ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Cemal ULUTAŞ

KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE ELDE EDİLMİŞ MnS İNCE FİLMLERİN ÖZELLİKLERİNE ISISAL TAVLAMANIN ETKİSİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2009

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE ELDE EDİLMİŞ MnS İNCE FİLMLERİN ÖZELLİKLERİNE ISISAL TAVLAMANIN ETKİSİ

Cemal ULUTAŞ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 06/02/2009 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza.....……..	İmza.....	İmza.....……
Yrd.Doç.Dr.Cebrail GÜMÜŞ DANIŞMAN	Prof.Dr.Metin ÖZDEMİR ÜYE	Yrd.Doç.Dr.Süleyman ÇABUK ÜYE
İmza.....……...	İmza.....…….	
Doç.Dr.Kasım KURT ÜYE	Yrd.Doç.Dr.Ramazan BİLGİN ÜYE	

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF2007D9

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE ELDE EDİLMİŞ MnS İNCE FİLMLERİN ÖZELLİKLERİNE ISISAL TAVLAMANIN ETKİSİ

Cemal ULUTAŞ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
Yıl : 2009 **Sayfa:**126
Jüri : Yrd.Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR
Yrd.Doç. Dr. Süleyman ÇABUK
Doç. Dr. Kasım KURT
Yrd.Doç. Dr. Ramazan BİLGİN

Bu çalışmada, MnS yarıiletken filmleri farklı depolama sürelerinde ve farklı sıcaklıklarda (27-40-50-60-70-80 ^{o}C) cam alttabanlar üzerine kimyasal depolama yöntemiyle elde edilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden filmlerin kristal ve hekzagonal yapıda oldukları saptanmıştır. Absorpsiyon spektrumu ölçümlerinden filmlerin doğrudan bant aralığına sahip olduğu ve yasak enerji aralığının 3.7-3.9eV arasında değiştiği belirlenmiştir. I-V ölçümlerinden ohmik iletim mekanizması gözlenmiştir. Filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri $(1\text{-}8)\cdot10^{-6}(\Omega.cm)^{-1}$ arasındadır. Elde edilen filmler 100-200-300-400-500 ºC'de azot ortamında bir saat tavlama işlemine tabi tutulmuş ve tavlamanın optiksel ve yapısal özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır. Sıcaklığa bağlı akım ölçümlerinden aktivasyon enerjileri 0.2-0.58 eV bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Depolama Yöntemi, MnS Yarıiletken İnce Film, Optiksel Özellikler, Yapısal Özellikler, Elektriksel Özellikler.

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

ANNEALING EFFECT ON PROPERTIES OF MnS THIN FILMS GROWN WITH THE CHEMICAL BATH DEPOSITION METHOD

Cemal ULUTAŞ

DEPARTMENT OF PHYSICS

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY of CUKUROVA

Supervisor : Assist.Prof. Cebrail GÜMÜŞ
Year : 2009 **Pages:** 126
Jury : Assist.Prof. Cebrail GÜMÜŞ
Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR
Assist.Prof. Süleyman ÇABUK
Assoc.Prof.Dr. Kasım KURT
Assist.Prof. Ramazan BİLGİN

In this study, MnS semiconductor films have been obtained with different deposition times and different temperature (27-40-50-60-70-80 ^{o}C) on to the glass substrates by the chemical bath deposition method. X-ray diffraction spectra of the films have shown that the films are crystal and wurtzite MnS in structure. MnS films have been determined to have direct band gap characteristics with the band gap values lying in the range between 3.7-3.9 eV by using optical method. The ohmic conduction mechanisms have been observed in the I-V characteristics of the films. The electrical conductivity values of the films have been found to vary in the range, $(1\text{-}8)\cdot 10^{-6}$ $(\Omega.cm)^{-1}$. MnS films annealed in azot atmosfer at one hour and investigated of optical and structural properties. The activation energy values have been found 0.2-0.58 eV using the temperature-dependent current measurements.

