

CdZnS ve ZnO YARIİLETKEN FİMLERİNİN YASAK ENERJİ ARALIKLARI

Saliha ILICAN*, Yasemin ÇAĞLAR,* Müjdat ÇAĞLAR*

Özet – II-VI bileşik yarıiletkenleri çeşitli elektro-optik aygıtlardaki uygulamalarından dolayı oldukça önemlidir. Bu filmler çeşitli opto-elektronik aygıtlarda etkin olarak kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada, CdZnS ve ZnO filmleri püskürtme (spray pyrolysis) yöntemi ile farklı koşullarda elde edilmiştir. Filmlerin optik özellikleri incelenmiştir. Bu filmlerin yasak enerji aralıkları, 200-900nm dalgaboyu bölgesindeki soğurma spektrumları ile belirlenmiştir. Bu filmler doğrudan bant aralığına sahip olup, yasak enerji aralıkları CdZnS^a filmi için 2.90eV, CdZnS^b filmi için 2.97eV ve ZnO filmi için de 3.11eV olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler - CdZnS, ZnO, Soğurma Spektrumu, Yasak Enerji Aralığı

Abstract – II-VI compound semiconductors are of great importance due to their applications in various electro-optic devices. These films have been utilized effectively in various opto-electronic devices. In this study, CdZnS and ZnO films have been prepared in different deposition conditions by the spray pyrolysis method. The optical properties of these films have been investigated. The band gap of these films is studied by absorption spectra in the wavelength range of 200–900 nm. These films have a direct band gap, which are 2.90eV for CdZnS^a film, 2.97eV for CdZnS^b film and, 3.11eV for ZnO film.

Key Words - CdZnS, ZnO, Absorption Spectrum, Energy Band Gap

I. GİRİŞ

Periyodik cetvelin II. grup elementlerinden olan Zn, Cd Hg VI. grup elementleri olan O, S, Se ve Te ile 12 tanecikli bileşik oluştururlar. Ayrıca bu bileşikler ile üçlü, dördü, hatta beşli bileşikler de oluşturulmaktadır. Yasak enerji aralıklarının geniş bir bölgeyi kapsamasından dolayı bunlar teknolojiye ve bilimsel çalışmalarda oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Bunlar, Infraradedyektörlerin görüntü sistemleri, yüksek enerjil radyasyon dedektörleri, televizyon kamera tüplerindeki fotoiletken görüntü dedektörleri, güneş pilleri, lazerler elektrolüminesans diyotlar gibidir [1, 2]. İyi kalitede tek kristaller çeşitli suni kristal büyütme tekniklerini geliştirilmesinden sonra üretilmiştir. II-VI bileşiklerinin enerji bant aralığı 1.8-4eV arasında değişmektedir [3].

Yarıiletkenlerin band yapılarını belirlemek için en yaygın ve belki de en basit metot, temel soğurma yöntemidir. Soğurma, yarıiletkenlere gelen elektromanyetik dalga ile maddedeki elektrik yüklerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olayıdır. Soğurma işleminde enerjisi belli bir foton bir elektrona düşük enerji seviyesinde daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Bu yüzden bu spektrumda mümkün olan tüm geçişler, yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verebilir.

Kalınlığı w olan numuneye I_0 şiddetli ışın gönderilirse, bu ışın I şiddeti ile numuneyi geçecektir. Böylece I_0 ile I arasında üstel olarak,

$$I = I_0 e^{-\alpha w} \quad (1)$$

şeklinde bir bağıntı olacaktır. Burada; I_0 numuneye gelen ışının şiddeti, I numuneyi geçen ışının şiddeti, α lineer soğurma katsayısı, w numunenin kalınlığı olarak tanımlanır. Soğurmanın maksimum olduğu durumda numuneyi geçen ışının şiddeti sıfır ($I = 0$) olacaktır.

* Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Eskişehir
Tel: 0 222 3350580, S.İlican: silican@anadolu.edu.tr; Y. Çağlar: yasemincaglar@anadolu.edu.tr; M.Çağlar: mcaglar@anadolu.edu.tr

Yarıiletken numunenin bant yapısını öğrenmenin en kestirme ve belki de en basit yolu soğurma spektrumlarını incelemektir. Yarıiletken maddelerin bant yapısı gereği gelen ışının soğurulması farklı şekillerde gerçekleşmektedir. Bunlar; temel soğurma olayı, eksitonların soğurması, serbest taşıyıcıların soğurması, katkı atomlarının (impurity) soğurması, sıcak elektron (hot electron) yardımıyla soğurma, eşelektronik tuzaklara (isoelectronic trap) bağlı soğurma, alıcı-verici arası geçişler, bant içi (intraband) geçişler ve örgü soğurmasıdır.

Bu soğurma olaylarından bazıları aynı anda birlikte gerçekleşebilir. Soğurma spektrumlarını incelemek numunenin bant yapısı hakkında bilgi vereceğinden, dc özellikleri incelemede de ipucu olacaktır. Çünkü soğurma spektrumları ışın ile, dc ölçümler ise akım ile uyarımla gerçekleşmektedir. Burada sadece temel soğurma hakkında bilgi verilecektir.

Banttan banda geçişi temsil eden temel soğurma olayı, değerlik bandındaki bir elektronun numuneye gelen ışından bir foton soğurarak iletim bandına geçmesi olarak tanımlanabilir (Şekil 1.a). Bunun için fotonun enerjisinin yasak enerji aralığına en az eşit veya ondan büyük olması gerekir. Gelen fotonun frekansı ν ise,

$$\nu \geq E_g / h \quad (2)$$

yazılabilir. Gelen fotonun dalga boyu λ_g ise,

$$\lambda_g \leq hc / E_g \quad (3)$$

olmalıdır.

Burada; h Planck sabitini, c ışık hızını göstermektedir.

Gelen ışının soğurma sınırı ise fotonun ν_0 frekansında gerçekleşir ve $\nu_0 \geq E_g/h$ frekansı soğurma sınırı olarak adlandırılır.

Soğurma spektrumunda temel soğurma hızlı bir artış olarak kendini gösterdiğinden, yarıiletkenin enerji aralığının belirlenmesinde kullanılır [4].

