bu tezde Vaksis PVD-Handy cihazı kullanılarak ZnSe:Ag ince film üretimi yapılmıştır. Cihazın içerisinde toz polikristal bileşiği koymak için 3 adet, yüksek sıcaklığa dayanıklılığı için tungsten malzemeden üretilmiş pota mevcuttur. Tungsten potaya toz polikristal yerleştirildikten sonra vakum çemberi kapatılarak cihaz 5×10^{-5} Torr basınca inene kadar beklenmiştir. Tungsten potanın uçlarına bağlı elektrotlara yüksek gerilim uygulanarak toz polikristal malzeme ısıtılarak buharlaştırılmıştır (Şekil 3.6). Oluşan yüksek vakum sayesinde atomlar buharlaştıktan sonra, alttaş tutucu üzerine tutturulan lameller üzerine doğru hareket ederek yüzeyde birikmeye başlamıştır. Bu aşamada biriken atomların lameller üzerinde istenen kalınlığa gelmesi ile ince film büyütme süreci tamamlanmıştır. Cihaz içerisindeki kalınlık ölçer (thickness monitor) ile lameller üzerinde biriken filmin kalınlığı kontrol edilebilmektedir. Kalınlığın istenen ölçüde ayarlanması için, cihaz içerisinde bulunan kesici (shutter) cihaza bağlı bilgisayardan, yazılım kullanılarak açılıp kapatılabilmektedir. Bu ince film üretiminde ince filmler 1,1 µm kalınlıkta üretilmiş ve bu kalınlıkta kesici kapatılmıştır. PVD yöntemi ile lamellerin kaplanmış ince film halindeki görünümü Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6: PVD yönteminde, potadaki toz polikristalin görüntüsü.



Şekil 3.7: PVD yöntemi ile üretilen ZnSe:Ag ince filmler.

3.4 Tavlama İşlemi

Üretilen ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin iyileştirilebilmesi ve kristal kusurlarının giderilebilmesi amacıyla yapılan işleme tavlama adı verilmektedir. Tavlama işlemi, vakum ya da azot ortamında, üretilen ince filmlerin fırında belirli sıcaklıklarda ısıtılması ile gerçekleşmektedir (Takanoğlu 2017).

ZnSe:Ag ince filmi üzerinde tavlamanın etkisini araştırmak için, filmler 500°C'de 30 dakika, azot ortamında yatay fırın içerisinde tavlanmıştır. Tavlama sonrası numuneler Tablo 3.1'deki gibi isimlendirilmiştir.

 Tablo 3.1: İnce filmlerin isimlendirilmesi.

İsimlendirme	İnce film ismi
то	Tavlanmamış film
T1	500°C'de tavlanmış film

3.5 Metal Kontak Büyütme İşlemi

Metal kontaklar, üretilen ince filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenebilmesi için gereklidir. Metal kontak Ag olarak kaplanmış olup, kontak alma işlemi öncesi ZnSe:Ag ince filmler üzerine, kontak için belirlenen noktalar haricinde maskeleme yapılmıştır. Maskeleme işlemi için bakır levhadan, Van Der Pauw geometrisine uygun şekilde parçalar kesilmiş ve üzerleri ince filme zarar vermemesi için ısıya dayanıklı teflon bantla kaplanmıştır (Şekil 3.8). Maskelemede kullanılacak levhalar, teflon bantla kaplanmadan önce, deterjanlı saf su içerisinde ultrasonik temizleyicide temizlenmiştir.



Şekil 3.8: Teflon bant ile sarılmış bakır maskeler (Şahin 2020).

Termal buharlaştırma sisteminde metal kontak büyütmesi için ince filmler Şekil 3.9'da yer alan tutucuya yerleştirilmiştir. 10⁻⁵ *Torr* vakum altında termal buharlaştırma sisteminde kaplama yapılmış ve kaplama sonrası görüntü Şekil 3.10 ve 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.9: Ag kontak büyütme öncesi tutucu üzerinde ince filmler.



Şekil 3.10: Ag kontak büyütme sonrası tutucu üzerinde ince filmler.



Şekil 3.11: Gümüş kontak büyütülmüş ZnSe:Ag ince film.

3.6 Elektriksel Karakterizasyon Ölçümleri

3.6.1 Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Bu kısımda, termal buharlaştırma sisteminde büyütülen ince filmlerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklık ile ilişkisi incelenmiştir. Bir adedi tavlanmamış diğeri ise 500°C'de tavlanmış olan 2 adet ince film, Janis marka kriyostat içerisinde, vakumlaması Edwards marka cihaz ile 10⁻³ *Torr*'a kadar yapılan sistemde incelenmiştir. Lakeshore 331 marka sıcaklık kontrol sistemi ile sıcaklık kontrol edilmiş olup, akım kaynağı olarak ise Keithey 2400 akım-voltaj kaynak ölçüm cihazı kullanılmıştır. Ölçüm parametreleri Labview programı aracılığıyla kontrol edilmiştir.

3.6.2 Sıcaklığa Bağlı Hall Etkisi Ölçümleri

Van der Pauw geometrisi ile kontaklanan ve PVD sisteminde üretilmiş ZnSe:Ag ince filmler, kriyostat içerisine konarak sıcaklığa bağlı Hall ölçümleri yapılmıştır. Kriyostatta bulunan ZnSe:Ag ince filmlerin yüzeyine dik olarak 1 Tesla'lık manyetik alan uygulanmış ve bu manyetik alan içerisinde akım-voltaj ölçümü yapılmıştır. Cryogenics marka helyum kompresör kullanılarak kriyostat soğutulmuştur. Hall sisteminde akım için Keithley 2400 marka kaynak ölçüm cihazı ve akıma karşılık voltaj için ise Keithley 2700 marka cihazla veriler kaydedilmiştir. Hall ölçümlerinin yapıldığı sistem, Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12: Hall ölçüm cihazı şeması 1) Kriyostat 2) 1 Tesla GMW magnetler 3) Magnetlerin güç kaynağı 4) Akım kaynağı 5) Gerilim ölçümü verisi kaydedicisi ve ölçüm esnasında gerilim uçlarını değiştiren anahtarlama kartı 6) Sıcaklık kontrol ünitesi
7) LABVIEW kurulu bilgisayar 8) Sistemi soğutan helyum kompresör 9) Turbo vakum pompası 10) Magnetler için soğutma sistemi (Aşkın 2014).