KeyWords: Chemical Bath Deposition, MnS Semiconductor Thin Film, Optical Properties, Electrical Properties, Structural Properties.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım esnasında her zaman bana yardımcı olan, benden desteğini esirgemeyen ve kendisi ile çalışmaktan çok büyük onur duyduğum sayın hocam Yrd.Doç.Dr. Cebrail GÜMÜŞ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Katkılarından dolayı değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Süleyman ÇABUK'a ve Kimya Bölümü öğretim üyesi Yrd.Doç.Dr. Ramazan BİLGİN'ne teşekkür ederim. Laboratuvar ölçümlerinde yardımcı olan ve çalışmama katkı sağlayan sayın hocam Prof.Dr. Ramazan ESEN'e ve sonuçların yorumlanmasında fikir alışverişinde bulunduğum Fizik Doktora Öğrencisi Necdet Hakan ERDOĞAN' a teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında kendisinden aldığım onca zamana rağmen bana sabırla katlanan, beni sürekli cesaretlendiren sevgili eşim Ayşe ULUTAŞ'a teşekkür ederim. Sürekli yanımda olan maddi manevi desteğini gördüğüm aileme özellikle sevgili ablam Suna, ağabeylerim İmdat ve Ali ULUTAŞ 'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ.....I
ABSTRACT.....II
TEŞEKKÜR.....III
İÇİNDEKİLER.....IV
SİMGELER VE KISALTMALAR.....VII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....IX
1. GİRİŞ.....1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....4
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....12
3.1. Kristal Örgüsü.....12
3.2. Miller İndisleri.....16
3.3. X-Işınları.....18
3.3.1.Bragg Kırınımı.....22
3.3.2 X-Işınları Kırınım Yöntemleri.....24
3.3.2.1. Toz Kristal Yöntemi.....25
3.4. Metaller, İletkenler, Yarıiletkenler.....26
3.4.1. Metaller.....27
3.4.2. Yalıtkanlar(iletim olmayan katılar).....28
3.4.3. Yarıiletkenler.....29
3.5. Yarıiletken Tipleri.....31
3.6. Fermi Enerjisi.....34
3.6.1. Özden Yarıiletkenlerde Fermi Seviyesinin Yeri ve Yük Taşıyıcılarının Konsantrasyonu.....35
3.7.Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....39
3.7.1.İletim.....39
3.8. İletkenlik Ölçümleri.....40
3.8.1. Filmlerin elektriksel özdirençlerinin Ölçülmesi.....41
3.9. Aktivasyon Enerjisi.....42
3.10. Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarda Akım Taşınım Olayları.....43

3.10.1. Space-Charge-Limited (SCL) ve Ohmik Akımlar……43
3.10.2. Sığ Tuzaklı Space-Charge-Limited (SCL) İletimi ve Ohmik İletim….47
3.10.3. Derin Tuzaklı Space-Charge-Limited (SCL) İletimi ve Ohmik İletim..50
3.11. Işığın Yarıiletkenle Etkileşmesi……...……...51
3.12. Işığın Soğrulması…..……...52
3.12.1. Temel Soğurma…….....52
3.12.2. İzinli Doğrudan Geçişler……...53
3.12.3. Yasaklı Doğrudan Geçişler……...54
3.12.4. Dolaylı Bantlar Arasında Dolaylı Geçişler……...55
3.12.5. Direk Bantlar Arasındaki Dolaylı Geçişler……..…….59
3.13. Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi…….…..60
3.14. Soğurma Katsayısının Hesaplanması Beer-Lambert Yasası.…….……62
3.15. Film Kalınlığının Belirlenmesi……...67
3.16. Kimyasal Depolama Yöntemi…….…68
3.17. Cam Alttabanların Hazırlanması…….69
3.18. Kimyasal Depolama Yöntemi Kullanılarak MnS İnce Filmlerinin Elde Edilmesi……..70
3.18.1.Tampon Çözeltinin Hazırlanması…….……71
3.19. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM)…...…….…….....72
3.19.2. Demet Numune Etkileşimi ve Sonuçları……..……...……..73
3.19.3. Numunelerin Hazırlanası……..……...74
4. ARAŞTIRMA BULGULARI
4.1. MnS İnce Filmlerinin X-Işını Çalışmaları…….……...76
4.2. Tavlanmış MnS İnce Filmlerinin X-Işını Çalışmaları…….……81
4.3. MnS İnce Filmin EDAX Analiz Sonuçları…….…..88
4.3.1.Tavlanmış MnS İnce Filmlerin EDAX Analizi……...89
4.4. MnS ince Filmlerin İletkenliklerinin Sıcaklıkla Değişimi ve Özdirenç Değerlerinin Ölçümü……..……..90
4.5. MnS İnce Filmlerin Soğurma Katsayısı (α) Değerlerinin Bulunması……...93
4.6. MnS İnce Filmlerin Yasak Enerji Aralığı (Eg) Değerlerinin Bulunması……94