Şekil 1.b' de yarıiletken için temel soğurma spektrumu görülmektedir. Şekil 1.b' den görüldüğü gibi λ_g dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren soğurmada sürekli bir artış gözlenir ve λ_g 'den sonra bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken numune λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, λ_g dalga boyundan büyük dalga boylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel soğurma sınırı olarak adlandırılır.

Temel soğurma sınırında yarıiletkenlerde,

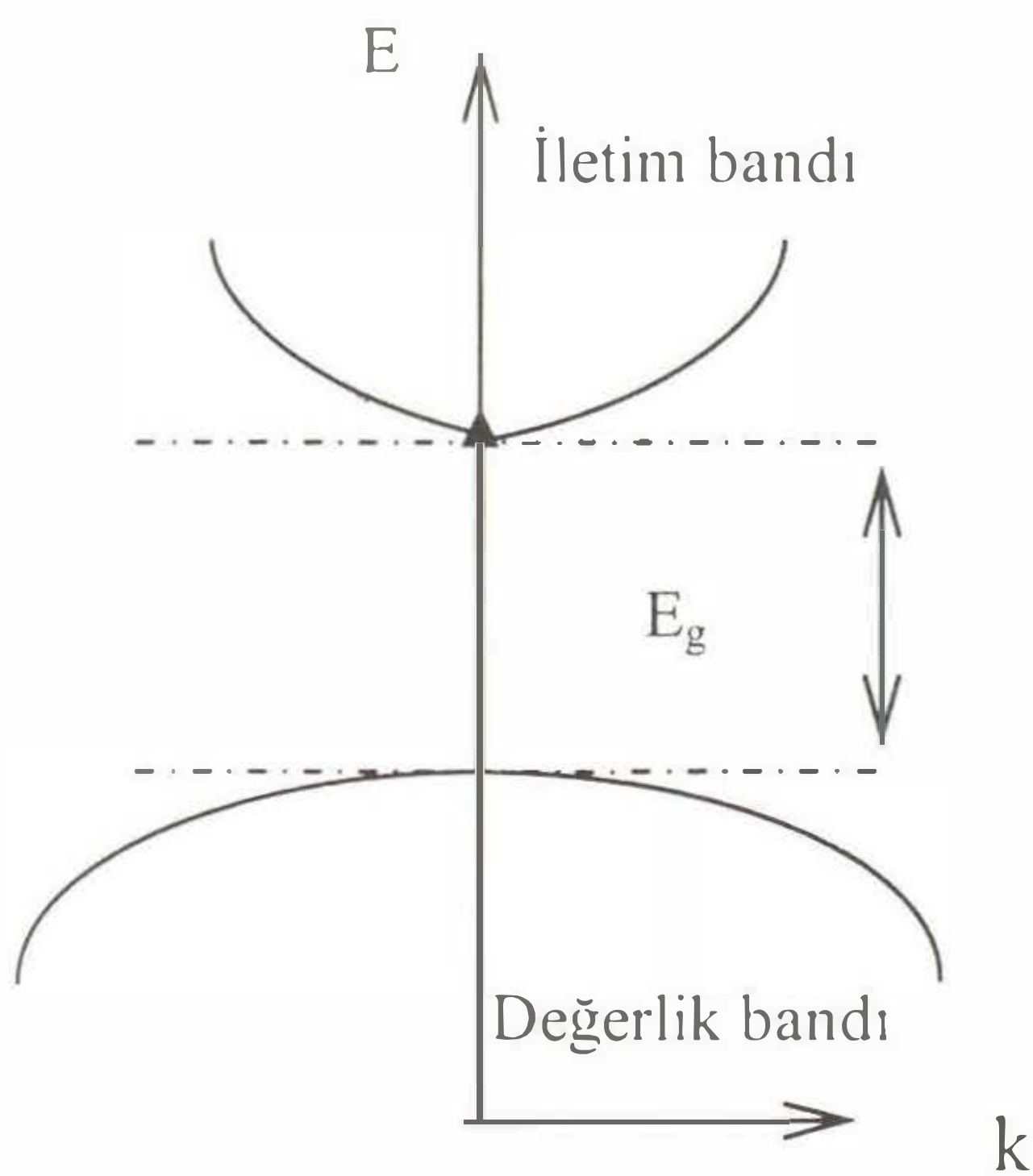
a) doğrudan bant geçişi

b) dolaylı bant geçişi

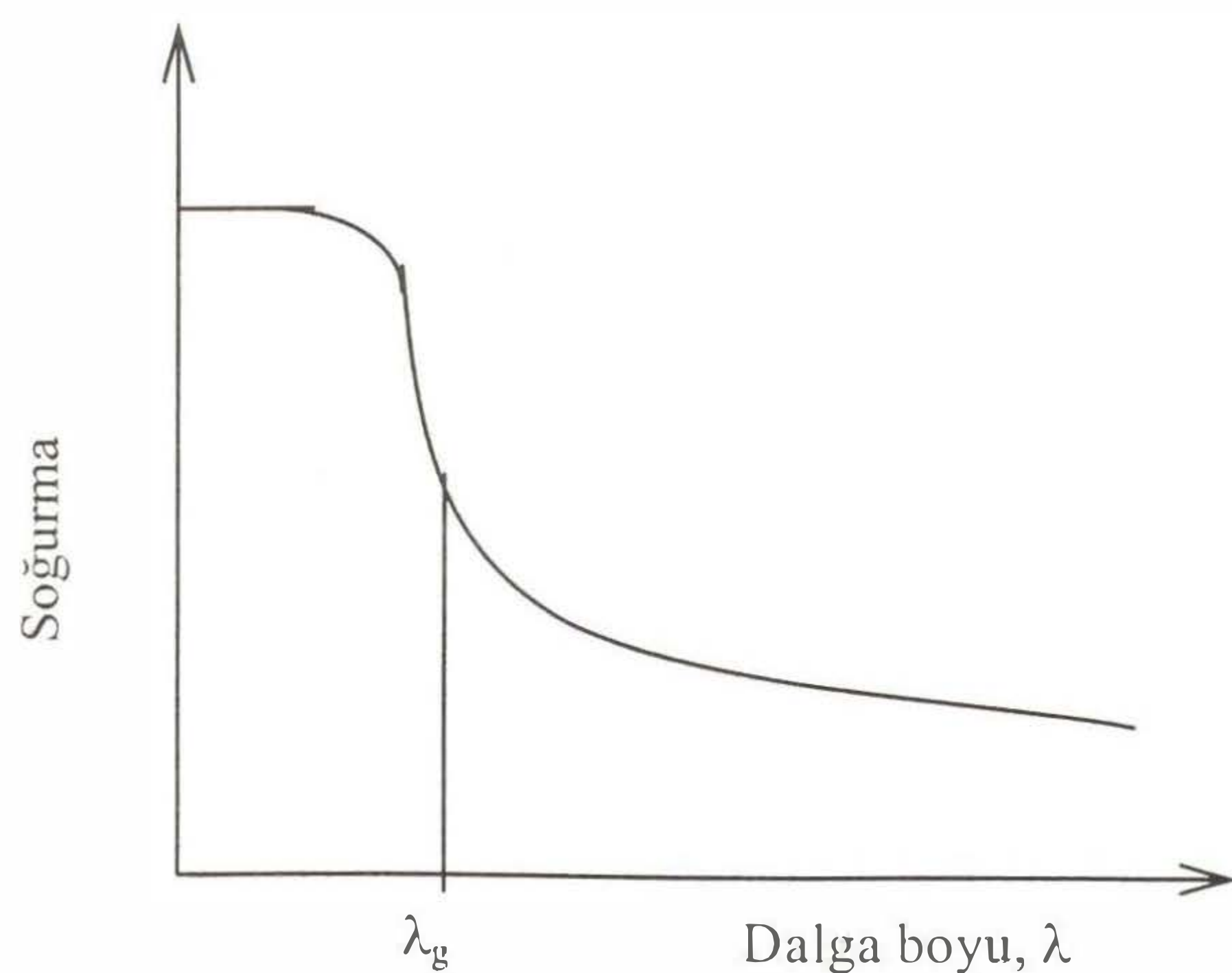
olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır. Ayrıca bant kuyrukları (tail) arasında da geçişler olabilir.