Bir ince filmin yüzey direncinin ölçümünde, Hall etkisi ölçümlerinin yapılabilmesi için, kullanılması gereken ve Van der Pauw geometrisine uygun kontaklar Şekil 3.13'te gösterilmiştir.



Şekil 3.13: Van der Pauw geometrisine uygun kontaklar (Gölcür 2012).

İnce film üzerine manyetik alan etki etmediğinde, filmin direncinin ölçüm şeması Şekil 3.14'teki gibidir. İnce filmlerin direncinin ölçülebilmesi için, art arda gelen kontaklardan ikisine akım uygulanırken (1-2, 2-3 gibi), diğer art arda gelen 2 kontaktan ise potansiyeli ölçülmüştür. Aynı işlem tüm kontakların tek tek kontrol edilmesi ile 8 kez tekrar edilmiştir.



Şekil 3.14: Van der Pauw geometrisine uygun direnç ölçümü (Takanoğlu 2017).

 R_A ve R_B iki karakteristik direnç olacak şekilde;

$$R_A = R_{12,34} + R_{21,34} + R_{34,21} + R_{43,12} \tag{3.1}$$

$$R_B = R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32} \tag{3.2}$$

şeklinde verilir.

Bu işlemde $R_{12,34}$ direnci, akım 1-2 numaralı kontaklara uygulanırken, 3-4 numaralı kontaklardan ise potansiyel farkının ölçülmesi ile hesaplanmıştır. Direncin belirlenmesi ile birlikte ince filmin yüzey özdirenci;

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) f\left(\frac{R_A}{R_B} \right)$$
(3.3)

olarak hesaplanır. Burada t ince film kalınlığı, f ise düzeltme faktörü olarak geçmektedir.

Manyetik alandaki yarıiletkenin çapraz kontak ikililerinden akım geçirilirken, diğer çapraz kontak ikilisinden ise voltaj okunarak Hall voltajı ölçümü yapılmıştır. Hall mobilitesi, taşıyıcı yoğunluğu ve ince filmin iletkenlik tipi bu ölçümlerle belirlenmiştir. Hall voltaj ölçüm sisteminin şeması Şekil 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3.15: Hall voltajı ölçüm şeması (Aşkın 2014).

Bu ölçümlerin ardından Hall voltajı V_H,

$$V_{HK} = V_{31,42}(+B) - V_{13,42}(+B) + V_{13,42}(-B) - V_{31,42}(-B)$$
(3.4)

$$V_{HL} = V_{42,13}(+B) - V_{24,13}(+B) + V_{24,13}(-B) - V_{42,13}(-B)$$
(3.5)

$$V_H = \frac{V_{HK} + V_{HL}}{8} \tag{3.6}$$

şeklinde hesaplanır. Pozitif manyetik alan altında, 1-3 kontakları arasına akım uygulanıp, 4-2 kontakların arasında gerilim ölçülmesi $V_{13,42}(+B)$ gerilimi olarak verilmektedir. Deneysel ölçümde elde edilen Hall voltajının (V_H) işareti, yarıiletkenin N-tipi ya da P-tipi olduğu hakkında bilgi vermiştir. Yüzey taşıyıcı yoğunluğu ise, Hall geriliminin bulunmasıyla;

$$\mathbf{n} = \mathbf{IB} / \mathbf{q} |V_H| \tag{3.7}$$

olarak hesaplanmıştır.

3.7 İnce Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu ve Element Analizi

3.7.1 X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

X-ışını kristalografisi, atom ve molekül incelemelerinde ayrıntılı bilgiler elde edilmesine olanak sağladığından dolayı, birçok bilimsel alanda en temel karakterizasyon tekniklerinden biri olarak kullanılmaktadır.

Enerjileri yüksek dalga boyları kısa olan X-ışınlarının, dalga boyları ve kristal içerisindeki atomların arasındaki uzaklık aynı seviyededir ve bu uzaklık 1Å mertebelerindedir. X-ışınlarının kırınımları Bragg yasası ile incelenmektedir. İnce filmler üzerine gönderilen X-ışınları, düzlemlerde kırınıma uğrayarak Bragg açısı ile saçılırlar. Bragg yasası;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{3.8}$$

şeklinde verilir. Denklemde X-ışını dalga boyu λ , atomlar arası mesafe d, yansıma derecesi n ve X-ışınının atomlara gelme açısı olan Bragg açısı θ ile ifade edilmektedir. X-ışınlarının düzlem ile etkileşimi, ölçümde belirli açıyla yansıyan X-ışınlarının bir dedektör tarafından toplanıp, özel XRD sistemi programlarıyla analiz edilmektedir. XRD ile istenen malzemenin düzlemler arası mesafesi, tanecik boyutları ve kimyasal bileşenleri gibi birçok özellikleri, numuneye zarar vermeden incelenebilmektedir (Callister ve Rethwisch 2011).

3.7.2 Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile örneklerin yapısal özellikleri detaylı olarak incelenebilmektedir. Yüksek çözünürlüklü görüntülemeler SEM ile yapılabilmektedir.

Yaygın olarak kullanılan SEM cihazları, örnek yüzeyini bir elektron demeti ile taraması ve yansıyan-geri saçılan elektronların ise bir dedektör ile toplanarak görüntü olarak işlenmesi şeklinde çalışmaktadır. (Callister ve Rethwisch 2011). SEM sistemine ait iç mekanizma şeması Şekil 3.16'da yer almaktadır.



Şekil 3.16: SEM cihaz iç yapı şeması (Bahar 2010).