4.7. Tavlanmış MnS İnce Filmlerin Soğurma Katsayısı (α) Değerlerinin Bulunması……..……...……...95
4.8. Tavlanmış MnS İnce Filmlerin Yasak Enerji Aralığı (Eg) Değerlerinin Bulunması…….…..……...96
4.9. MnS İnce Filmlerin Oda Sıcaklığındaki Optik Özellikleri…….....98
4.9.1. MnS İnce Filmin %T (geçirgenlik) Değerlerinin Bulunması ve Kalınlık Değerlerinin Hesaplanması…….....99
4.9.2.Tavlamış MnS İnce Filmin %T (geçirgenlik) Değerlerinin Bulunması……103
4.10. MnS Filmlerinin Kırılma İndisi…….……...104
4.11.MnS İnce Filmin SEM Görüntüleri…….……..…….....111
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....115
5.1.Öneriler.....117
KAYNAKLAR.....118
ÖZGEÇMİŞ.....126

SİMGELER VE KISALTMALAR:

ρ **:** Özdirenç

σ **:** İletkenlik

μ **:** Mobilite

T **:** Mutlak sıcaklık

F(E) **:** Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

Nv **:** İletim bandındaki elektronların etkin durum yoğunluğu

Nc **:** Valans bandındaki deşiklerin etkin durum yoğunluğu

n **:** Elektron konsantrasyonu

p **:** Deşik konsantrasyonu

m_n^* **:** Elektronların etkin kütlesi

m_p^* **:** Deşiklerin etkin kütlesi

α **:** Soğurma katsayısı

λ **:** Dalgaboyu

$\vec{J}$ **:** Akım yoğunluğu

Φ **:** İş fonksiyonu

FCVA : Filtrelenmiş Katodik Ark Vakum

LED **:** Light Emitting Diode(Işıklı Diyot)

RF **:** Radio Frequency(Radyo frekans)

DC **:** Direct Current(Direk akım)

Ea **:** Aktivasyon enerjisi

CBD **:** Chamical bath deposition

SEM **:** Scannig electron microscope

EDAX : Energy dispersive x-ray

CVD **:** Kimyasal Buhar Depolama Yöntemi

MBE **:** Moleculer beam epitaxy

Eg **:** Yasak enerji aralığı

E_c **:** İletim bandının en düşük enerjisi

E_v **:** Valans bandının en büyük enerjisi

ε **:** Dış elektrik alan

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 3.1. Yedi eksen sistemi……13
Çizelge 3.2. Kristal sistemleri……...14
Çizelge 3.3. Uzay örgüleri……..……..15
Çizelge 4.1. MnS' nin PDF=40–1289 standart kartı…….....77
Çizelge 4.2. MnS filmlerin gözlenen ve standart d ve 2θ değerlerinin karşılaştırılması……..……86
Çizelge 4.3. Tavlanmış MnS filmlerin gözlenen ve standart d ve 2θ değerlerinin karşılaştırılması…...……..…...……...87
Çizelge 4.4. MnS ince filmi içindeki % S ve % Mn değerleri……89
Çizelge 4.5. Bir saat tavlanmış MnS ince filmi içindeki % S ve % Mn değerleri..…….……90
Çizelge 4.6. Bir saat tavlanmış MnS ince filmin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi …….……..…….....97
Çizelge 4.7. 40 ^{o}C de tavlanmamış MnS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi……... 105
Çizelge 4.8. 100 ^{o}C de tavlanmış MnS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indi……..106
Çizelge 4.9. 200 ^{o}C de tavlanmış MnS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi……..107
Çizelge 4.10. 300 ^{o}C de tavlanmış MnS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi……..……....108
Çizelge 4.11. 400 ^{o}C de tavlanmış MnS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi…….109
Çizelge 4.12. 500 ^{o}C de tavlanmış MnS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi…….110