i) Doğrudan bant geçişi

İletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde ise ($\Delta k = 0$) bu tür geçişlere doğrudan bant geçişi denilmektedir.



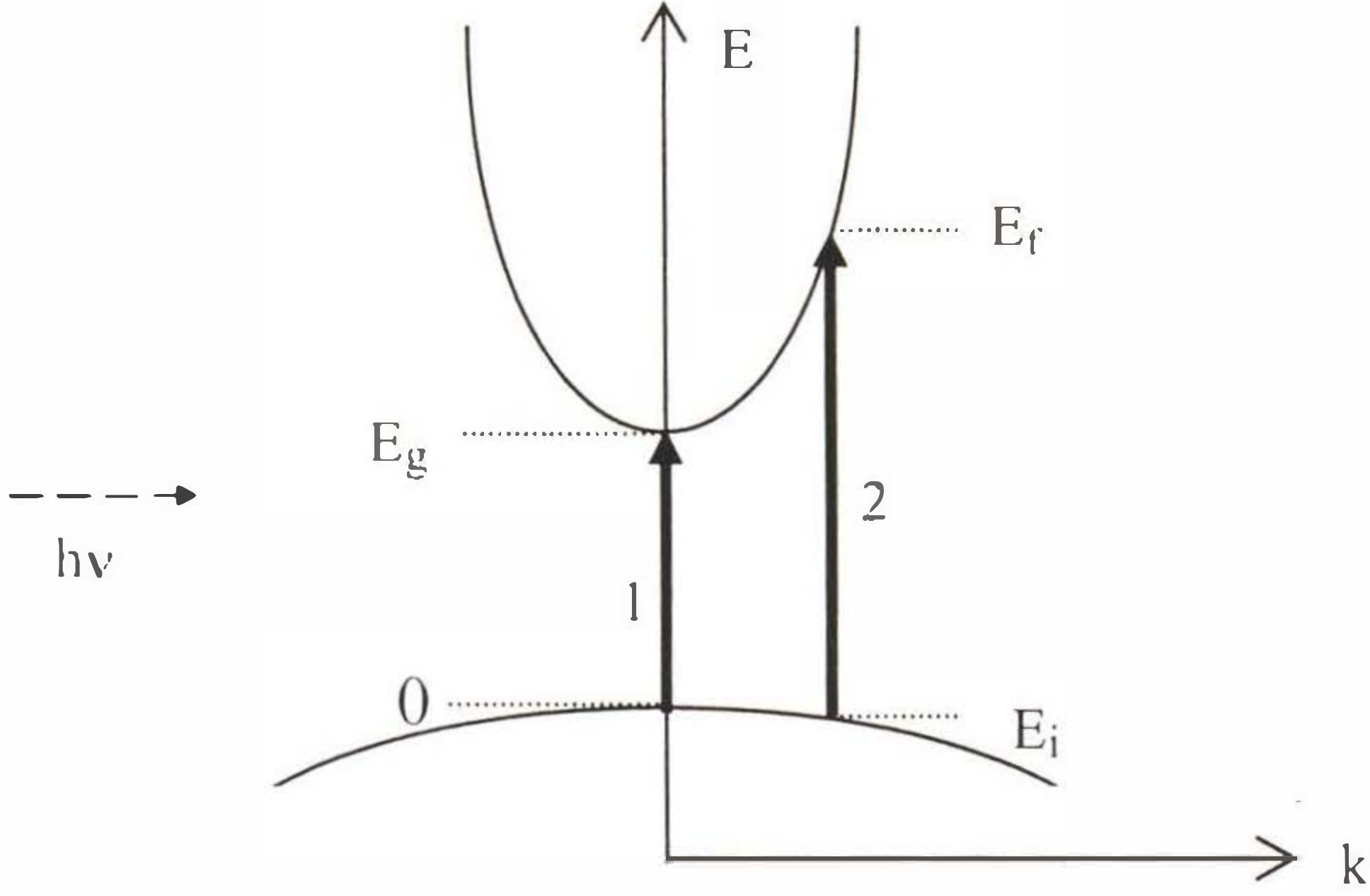
(a)



(b)

Şekil 1.a) Bir yarıiletkente temel soğurma olayı, b) Bir yarıiletkente temel soğurma spektrumu

Doğrudan bant geçişi gelen fotonun enerjisinin, yarıiletkenin enerji aralığına eşit olduğu durumda Şekil 2'de 1 geçişi olarak; gelen fotonun enerjisinin, yarıiletkenin enerji aralığından büyük olduğu durumda ise Şekil 2'de 2 geçişi olarak görülmektedir.