SEM, analiz ve görüntüleri bir araya getirebilmesi gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. SEM ile bir arada işlem yapan ve numune hakkında kimyasal bileşimi gibi bilgiler veren bir diğer sistem ise Enerji Dağılım Spektroskopisidir (EDS). Yüksek enerjili elektronların örnek yüzeyi ile etkileşmesi sonucu elektron koparması ve bu elektronların tekrar minimum enerji seviyesine dönmek istemesi ve çekirdek yakınında oluşan boşlukları doldurmak istemesi sebebi ile kaybettikleri enerji X-ışını olarak nitelendirilmektedir ve her elementin kendine has bu şekilde X-ışını olarak literatürde yer alan bir ışıması mevcuttur. Bu ışımalar pikler halinde bilgisayardan izlenebilmektedir. Piklerin analizi sonucu, örneğin ihtiva ettiği içeriğe ait bilgilere ulaşılmış olmaktadır (Bahar 2010).

Çalışmamızda SEM taramaları için, EDS destekli Zaiss Supra 40 VP Taramalı Elektron Mikroskop sistemi kullanılmış olup, EDS analizinde örnek ile elektron etkileşmesi Şekil 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.17: Örnek ile elektronun etkileşmesi (A. Ü. N. B. Enstitüsü 2020).

3.7.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi

Atomik kuvvet miktoskobu (AFM), Binnig, Quate ve Gerber tarafından 1985 yılında bulunmuştur. AFM, Optik olmayan, yüksek çözünürlüklü bir yüzey analizi tekniğidir. Numunede tahribat yaratmadan yüzeyde topografik olarak ölçümler yapabilmesinden dolayı çok sık tercih edilmektedir. Bu çalışmada ölçüm yapılan Nanomagnetics ezAFM marka ve modeldeki AFM cihazı Şekil 3.18'de verilmiştir.



Şekil 3.18: AFM Cihazı.

Çalışma prensibi, ucu silikondan yapılmış bir AFM probunun yüzeyde gezmesi esnasında, prob üzerine düşen lazerin, bu prob hareket ettikçe yansıyan lazeri algılayan bir dedektörün verileri işlemesi ile gerçekleşmektedir. Dedektör, probun dikey ve yanal haraketlerinden yansıyan lazer ışınlarını koordinatlar olarak algılar ve bu sayede yüzeyin topografik görüntüsü oluşturulur. AFM cihazına ait iç şema Şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.19: AFM iç mekanizması.

3.8 Optik Karakterizasyon

3.8.1 Optik Soğurma Sistemi

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının saptanmasında en kullanışlı ve kolay yöntem, optik soğurma ölçümleridir. Numunemizin optik soğurma ölçümleri, UV/VIS spektrofotometre cihazı ile, oda sıcaklığında ve 190-1100 *nm* aralığında taranarak yapılmıştır (Şekil 3.20).



Şekil 3.20: UV/VIS spektrofotometre cihazı (Aytuğ 2020).

Spektrofotometre temel olarak, ışığın sistemdeki monokramatörden geçirilerek tek dalga boyuna indirgendikten sonra numune üzerine gönderilmesi prensibi ile çalışmaktadır. Spektrofotometre ışık kaynağı olarak halojen ve döteryum lamba kullanmaktadır. Gönderilen ışıkta ikincil radyasyonlardan kurtulmak ve arzulanan dalga boyunun seçilebilmesi için monokramatör kullanılmaktadır (Callister ve Rethwisch 2011).

Işık kaynağından gelen ışık, giriş slitinden geçer ve monokramatör üzerine düşürülür. Monokramatörden çıkan tek renkli ışık, numune üzerine odaklanır. Numunenin özelliğine göre soğurulan ya da geçirilen ışık, dedektöre ulaşarak sinyale dönüştürülür ve bilgisayar aracılığı ile görüntülenir (Takanoğlu 2012). Şekil 3.21'da bir spektrofotometrenin iç şeması verilmiştir.



Şekil 3.21: Spektrofotometreye ait iç şema (Takanoğlu 2017).

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu kısımda, % 1 Ag katkılı ZnSe numunesinin, termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak yarıiletken ince film elde edilmesi ve bu elde edilen ince filmlerin optik, elektriksel ve yapısal analizleri ile sonuçları incelenmiştir. Numunelerin yapısal karakterizasyon analizleri XRD, SEM-EDS ve AFM ile gerçekleştirilmiştir. Hall ölçümleri ile de ince filmlerin elektriksel özellikleri ve sıcaklığa bağlı iletkenlik özellikleri analiz edilmiştir. İnce filmlerin yasak enerji aralıkları optik soğurma yöntemi ile tespit edilmiştir.

4.1 Ag Katkılı ZnSe Toz Numunesinin Yapısal Analizi

Sinterlenmiş ZnSe:Ag toz numunesinin analizleri EDS destekli SEM sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Bileşiği oluşturan Zn, Se ve Ag elementlerinin EDS ölçümleri sonucunda hacimdeki yüzdelik dağılımları sırasıyla % 42,88, % 55,91, % 1,21 olarak, atomik ağırlık oranları ise sırası ile % 47,69, % 51,49, % 0,82 olarak ölçülmüş ve istenen stokiyometrik oranların \pm % 5'lik cihaz hata sınırları içinde elde edildiği saptanmıştır. Analizler sonucunda numunede herhangi bir kirlilik atomuna rastlanmamıştır. EDS ile toz numunenin analiz verileri Tablo 4.1'de verilmiştir.

ELEMENT	HACİMCE AĞIRLIK %	ATOMİK AĞIRLIK %
Ag	1,21	0,82
Zn	42,88	47,69
Se	55,91	51,49

Tablo 4.1: ZnSe:Ag toz numunenin EDS analizleri.



Şekil 4.1: % 1 katkılı ZnSe: Ag toz numunenin EDS spektrumu.

XRD analizleri CuK_{α} radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan X-Işınının dalga boyu 1,54059 Å' dır. Kabul edilen numuneler için tarama aralığı 20 = 5-85° arasında ve her açı değeri için 3 saniye integrasyon zamanı kullanılarak ölçüm gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD difraktogramları, difraktometreye bağlı bilgisayarda bulunan Match programında ve ICDD (International Centre for Difraction Data)' nın kütüphanesine göre yarı kantitatif olarak değerlendirilmiştir.