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 3.1. Miller İndisleri……..…….17
Şekil 3.2. Miller İndisleri……17
Şekil 3.3. Miller indisleri.....18
Şekil 3.4. Hızlandırma gerilimine bağlı olarak elde edilen sürekli x-ışını spektrumu….....19
Şekil 3.5a. Elektronun yavaşlaması ile x-ışınının elde edilmesi 20
Şekil 3.5b**.** Değişik yayınım çizgileri için atomik geçişler…….21
Şekil 3.6 Karakteristik x-ışınları.....21
Şekil 3.7. X-ışınları kaynağı……...22
Şekil 3.8**.** Bir kristalin atomik düzlemlerinden x-ışınlarının yansıması……..23
Şekil 3.9. Toz deseninin ortaya çıkışı.....25
Şekil 3.10. Atomları birbirine yaklaştığında, atomların enerji düzeylerinden enerji bantlarının oluşmasının gösterimi (($\Delta E_1, \Delta E_2, \Delta E_3$ enerji veya izinli bandlar Eg_1, Eg_2 Yasak bandlar).....26
Şekil 3.11. (a) Na metalinin kısmen elektronlarla dolmuş valans bandı; (b) Mg metalinin elektronlarla tamamen dolmuş 3s- valans bandı ve serbest 3p- bandının kısmen üst üste gelmesi.....27
Şekil 3.12. (a) yalıtkanın , (b,c) yarıiletkenin enerji band diyagramı(Eg yasak bant genişliğidir).....28
Şekil.3.13. (a)Fosfor katkılı Si kristali. Fosforun beşinci elektronu fosfora zayıf bir kuvvetle bağlıdır.(b) donor enerji seviyesi iletim bandına yakın olup (c) yarıiletkenin enerji seviyesi iletim bandına yaklaşmıştır……..……...31
Şekil.3.14. (a) Boron katkılı Si kristali. Borona bağlı boş durum Si-Si bağından bir elektronla doldurulur(b) donor enerji seviyesi valans bandına yakın olup (c) yarıiletkenin enerji seviyesi valans bandına yaklaşmıştır…….33

Şekil.3.15.(a) Has bir yarıiletkende yasak enerji aralığı iletim ve valans bandlarının toplamının yarısı kadardır (b) n tipi bir iletkende fermi enerji düzeyi valans bandından uzaklaşarak iletim bandına yaklaşır (c) p tipi bir yarıiletkende ise fermi enerjisi düzeyi iletim bandından uzaklaşarak valans bandına yaklaşır……...34
Şekil 3.16. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu……..35
Şekil 3.17. Katkısız yarıiletkende Fermi seviyesinin sıcaklıkla değişimi……..38
Şekil 3.18. Amorf Yarıiletkenlerde DOS ve Mobilitenin enerjiye göre dağılımı…..……41
Şekil 3.19. İki-problu yöntemle özdirenç ölçme devresi……..……42
Şekil 3.20. x ekseni yönünde, t_f kalınlığındaki film içerisinde x mesafesinde dx diferansiyel uzunluğu……...…44
Şekil 3.21. Tuzaksız bir materyalde ohmik bölgeden space-charge iletim bölgesine geçiş…….……47
Şekil 3.22. Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği…….49
Şekil 3.23. Derin tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği…….....51
Şekil 3.24. Bir yarıiletken malzemenin üzerine gelen tek renkli bir ışınım.....52
Şekil 3.25. Parabolik bir bant yapısında doğrudan geçiş……...53
Şekil 3.26. Dolaylı geçişler…….55
Şekil 3.27. Soğurmanın sıcaklık bağımlılığı……...58
Şekil 3.28. İki fonon yardımlı geçişler……..……..58
Şekil 3.29. İletim bandına doğrudan geçişler……...……..59
Şekil 3.30. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi……...60
Şekil 3.31. İnce bir tabakadaki soğurma…….64
Şekil 3.32. İnce bir filmde çok yansımalı ışık geçirimi……..65
Şekil 3.33. Aselsan MGEO Ürün Kalitesi Direktörlüğünde, 300 000X büyütme gücüne sahip JEOL 6400 model Taramalı Elektron Mikroskobu ve Tracor Series II model EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy)…….73
Şekil 3.34. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görüntüsü…….....74
Şekil 4.1. 27 ^oC de elde edilen MnS ince filmin kırınım deseni……..……...77
Şekil 4.2. 40 ^oC de elde edilen MnS ince filmin kırınım deseni……..……...78