Şekil 2. Bir yarıiletkende doğrudan bant geçişi

E_i ilk durum, E_f son durum enerji seviyesi ise, bu durum

$$E_f = hv - |E_i| \quad (4)$$

ile ifade edilir. Parabolik bantlarda ise

$$E_f - E_g = \frac{\eta^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5)$$

ve

$$E_i = \frac{\eta^2 k^2}{2m_h^*} \quad (6)$$

yazılabilir. Burada; m_e^* elektronun etkin kütlelerini, m_h^* holün etkin kütlelerini göstermektedir.

(5) ve (6) denklemleri (4) denkleminde yerine yazılırsa,

$$hv - E_g = \frac{\eta^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (7)$$

elde edilir.

Doğrudan geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmazsa soğurma katsayısı α , gelen fotonun enerjisine,

$$\alpha(hv) = A^* (hv - E_g)^n \quad (8)$$

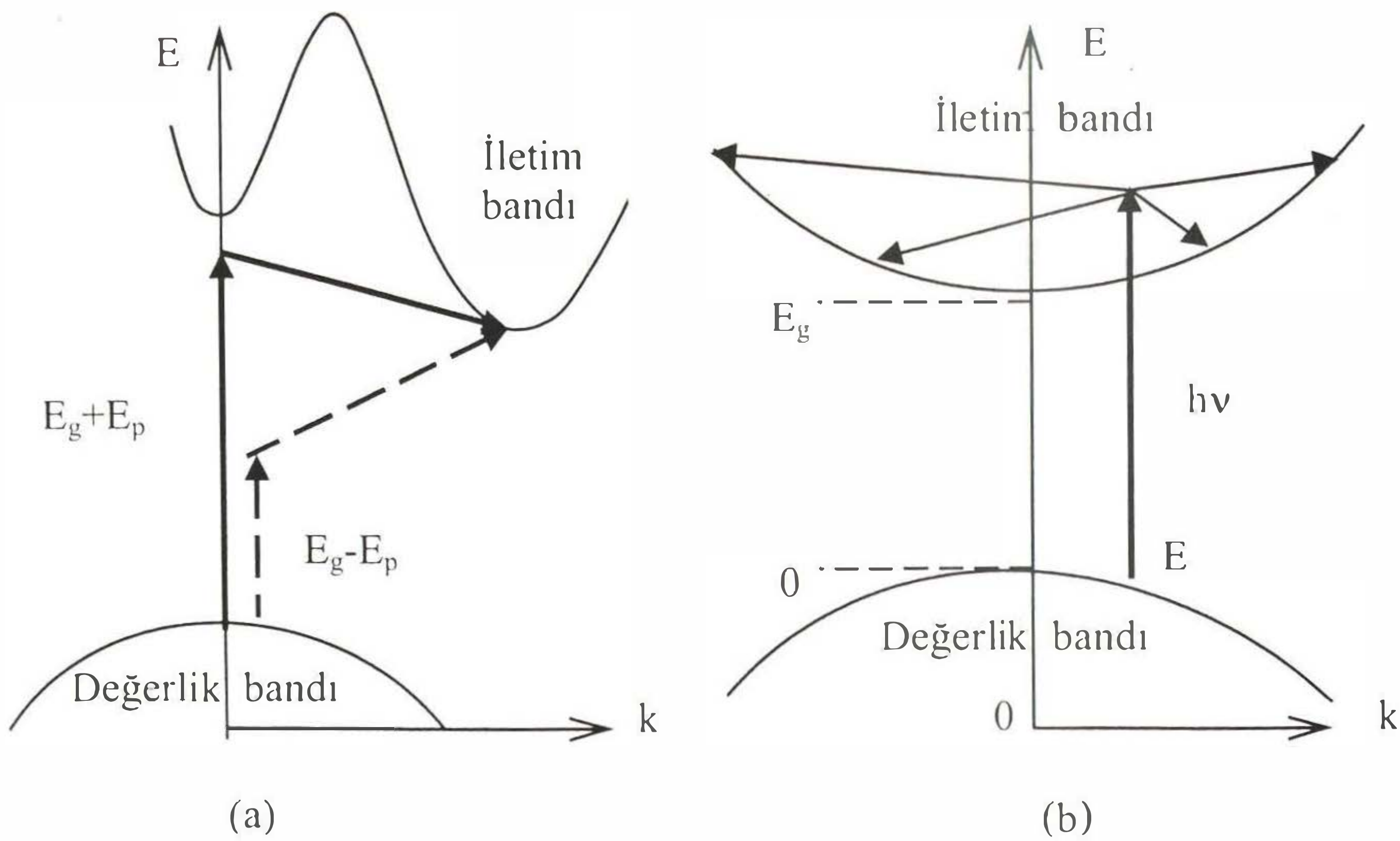
ifadesiyle bağlıdır. Buradaki A^* değeri,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (9)$$

ile verilir. n değeri ise izinli doğrudan geçişler için 1/2, izinsiz doğrudan geçişler için ise 3/2 değerlerini alabilen bir sabittir [5].

ii) Dolaylı bant geçişi

Yarıiletkende iletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı değeri karşılamak gelmiyorlarsa ($\Delta k \neq 0$) bu tür geçişler dolaylı bant geçişi denilmektedir (Şekil 3).



Şekil 3.a) Bir yarıiletkende dolaylı vadiler arası dolaylı bant geçişi, b) Doğrudan vadiler arası dolaylı bant geçişi

Dolaylı geçişlerde enerji korunur, fakat momentum korunumu için bir fononun salınımı veya soğurulması gereklidir. Bu iki geçiş

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p \quad (\text{fonon salınımı için}) \quad (10)$$

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_p \quad (\text{fonon soğurulması için}) \quad (11)$$

ile verilir.

Fonon soğurmalı geçiş için soğurma katsayısı, $(h\nu)E_g - E_p$ durumu için

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^n}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} \quad (12)$$

ile verilir.

Fonon salınımlı geçiş için soğurma katsayısı, $(h\nu)E_g + E_p$ durumu için,

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (13)$$

ile verilir. Burada, dolaylı vadiler arası dolaylı geçişler (Şekil 3.a) için $n=2$, doğrudan vadiler arası dolaylı geçişler (Şekil 3.b) için $n=3$ alınır. Hem fonon salınımı hem de fonon soğurulmasının olması durumunda,

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (14)$$

ile verilir.