Toz numunenin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, piklerin şiddetinin büyük ve genişliklerinin ise dar olduğu görülmektedir. Bu analiz, üretilen kaynak malzemenin iyi kristallendiğine işaret etmektedir. XRD analiz sonuçlarına göre % 1 Ag katkılı ZnSe örneği için oluşan piklerin, kübik yapıdaki ZnSe bileşiğine ait olduğu ve örgü parametresinin a = 5,668820 Å ve birim hücre hacminin (cell volume) 182,169998 Å³ olduğu ICDD kütüphanesine göre belirlenmiştir (ICDD card no: 00-037-1463). Şekil 4.2' de ince film üretiminde kullanılmak üzere tüp fırında üretilen % 1 Ag katkılı ZnSe polikristaline ait X-Işını difraktogramı, Miller indisleri (yönelim düzlemleri) ile birlikte verilmiştir.



Şekil 4.2: % 1 katkılı ZnSe:Ag polikristaline ait X-ışını difraktogramı.

Şekil 4.2'de yer alan grafikte oluşan pikler ve bu piklere ait düzlemler, $2\theta = 28,14^{\circ}$ 'de (111), $2\theta = 45,27^{\circ}$ 'de (220), $2\theta = 53,74^{\circ}$ 'de (311), $2\theta = 66,02^{\circ}$ 'de (440), $2\theta = 72,79^{\circ}$ 'da (331) ve $2\theta = 83,61^{\circ}$ 'de (422) düzlemleridir. XRD analizinde kübik yapıda olduğu tespit edilen toz numunenin, büyümesinin baskın pik olan (111) doğrultusunda yöneldiği görülmektedir. 2021 yılında Karaman tarafından Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesinde, ZnSe yapısına % 2, % 5 ve %10 katkılarla elde edilen toz ZnSe:Ag polikristalleri için, her 3 numunenin de (111) doğrultusunda yönelim gösterdiği bildirilmiştir (Karaman 2021).

% 1 katkılı ZnSe:Ag toz numunenin 20 kV gerilim altında 70000 büyütme ile SEM görüntüsü Şekil 4.3'deki gibidir.



Şekil 4.3: 70000 büyütme altında toz ZnSe:Ag numunesinin SEM görüntüsü.

4.2 Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen İnce Filmlerin Analizleri

4.2.1 XRD Analizleri

Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen % 1 Ag katkılı ZnSe ince filmlerinin, tavlanmamış (T0) (Şekil 4.4) ve yatay fırında 500°C de tavlanmış (T1) (Şekil 4.5) numunelerinin XRD ölçümleri verilmiştir. T0 ve T1 filmlerinde, ölçümler sonucunda her iki numune için de pik pozisyonları (111) olarak toz numune ile uyumlu olarak elde edilmiştir. Ölçümler sonucunda, tavlamaya bağlı olarak pik pozisyonlarının değişmediği, filmlerin polikristal bir yapı sergilediği ancak tavlama sonrası pikteki daralma ile kristal yapının daha düzenli bir hale geldiği söylenebilir.



Şekil 4.4: T0 numune için XRD analizi.



Şekil 4.5: T1 numune için XRD analizi.

% 1 Ag katkılı ZnSe polikristali ve bu polikristalden üretilen ince filmler için XRD datalarından hesaplanan bazı parametreler aşağıdaki gibidir.

1- Ortalama Kristal Boyutu:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{4.1}$$

Debye Scherrer denklemine göre hesaplanmıştır.

2- <u>Dislokasyon Yoğunluğu (δ):</u>

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{4.2}$$

3- <u>Mikro Gerinim (E):</u> $\varepsilon = \frac{\beta}{4tan\theta}$ (4.3)

formülleri yardımı ile hesaplanmıştır. Formüllerde yer alan simgeler sırası ile; D kristal boyutu, k değeri 0,94 olan bir sabit, λ kullanılan X-Işınının dalga boyu (1,5406 Å), β maksimum pikin yarı yüksekliğinin genişliği, δ dislokasyon yoğunluğu ve \mathcal{E} ise mikro gerinime karşılık gelmektedir.

Tablo 4.2'de örneğe ait XRD datalarından hesaplanan parametrelerin değerleri belirtilmiştir.

Tablo 4.2: Toz ZnSe:Ag, T0 ve T1 numuneler için hesaplanan parametreler.

Numune	Kristal Boyutu (nm)	Dislokasyon Yoğunluğu (cm ⁻²)	Mikro Gerinim (E × 10 ⁻³)
% 1 Ag katkılı ZnSe polikristal toz (powder)	36,287	$7,594 \times 10^{10}$	2,697
T0	14,234	$4,940 \times 10^{-3}$	10,806
T1	41,594	$5,780 \times 10^{-4}$	3,644

Tablo 4.2'de hesaplanan parametrelere bakıldığında, tanecik boyutunun tavlama ile yaklaşık üç kat arttığı ve dislokasyon yoğunluğunun yaklaşık on kat

azaldığı gözlemlenmiştir. Buna göre, tavlama ile kristal yapının daha düzenli bir hale geçtiği, tanecik boyutlarının artarak mikro gerinimin üç kat azaldığı tespit edilmiştir.

4.2.2 SEM ve EDS analizleri

ZnSe:Ag filmlerin yüzey analizi ve elementel kompozisyonu EDS destekli SEM sistemi ile incelenmiştir. T0 ve T1 numuneleri, 5-30 *kV* hızlandırma gerilimi ve 70000 büyütme altında incelenmiştir. Büyütme altındaki ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.6 ve 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.6: ZnSe:Ag ince filmlerin T0 numunesine ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.7: ZnSe:Ag ince filmlerin T1 numunesine ait SEM görüntüsü.

Her iki SEM görüntüsünden de anlaşıldığı üzere, üretilen ince filmler, cam alttaşlara homojen bir şekilde kaplanmış ve film yüzeylerinde herhangi bir çatlak veya boşluk gözlenmemiştir. Tavlanmış T1 numunesi, T0 numunesine göre daha küresel bir tanecik yapısındadır. Bu da tavlama sonrası, tavlama öncesine göre tanecik boyutlarının büyüdüğünü ve daha düzenli bir kristal yapıya geçildiğini gösteren tablo 4.2'deki sonuçları desteklemektedir.

ZnSe:Ag ince filmlerin T0 ve T1 numuneleri için EDS analizleri ile elementel kompozisyonları saptanmıştır. T0 ve T1 numuneleri için yapılan EDS analizleri Tablo 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.

ELEMENT	HACİMCE AĞIRLIK %	ATOMİK AĞIRLIK %
Ag	2,41	1,64
Zn	39,46	44,3
Se	58,14	54,06

Tablo 4.3: ZnSe: Ag ince filmlerin T0 numunesine ait EDS ölçüm değerleri.

Tablo 4.4: ZnSe: Ag ince filmlerin T1 numunesine ait EDS ölçüm değerleri.

ELEMENT	HACİMCE AĞIRLIK %	ATOMİK AĞIRLIK %
Ag	0,64	0,44
Zn	38,64	43,26
Se	60,72	56,3

EDS analizlerinde, T0 ve T1 ince filmlerinde hiçbir kirlilik atomu saptanmamıştır. Toz, T0 ve T1 ince filmlerinin stokiyometrik oranlarına bakıldığında; ZnSe:Ag toz polikristalinde hedeflenen malzeme tam olarak elde edilmişken, T0 filminde Se oranının çok az arttığı ve Zn oranının aynı oranda azaldığı gözlenmiştir. T1 filminde ise tavlamayla Se oranının yine bir miktar arttığı ve Zn oranının çok az azaldığı tespit edilmiştir. Ag oranı ise, toz polikristalde hedeflenen % 1'e çok yakınken, tavlama ile çok az azalmıştır. Her üç numunede de stokiyometrik oranlar cihazın hata sınırları içerisinde hedeflenen değerlerdedir. Stokiyometrik oranlardaki çok az farklılıkların, elementlerin büyüme sırasında farklı erime sıcaklıklarına bağlı olarak, daha geç ya da daha erken buharlaşmaları ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

4.2.3 AFM Analizleri

T0 ve T1 numunelerinin yüzeyleri, Nanomagnetics ezAFM marka ve model AFM cihazı ile incelenmiştir. T0 ve T1 numunelerine ait yüzey morfolojisini gösteren 3 boyutlu AFM görüntüleri Şekil 4.8 ve 4.9 da verilmiştir.



Şekil 4.8: T0 numunesine ait AFM görüntüsü.



Şekil 4.9: T1 numunesine ait AFM görüntüsü.

T0 numunesine ait AFM görüntülerinden görüldüğü üzere yüzey, 102,18 *nm* yüksekliğinde tepeler ve vadilerden oluşmaktadır. ZnSe:Ag film yüzeyi 500 °C'de tavlandıktan sonra pürüzlü yapının azaldığı ve tepelerin 21,58 *nm* yükseliğe düştüğü görülmektedir. Yüzeylerdeki tepeciklerin Ag katkısından kaynaklandığı ve tavlama esnasında difüzyon ile yapıya daha çok girdiği düşünülmektedir.

2021'de Karaman tarafından yapılan tez çalışmasında elde edilen AFM görüntüleri ile, çalışmamızdaki tavlama sonrası elde edilen yüzey görüntüleri benzerlik göstermektedir. Karaman'ın araştırmasında, Ag katkısı arttıkça yüzeyin pürüzlendiği ve bunun sebebinin Ag difüzyon safsızlığından kaynaklandığı bildirilmiştir. Bizim çalışmamızda ise, Ag difüzyon safsızlığının tavlama ile azaldığı ve bu nedenle AFM görüntüsünde yüzey pürüzlülüğünün düzeldiği düşünülmektedir. EDS analizindeki Ag oranının tavlama ile çok az azalması bu değerlendirmeyi desteklemektedir.

4.3 Elektriksel Karakterizasyon

4.3.1 Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik

Bu kısımda, T0 ve T1 numuneleri için elektriksel iletkenlik, 200-375 *K* aralığında ölçülmüş olup, tuzak seviyeleri tespit edilmiştir. ZnSe:Ag ince filmler üzerine büyütülen Ag kontakların, oda sıcaklığında *I-V* ölçümleri yapılarak omikliği kontrol edilmiştir. T0 numunesinde yüksek direnç nedeni ile ölçüm yapılamamış, T1 numunesi ise tavlama sonrasında kristal yapısındaki düzelme ile ölçülebilir mertebede iletkenlik göstermiştir. Bu kısımda sadece T1 ince filmi için elektriksel iletkenlik ölçümleri verilecektir.

T1 numunesinin yarıiletken karakteristik göstererek, iletkenliğinin sıcaklığa bağlı olarak arttığı ve sıcaklıkla üstel olarak değişim gösterdiği tespit edilmiştir. T1 numunesine ait sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi Şekil 4.10'da verilmiştir.

T0 numunesinin oda sıcaklığında özdirenci $10^9 (\Omega.cm)$ mertebesinden daha yüksek olduğu için ölçülememiş, T1 numunesi için ise oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde özdirenç değeri $1,23 \times 10^4 (\Omega.cm)$ olarak bulunmuş ve sıcaklığa bağlı olarak, sıcaklık artışı ile özdirencinde azalma olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10: T1 numunesine ait elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.

Üretilen ince filmler için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikleri;

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \tag{4.4}$$

ile belirlenmiştir. Denklemde σ_0 sabit, *k* Boltzmann sabiti ve E_a iletkenlik için termal aktivasyon enerjisi olarak geçmektedir. Şekil 4.10'da yer alan grafiğe göre, grafiğin lineer olduğu her değişik sıcaklık bölgesi, o sıcaklık aralığındaki E_a aktivasyon enerjilerini verecektir (Takanoğlu 2017). Grafiğin lineer olduğu iki bölge için, iki farklı aktivasyon enerjisi mevcuttur. T1 numunesi için aktivasyon enerjisi 250-325 *K* aralığında 21,03 *meV*, 325-375 *K* aralığında ise 86,27 *meV* olarak hesaplanmıştır.