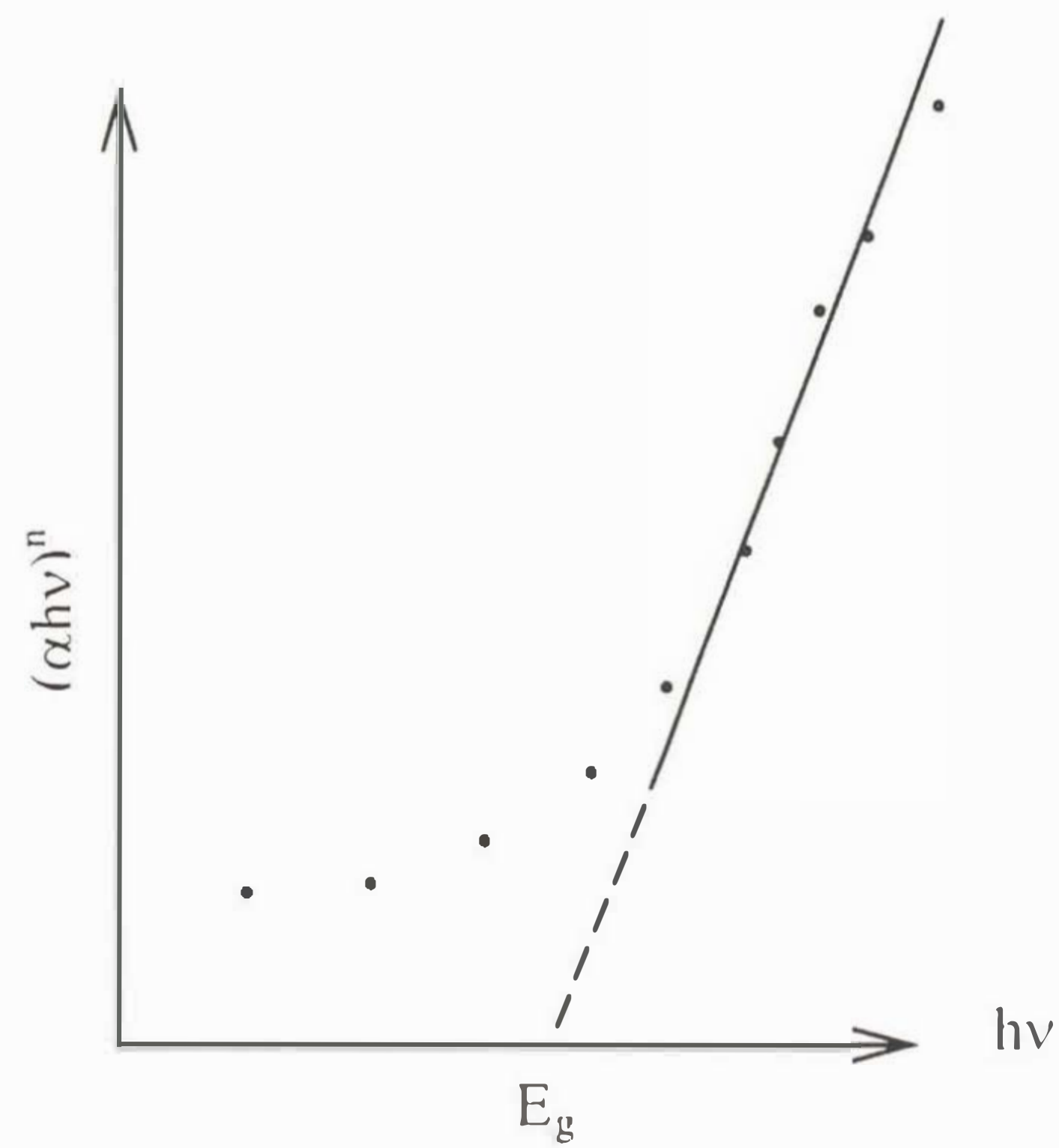
Çok düşük sıcaklıklarda fonon yoğunluğu küçük olacağından, α_a da küçük olacaktır. α_a ve α_e soğurma katsayıları sıcaklığa bağlıdır. Soğurma katsayısı α 'nın karekökünün, $h\nu$ 'ye lineer olarak bağlılığı Şekil 4'te verilmektedir. Böyle bir grafikte $\alpha=0$ için elde edilen değerler $E_g - E_p$ ve $E_g + E_p$ değerleridir.

II. GEREÇ VE YÖNTEM

Yasak enerji aralığının belirlenmesinde en çok kullanılan yöntem temel soğurma spektrumudur. Soğurma katsayısı ile yasak enerji aralığı arasındaki bağıntı (8) denklemi ile verilmiştir.

Bu yöntemde $(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi çizilir (Şekil 4). Grafğin lineer olduğu kısma karşı gelen doğrunun $h\nu$ eksenini kestiği noktanın $((\alpha h\nu)^n=0$ 'da) enerji değeri o numunenin yasak enerji aralığı değerini verir. Numune $n=2$; 3 ise doğrudan bant aralığına, $n=1/2$; $3/2$ ise dolaylı bant aralığına sahip olacaktır.

CdZnS ve ZnO filmleri püskürtme yöntemi ile cam tabanlar üzerine elde edilmişlerdir.



Şekil 4. $(\alpha h\nu)^n$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi

CdZnS filmlerinin içerisinde bulunması istenilen Cd, Zn ve S elementlerini içeren bileşiklerin kimyasal tuzları, saf su içerisinde ayrı ayrı çözülerek 0,01M ve 0,05M molaritelerde çözeltiler hazırlanmıştır. Kadmiyum (Cd) kaynağı olarak $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzu, Çinko (Zn) kaynağı olarak ZnCl_2 tuzu ve Sülfür (S) kaynağı olarak H_2NCSNH_2 tuzu kullanılmıştır. CdZnS filmlerini elde etmek için hazırlanan sulu çözeltilerden Cd/Zn:1 ve CdZn/S:1 oranlarında karıştırılmıştır. İki farklı molarite ve farklı elde edilme parametreleri değiştirilerek elde edilmiştir. ZnO filmini elde etmek için $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak, 0,1M konsantrasyonunda sulu çözelti hazırlanmıştır. Filmlerin elde edilmesi ile ilgili detaylar daha önceki çalışmalarda verilmiştir [6-9]. Filmlerin elde edilme şartları Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. Filmlerin elde edilme şartları

Madde	Çözelti Molaritesi (M)	Taban sıcaklığı (°C)	Çözelti akış hızı (ml/dk)	Püskürtme süresi (dk)
$\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}^a$	0,05	275 ± 5	3,57	45
$\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}^b$	0,01	275 ± 5	2,60	80
ZnO	0,1	300 ± 5	4,00	60

Elde edilen filmlerin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumları 200nm ile 900nm arasında tarama bölgesi olan Shimadzu UV-2101 PC UV-VIS Scanning Spectrophotometer cihazından elde edilmiştir.