2021 yılında Karaman tarafından üretilen tavlanmamış ZnSe:Ag ince filmlerin, 250-350 *K* aralığındaki değeri, % 2, % 5 ve % 10 olmak üzere üç farklı katkı oranındaki numune için sırası ile 40,1 *meV*, 42,2 *meV* ve 43,5 *meV* olarak rapor edilmiştir (Karaman 2021).

4.3.2 Hall Etkisi Ölçümleri

Bu kısımda T0 numunesinin, direncinin yüksek olması sebebi ile Hall ölçümleri yapılamadığından, T1 numunesi ile karşılaştırması yapılamamıştır. 1,1 μm kalınlıktaki T1 numunesi için Hall ölçümleri, Isparta Süleyman Demirel Üniversitesi YETEM'de (Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi) gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarında, 300 *K*'de Hall mobilitesi ($\mu_{\rm H}$), taşıyıcı yoğunluğu (p) ve özdirenç (ρ) olarak verilmiş ve taşıyıcı türü saptanmıştır.

Numune	ρ (Ω.cm)	$\mu_{\rm H}$ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	p (cm ⁻³)	Tip
T1	$1,23 \times 10^{4}$	$5,19 \times 10^{1}$	$4,22 \times 10^{12}$	р

Bu veriler doğrultusunda, Hall voltajının pozitif olduğu tespit edilmiş ve numunenin P-tipi yarıiletken olduğu saptanmıştır. Numunenin, taşıyıcı yoğunluğunun, sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11: T1 numunesinin sıcaklık-taşıyıcı yoğunluğu grafiği.

Üretilen T1 ince filminin Hall ölçümleri sonucunda, 200-375 *K* aralığındaki taşıyıcı yoğunluğu, aşağıda verilen denklemle uyumluluk göstermiş ve sıcaklığa bağlı olarak artmıştır.

$$p = p_0 \exp(-E_a/kT) \tag{4.5}$$

Sıcaklığın artması ile birlikte artan iletkenlik, sıcaklıkla uyarılan yük taşıyıcılarının iletime geçmesi ile izah edilebilmektedir. Üstel olarak taşıyıcı yoğunluğundaki bu değişim, termoiyonik emisyon teorisi ile açıklanmaktadır (Atasoy 2012).



Şekil 4.12: T1 ince filminin Ln(p)-1000/T grafiği.

Şekil 4.12'de verilen grafikten yapılan hesaplamalar sonucu, 270-375 *K* aralığında taşıyıcı yoğunluğu sıcaklıkla artmış ve aktivasyon enerjisi 87,18 *meV* olarak bulunmuştur. Bu sonuç elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişiminden elde edilen aktivasyon enerjisi değeri ile uyumludur.

T1 numunesi için 1 Tesla manyetik alan altında Hall mobilitesi ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler 200-375 *K* aralığında gerçekleştirilmiştir. T1 numunesinin,

sıcaklığa bağlı mobilitesi Şekil 4.13'te verilmiştir. Mobilite sıcaklıkla düşüş eğilimindedir.



Şekil 4.13: Sıcaklığa bağlı Hall mobilitesi.

Grafiğin analizi ve hesaplamalar sonucunda mobilite değeri 200-375 K aralığında 5,44 × 10² $cm^2V^{-1}s^{-1}$ ile 1,19 × 10¹ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ değerleri arasında bulunmuştur. Bulunan mobilite değerleri, literatürde verilen sonuçlarla yaklaşık olarak uyumludur. Mobilite sıcaklık bağıntısı genellikle $\mu \sim T^{\pm n}$ şeklinde olup, *n* değeri düşük ve yüksek sıcaklıkta kirlilik ve fonon saçılmasına bağlı bir sabittir. Mobilitenin, sıcaklığa bağlı değişimi 250-350 *K* aralığında logaritmik olarak Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.14: T1 ince filminin $Log(\mu)$ -Log(T) grafiği.

 $Log(\mu)-Log(T)$ grafiğinden hesaplanan n değeri, (-3/2) değerinden yüksek bulunmuştur. Bu saçılma mekanizmasında taşıyıcılar, safsızlıklara oranla örgü titreşimlerinden daha çok saçılmaktadırlar ve n değerine göre ölçülen sıcaklık bölgesinde baskın saçılma mekanizmasının akustik örgü (Fonon) saçılması olduğu söylenebilir.

4.4 Optik Karakterizasyon

4.4.1 Optik Soğurma Ölçümleri

Bu kısımda, PVD yöntemi ile üretilen T0 ve T1 numunesinin, oda sıcaklığında UV/VIS spektrofotometre ile 190-1100 *nm* aralığında optik soğurma ölçümleri yapılmıştır. Yapılan bu ölçümler ile, tavlamanın ZnSe:Ag ince filminin yasak enerji aralığındaki değişim üzerine etkileri araştırılmıştır. Soğurma katsayısı ile foton enerjisi arasındaki bağıntı;

$$\alpha hv = A(hv - E_a)^n \tag{4.6}$$

eşitliği ile verilir. Denklemde α soğurma katsayısı, A geçiş olasılığına bağlı bir sabit, E_g yasak enerji aralığı, hv foton enerjisi ve n ise doğrudan geçişler için ¹/₂, dolaylı geçişler için 2 değerlerini alan bir katsayı olarak verilmektedir (Pankove 1971). $(\alpha hv)^2$ - (hv) grafiğinin lineer kısmı banttan banda geçişlere karşı gelip, yasak enerji aralığını vermektedir. Soğurma grafikleri, T0 ve T1 numuneleri için Şekil 4.15 ve 4.16, T0 ve T1 numunesi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.17'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15: T0 numunesi için optik soğurma ölçümü.



Şekil 4.16: T1 numunesi için optik soğurma ölçümü.



Şekil 4.17: T0 ve T1 numunelerinin karşılaştırmalı optik soğurma grafikleri.