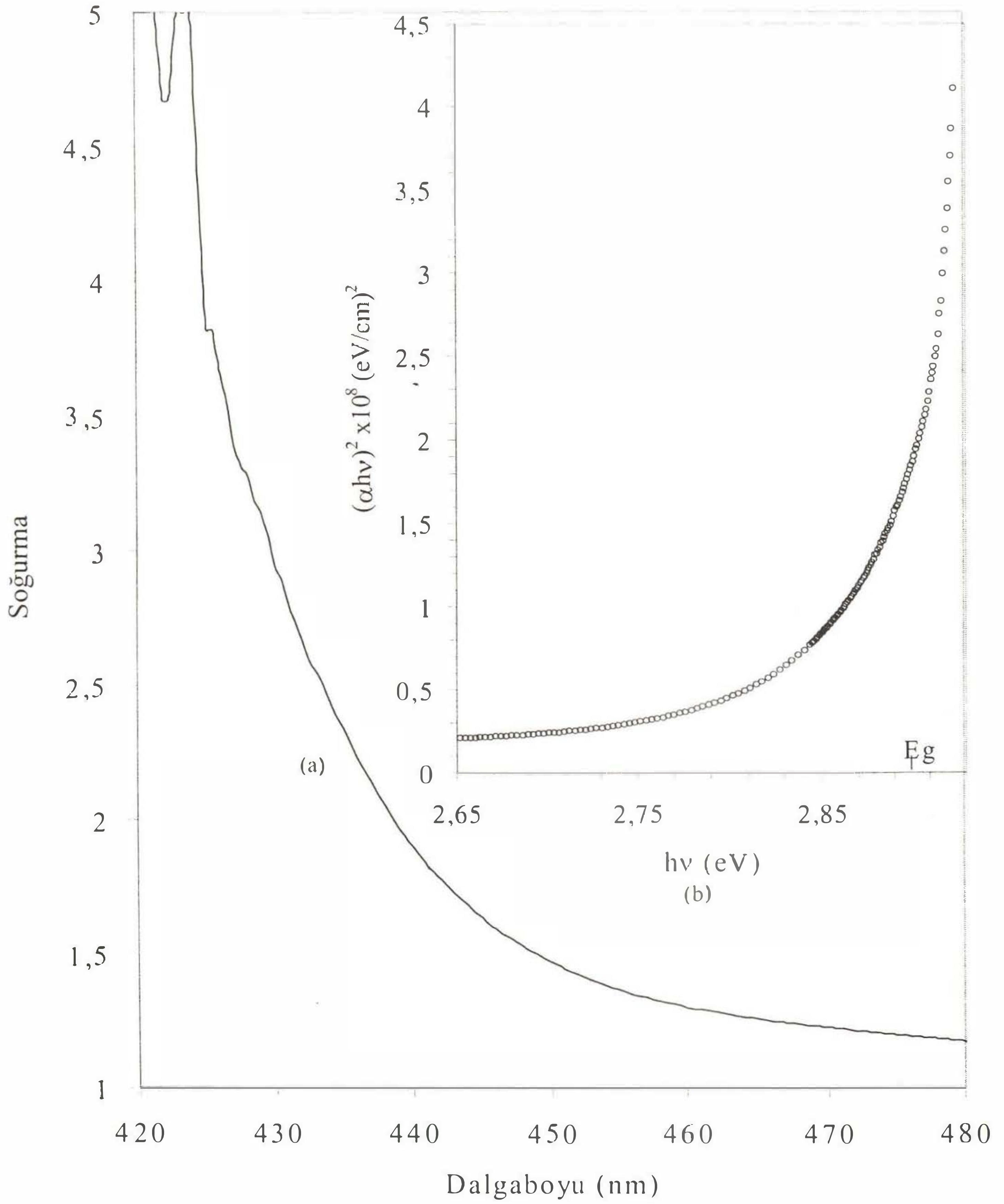
III. BULGULAR

Elde edilen filmlerden oda sıcaklığında alınan soğurma spektrumlarından yararlanılarak ve eşitlik (8) kullanılarak; $n=1/2, 3/2, 2, 3$ alınmak üzere $(\alpha hv)^n$ 'nin (hv) 'ye karşı grafikleri çizilmiştir. $n=2$ için en uygun grafikler elde edildiğinden, geçişler doğrudan geçişlerdir. Doğrudan geçişlerin gözlemlendiği bölgelerde bir doğru elde edileceğinden bu doğrunun $(\alpha hv)^2=0$ eksenini kestiği nokta $(hv-E_g=0$ ve $hv=E_g)$ yarıiletkenin yasak enerji aralığını verir.