PVD yöntemi ile üretilmiş T0 ve tavlanmış T1 numunesine ait yasak enerji bant aralığı Tablo 4.6'da verilmiştir. Hesaplanan yasak enerji aralığının, tavlanmadan önce 2,83 *eV* olan değerinin, tavlandıktan sonra 2,78 *eV* değerine düştüğü gözlemlenmiştir. Genellikle tavlanmış numunelerin tavlamadan dolayı tanecik boyutlarındaki artış ve polikristal yapıdaki kusurların düzelmesinden dolayı yasak enerji bant aralıklarının düştüğü düşünülmektedir (Deo ve diğ 2017).

Numune	$E_g(eV)$
ТО	2,83
T1	2,78

Tablo 4.6: T0 ve T1 numunesine ait yasak enerji bant aralığı.

2021 yılında Karaman tarafından yapılan ZnSe:Ag ince film çalışmasında, filmin cihaz karakterizasyonu için optik özellikleri araştırılmıştır. Bu araştırma sonucunda yasak enerji bant aralığı 2,70-2,80 *eV* aralığında bildirilmiştir. Çalışmamızda bulunan sonuçlarla uyumludur.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmamızda, PVD yöntemi ile üretilen ZnSe:Ag ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Üretilen numunelerden biri 500°C'de tavlanmış ve tavlama öncesi ile tavlama sonrası analizleri yapılmıştır.

PVD yöntemi ile üretilen numunelerin yapısal özellikleri EDS destekli SEM, XRD ve AFM ile ölçülmüştür. Numunelerin yasak enerji aralıkları optik soğurma yöntemi ile belirlenmiştir. Numunelerin elektriksel özellikleri ise sıcaklığa bağlı iletkenlik verileri ile tespit edilmiş ve yine numunelerin Hall ölçümleri yapılarak, mobilite ve taşıyıcı yoğunlukları hesaplanmıştır.

% 1 Ag katkılı ZnSe toz numunenin yapısı X-ışını kırınımı ile incelenmiş, kübik olarak kristallendiği, büyümenin baskın pik olan (111) doğrultusunda olduğu saptanmıştır. ZnSe:Ag toz numunenin içerik analizleri EDS destekli SEM ile yapılmıştır. Toz içerisindeki Zn, Se ve Ag elementlerinin atomik ağırlıkları yüzdece sırasıyla % 47,69, % 51,49, % 0,82 olarak ölçülmüş ve stokiyometrik oranlarının yaklaşık olarak uyumlu olduğu saptanmıştır. Analizler sonucunda numunede herhangi bir kirliliğe rastlanmamıştır.

ZnSe:Ag toz numunesinden elde edilen, tavlanmamış ve 500°C'de tavlanmış ince filmlerin elementel kompozisyonları ve yüzey analizleri EDS destekli SEM, XRD ve AFM ile incelenmiştir. SEM ile incelemelerde tespit edilen görüntülerden, numunelerin yüzeyinin homojen şekilde ve düzgünce kaplandığı saptanmıştır. Tavlanan filmin, tavlanmamış filme göre daha küresel tanecikli bir yapıya geçtiği gözlemlenmiştir. Tavlama sonrasında filmin tanecik boyutunun büyüdüğü ve daha düzenli kristal yapıya geçtiği saptanmış olup, bu durum tanecik boyutlarının 3 kat arttığını gösteren XRD hesaplamaları ile desteklenmiştir. Numunelerin XRD analizlerinde ise hem tavlanmamış hem de 500°C'de tavlanmış filmlerin piklerinin eşleştiği ancak tavlama sonrası bu pikin daraldığı tespit edilmiştir. Pikteki bu daralma, numunenin kristal yapısının tavlama ile daha düzenli bir forma geçtiğinin düşünülmesine sebep olmuştur. PVD yöntemi ile büyütülen filmlerin, toz numune ile aynı 20 açısında ve (111) doğrultusunda kristallenme yönelimi gösterdiği saptanmıştır. Üretilen ince filmlerin kompozisyon analizleri neticesinde, filmlerde herhangi bir kirlilik atomuna rastlanmıştır. Numunelerin tavlama öncesi ve sonrası AFM analizlerinde, tavlama öncesi Znse:Ag filminin yüzeyi tepeler ve vadiler şeklinde tanecikli yapıya sahipken, tavlama sonrası bu tepelerin azalarak daha pürüzsüz yapıya geçtiği gözlemlenmiştir. Numuneye ait AFM görüntüleri, literatür taramasında farklı katkılama oranlarındaki çalışmalarda bulunan AFM görüntüleri ile karşılaştırılmış ve benzer olduğu görülmüştür. Yüzeyde oluşan tanecikli ve tepe yapılarının Ag elementine ait olduğu ve tavlama sonrası difüzyon ile daha çok yapıya girmesi sonucu bu tanecikli ve pürüzlü yapının düzeldiği düşünülmektedir.

PVD ile üretilen filmlerin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümlerinden, tavlanmış filmin klasik yarıiletken davranışı gösterdiği, sıcaklığa üstel olarak bağımlı şekilde iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Tavlama öncesi yüksek özdirenci sebebi ile iletkenlik göstermeyen ZnSe:Ag ince film, 500°C'de tavlandıktan sonra özdirenci oda sıcaklığında $1,23 \times 10^4$ ($\Omega.cm$) değerine düşmüş ve ölçülebilir iletkenlik göstermiştir. 250-375 *K* sıcaklık aralığında ölçülen filmler için aktivasyon enerjileri, grafik analizlerindeki iki lineer bölge tespiti ile iki farklı tuzak seviyesi olduğunu göstermiştir. Numune için aktivasyon enerjisi değeri 250-325 *K* aralığında 21,03 *meV*, 325-375 *K* aralığında ise 86,27 *meV* olarak hesaplanmıştır.