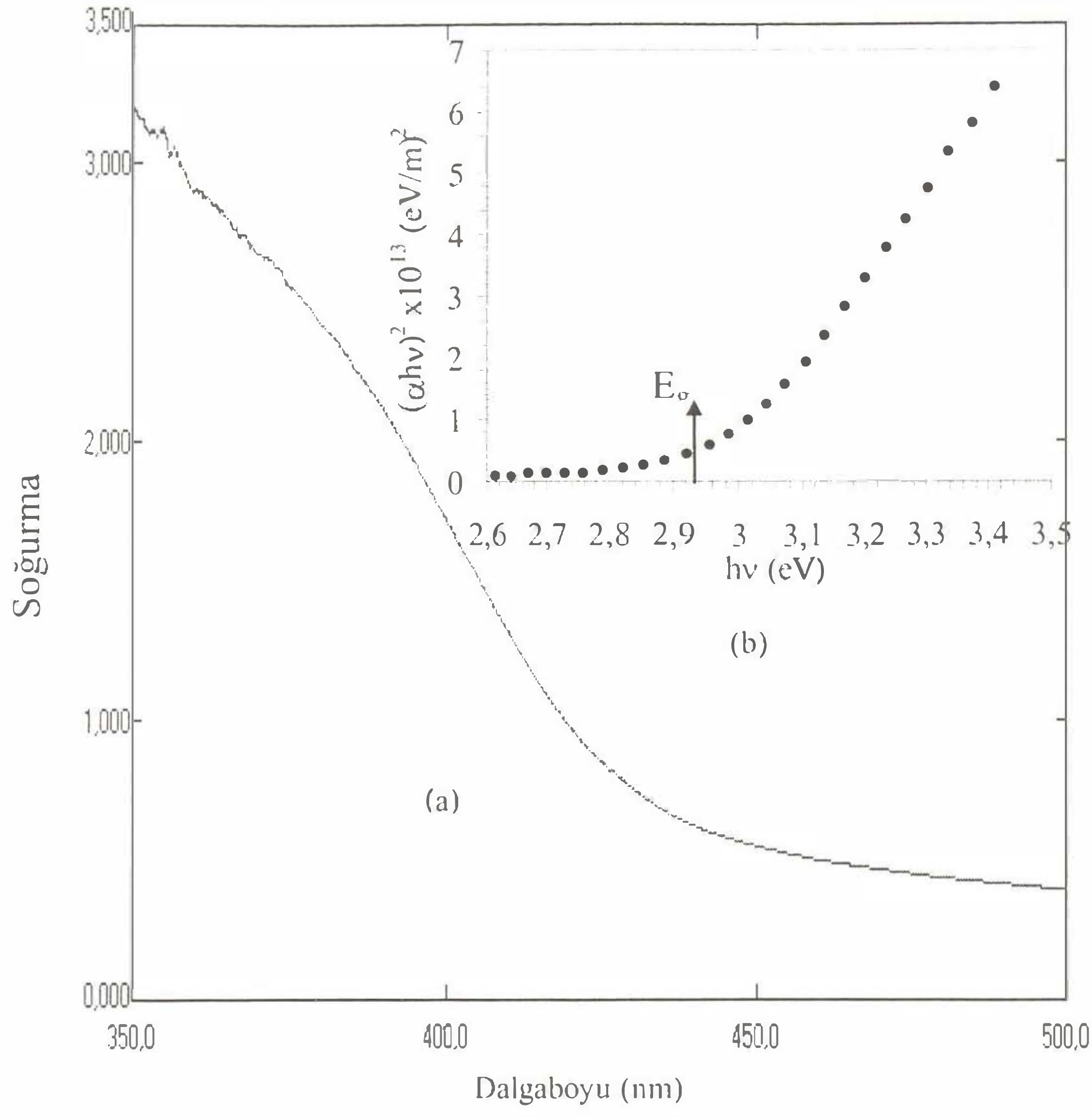
Şekil 5' te $275 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdZnS^a filminin oda sıcaklığındaki temel soğurma

spektrumu (a) ve sağ üst köşede de $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi (b) görülmektedir. Soğurma 460nm dalga boyundan başlayarak 424nm dalga boyuna doğru hızlı bir artış göstermiştir. Şekil 5.b' deki grafiğin lineer kısmınının hv eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verecektir. Bu yasak enerji aralığı $E_g=2,90\text{eV}$ olarak bulunmuştur.

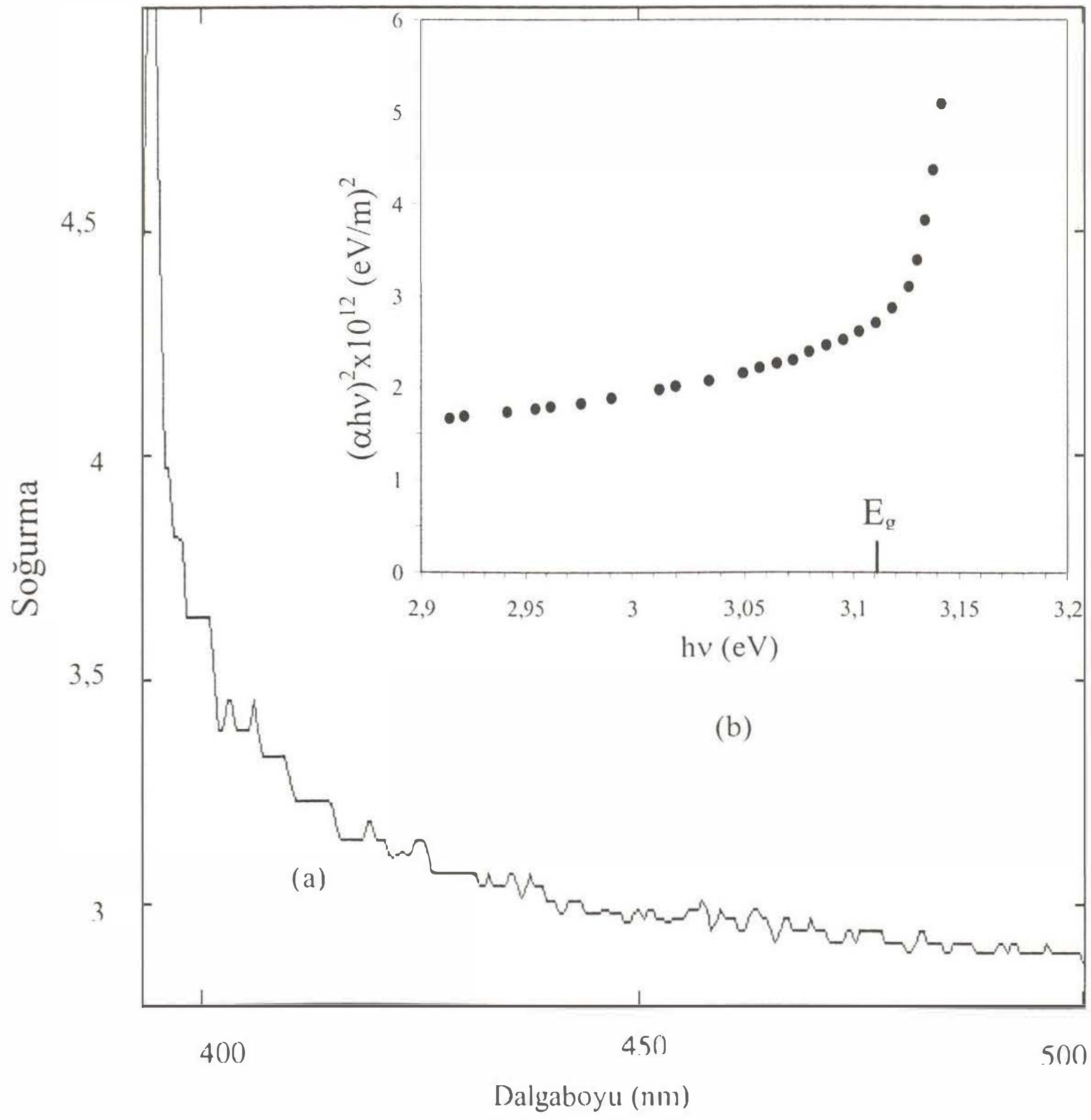
Şekil 6' da $275 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdZnS^b filminin oda sıcaklığındaki temel soğurma spektrumu ve $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir.