1 Tesla manyetik alan altında gerçekleştirilen Hall etkisi ölçümlerinde, sadece tavlanmış numune üzerinde ölçümler yapılmıştır. Oda sıcaklığında, Hall mobilitesi μ_H 5,19 × 10¹ cm²V⁻¹s⁻¹, ρ özdirenç değeri 1,23 × 10⁴ $(\Omega.cm)$, tasıyıcı yoğunluğu $4.22 \times 10^{12} \ cm^{-3}$ olarak ölcülmüstür. Hall voltajının pozitif olarak ölçülmesi ile yarıiletken numunenin P-tipi olduğu bulunmuştur. T1 numunesinin taşıyıcı yoğunluğu sıcaklığa bağlı olarak artmıştır. Taşıyıcı yoğunluğunun Ln(p) - 1000/T grafiği analizleri sonucunda, 270-375 K sıcaklık aralığında iletkenlik ölçümleriyle uyumlu olarak aktivasyon enerjisi 87,18 meV olarak bulunmuştur. Hall mobilite ölçümleri 200-375 K aralığında gerçekleştirilmiştir. Mobilitenin sıcaklığa bağlı olarak logaritmik değişimi için, çizilen grafikten yola çıkılarak yapılan hesaplamalarda 200-375 K aralığında mobilite değeri $5,44 \times 10^2 \ cm^2 V^{-1} s^{-1}$ ile $1,19 \times 10^1 \ cm^2 V^{-1} s^{-1}$ aralığında bulunmuş ve diğer çalışmalarla yakın değer aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Mobilitenin sıcaklığa bağlılığı için elde edilen grafiklerden hesaplanan n değerinden, bu değerin
(-3/2)'den büyük olması sebebi ile incelenen sıcaklık bölgesinde baskın saçılma mekanizmasının akustik örgü (Fonon) saçılması olduğu tespit edilmiştir.

Tavlanmamış ve 500°C'de tavlanmış olan numunenin yasak enerji aralığı, oda sıcaklığında optik soğurma ölçümleri ile saptanmıştır. UV/VIS ölçümlerinde elde edilen grafiklerin karşılaştırılması ve eğimlerinin hesaplanması ile tavlanmamış numuneye ait yasak enerji bant aralığı 2,83 *eV*, tavlanmış numuneye ait yasak enerji bant aralığı 2,83 *eV*, tavlanmış numuneye ait yasak enerji bant aralığı ise 2,78 *eV* olarak belirlenmiştir. Yasak enerji bant aralığının, tavlama ile azaldığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; ZnSe:Ag ince filmlerinde, tavlama ile birlikte filmin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinde iyileşme gözlemlenmiştir. Tavlanmış filmin, özdirencinde belirgin bir düşüş tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular sonucunda, ZnSe:Ag ince filmlerinin, güneş hücrelerinde pencere tabakası olarak kullanılabilineceği söylenebilir.

6.KAYNAKLAR

Aşkın, F., "CuInTe₂ yarıiletken ince filminin; yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2014).

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

Aytuğ, C., "Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ve Doktor Blade kaplama tekniği ile üretilen CuInSe₂ filmlerin özelliklerinin araştırılması", Yüksek lisans tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2020).

Bahar, '' Taramalı elektron mikroskobu ", (15 Mayıs 2020), https://docplayer.biz.tr/712846-Taramali-elektron-mikroskobu, (2009).

Caferov, T., Yarıiletken fiziği-1, Yıldız Teknik Üniversitesi, Basım-Yayın Merkezi, İstanbul, (1998).

Callister, W. D., and Rethwisch, D. G., Materials science and engineering, John Wiley & Sons NY, (2011).

Colinge, J.-P., and Colinge, C. A., Physics of semiconductor devices, Springer Science & Business Media, (2005).

Deo, S. R., Singh, A. K., Deshmukh, L., and Aleksandrova, M., "CdZnSSe Thin Film for Photovoltaic Device ", Materials Today: Proceedings, 4, 5537-5543, (2017).

Enstitüsü, A. Ü. N. B., '' Taramalı elektron mikroskobu (SEM) '', (15 MAY 2020), <u>http://nukbilimler.ankara.edu.tr/elektron-mikroskobu/,</u> (2017).

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

Kara, K., "Atmalı filtreli katodik vakum ark depolama yöntemi ile p-tipi ZnO üretimi ve yapısal özellikleri ", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı, Adana, (2008).

Karaman, M., "Materials and device characterization of Ag:ZnSe thin films ", Yüksek lisans tezi, Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2021

Kittel, C., 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, (Çeviren: Bekir Karaoğlu), Güven Kitap Yayın Dağıtım Ltd.Şti, 434s.

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

Nazar, A. S., Mussart. A., Waqar, A. S. and Waqar M., "Physical Properties of Silver Doped ZnSe Thin Films for Photovoltaic Applications ", Thin Films Technology (TFT) Research Laboratory, Department of Physics, COMSATS Institute of Information Technology, International Islamic University, Islamabad Pakistan, (2014).

Neamen, D.,Semiconductor Physics and Devices Basic Principles, McGrawHill, (2003)

Orton, J. W., The Story of Semiconductors, Oxford University Press, New York, (2004).

Ökten, 1994, Fizik Terimleri Sözlüğü, Dokuz Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi Bölümü, 107s., (yayımlanmamış).

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

Sarı, H., "Yarıiletkenler ve optik özellikler", Yüksek lisans ders notları, Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara, (2008).

Soumya R. Deo, Ajaya K. Singh, Lata Deshmukh, Mariya Aleksandrova. "CdZnSSe Thin Film for Photovoltaic Device", Materials Today: Proceedings, 2017.

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

Şahin, A., "CdIn₂Se_{3,2}Te_{0,8} Yarıiletken ince filmlerin yapısal ve taşınım özellikleri üzerine tavlama etkisinin araştırılması", Yüksek lisans tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2020).

Takanoğlu, D., "Katkısız ve Katkılı CdSe İnce Filmlerinin Optik ve Elektrik Özelliklerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2011).

Takanoğlu Bulut, D., "Cu₂ZnSnSe₄ İnce Filmlerinin Büyütülmesi, Schottky Diyot ve n-CdS/p-Cu₂ZnSnSe₄ Aygıtlarının Üretimi ve Karakterizasyonu ", Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2017).

Turton, R., The physics of solids, Oxford University Press, New York, (2000).

Yang Xi Lidia El Bouanani,a Zhe Xu, Manuel A. Quevedo-Lopeza and Majid Minary-Jolandan "Solution-based Ag-doped ZnSe thin films with

tunable electrical and optical properties "J. Mater. Chem. C, 2015, 3, 9781, Journal of Materials Chemistry

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