Şekil 5. $275 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdZnS^a filminin oda sıcaklığında (a) temel soğurma spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi



Şekil 6. $275 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen CdZnS^b filminin oda sıcaklığında (a) temel soğurma spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi



Şekil 7. $300 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığında (a) temel soğurma spektrumu (b) $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi

Soğurma 450nm dalga boyundan başlayarak 350nm dalga boyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu soğurma sınırının dışında 450nm dalga boyundan daha büyük dalga boylarında numune hemen hemen geçirgen, 350nm dalga boyundan küçük dalga boylarında ise kuvvetli bir soğurucu olarak davranış göstermiştir (Şekil 6.a). Şekil 6.b.'deki grafiğin linear kısmının hv eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verecektir. Bu yasak enerji aralığı $E_g=2,97\text{eV}$ olarak bulunmuştur.

Görüldüğü gibi hazırlama parametrelerindeki küçük bir değişiklik elde edilen filmlerin yapısına büyük ölçüde etki etmektedir. X-ışınları kırınım desenleri incelendiğinde CdZnS^a [6] filminin, CdZnS^b [8] filmine göre daha iyi kristallendiği görülmüştür. Bu nedenle, Şekil 5 ve Şekil 6' dan hesaplanan yasak enerji aralıklarının birbirinden farklı olması beklenen bir sonuçtur.

Şekil 7' de $300\pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında elde edilen ZnO filminin oda sıcaklığındaki temel soğurma spektrumu ve $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Soğurma 450nm dalga boyundan başlayarak 393nm dalga boyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu soğurma sınırının dışında 450nm dalga boyundan daha büyük dalga boylarında numune hemen hemen geçirgen, 393nm dalga boyundan küçük dalga boylarında ise kuvvetli bir soğurucu olarak davranış göstermiştir (Şekil 7.a). Şekil 7.b.'deki grafiğin linear kısmının hv eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verecektir. Bu yasak enerji aralığı $E_g=3,11\text{eV}$ olarak bulunmuştur.

CdZnS filmleri [10, 11] ve ZnO filmi [12, 13] için bulunan yasak enerji aralıkları yapılan çeşitli çalışmalarla da uyum içindedir.

IV. SONUÇ

CdZnS ve ZnO filmleri püskürtme yöntemi ile farklı koşullarda elde edilmiştir. Elde edilme şartlarına bağlı olarak CdZnS filmlerinin yasak enerji aralıklarında çok az bir farklılık gözlenmiştir. Elde edilen filmler doğrudan bant aralığına sahiptir.

KAYNAKLAR

[1] Jain, M., *II-VI Semiconductor Compounds*, World Scientific Publishing, Singapore (1993).

- [2] Al-Ani, S.K. J., Makadsi, M.N., Al-Shakarchi, I.I. and Hogarth, C. A., *Preparation, Structural, Optical and Electrical Properties of the CdTe_{1-x}S_x System*, Mater. Sci., 28, 251-258 (1993).
- [3] Nag, B.R., *Electron Transport in Compound Semiconductors*, Springer Verlag, New York (1980).
- [4] Bube, R.H., *Photoconductivity of Solids*, John Wiley and Sons Inc., London (1970).
- [5] Pankove, J.I., *Optical Processes in Semiconductor* Princeton Press., New Jersey (1971).
- [6] Ilican, S. and Zor, M., *Structural and Optical Properties of Cd_{0.22}Zn_{0.78}S Films Produced by Spray Pyrolysis Method*, Anad. Uni. J. Sci. and Tech., 4, 47-52 (2003).
- [7] Ilican, S., Caglar, Y. and Caglar, M., *X-Ray Diffraction Studies of Undoped and In-Doped Cd_{0.22}Zn_{0.78}S Films Deposited by Spray Pyrolysis*, J.Art and Sci., Çankaya Üniversitesi, 3, 85-90 (2005).
- [8] Caglar, Y. and Zor, M., *Deposition, Structural and Optical Properties of CdZnSSe Films*, Anad. Uni. J. Sci. and Tech., 4, 53-58 (2003).
- [9] Çağlar, M., *Püskürtme Yöntemi ile Elde Edilen İnce Katkılı ZnO Filmlerinin DC ve Optik Özellikleri*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Eskişehir (2002).
- [10] Agnihotri, O.P. and Gupta, B.K., *Cd_{1-x}Zn_xS Films for Low Cost Solar Cells*, Jpn. J. Appl. Phys., 18, 317-320 (1979).
- [11] Yamaguchi, T., Yamamoto, Y., Tanaka, T. and Yoshida, A., *Preparation and Characterization of (Cd,Zn)S Thin Films by Chemical Bath Deposition for Photovoltaic Devices*, Thin Solid Films, 343, 344, 516-519 (1999).
- [12] Messaoudi, C., Sayah, D. and Lefdil, M.A., *Transparent Conducting Undoped and Indium Doped Zinc Oxide Films Prepared by Spray Pyrolysis*, Phys. Stat. Sol. (a), 151, 93-97 (1995).
- [13] Nunes, P., Fernandes, B., Fortunato, E., Vilarinho, P. and Martins, R., *Performances Presented by Zinc Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis*, Thin Solid Films, 337, 176-179 (1999).