Şekil 4.3. 50 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin kırınım deseni……..…..…..…….79
Şekil 4.4. 70 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin kırınım deseni……..…….....….80
Şekil 4.5. 80 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin kırınım deseni……..…..…..…….81
Şekil 4.6. 100 ^{o}C Azot ortamında bir saat tavlamaya tutulan 70 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmlerin kırınım deseni……...……...82
Şekil 4.7. 200 ^{o}C Azot ortamında bir saat tavlamaya tutulan 70 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmlerin kırınım deseni……..83
Şekil 4.8. 300 ^{o}C Azot ortamında bir saat tavlamaya tutulan 70 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin kırınım deseni……..…….…….…….84
Şekil 4.9. 400 ^{o}C Azot ortamında bir saat tavlamaya tutulan 70 ^{o}C deki MnS ince filmin kırınım deseni…….……..……85
Şekil 4.10. 500 ^{o}C Azot ortamında bir saat tavlamaya tutulan 70 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmlerin kırınım deseni…….……..……...86
Şekil 4.11. MnS ince filmin EDAX grafiği……88
Şekil 4.12. MnS yarıiletken ince filmin I-V değişim grafiği…….……91
Şekil 4.13. 27 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin ln(R/R_o) ın 1000/T karşı grafiği..92
Şekil 4.14. 27 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin iletkenliğinin 1000/T karşı grafiği…….……..93
Şekil 4.15. Kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen MnS ince filmin soğurma katsayısının enerjiye bağlı değişimi……94
Şekil 4.16. Kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen MnS ince filmin α^2-E değişimi……...95
Şekil 4.17. Azot ortamında bir saat tavlanmış MnS ince filmin soğurma katsayısının enerjiye bağlı değişimi……...……...96
Şekil 4.18. Bir saat tavlanmış MnS ince filmin α^2-E değişimi……..97
Şekil 4.19. Bir saat tavlanmış MnS ince filmin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi …….…….....98
Şekil 4.20. 40 ^{o}C de elde edilen MnS yarıiletken ince filmlerin %T-λ değişimi..100
Şekil 4.21. 50 ^{o}C de elde edilen MnS yarıiletken ince filmlerin %T-λ değişimi…101
Şekil 4.22. 60 ^{o}C de elde edilen MnS yarıiletken ince filmlerin %T-λ değişimi..102
Şekil 4.23. 70 ^{o}C de elde edilen MnS yarıiletken ince filmlerin %T-λ değişimi...102

Şekil 4.24. 80 ^{o}C de elde edilen MnS yarıiletken ince filmlerin %T-λ değişimi..103
Şekil 4.25. Bir saat tavlanmış MnS yarıiletken ince filmlerin %T-λ değişimi.....104
Şekil 4.26. Tavlama ile kırılma indisi dalga boyuna karşı grafiği……111
Şekil 4.27. 27 ^{o}C de elde edilmiş MnS yarıiletken filmin SEM görüntüsü…….....112
Şekil 4.28. 100 ^{o}C de bir saat tavlanmış MnS yarıiletken filmin SEM görüntüsü...112
Şekil 4.29. 200 ^{o}C de bir saat tavlanmış MnS yarıiletken filmin SEM görüntüsü..113
Şekil 4.30. 300 ^{o}C de bir saat tavlanmış MnS yarıiletken filmin SEM görüntüsü..113
Şekil 4.31. 400 ^{o}C de bir saat tavlanmış MnS yarıiletken filmin SEM görüntüsü...114
Şekil 4.32**.** 500 ^{o}C de bir saat tavlanmış MnS yarıiletken filmin SEM görüntüsü...114

1. GİRİŞ

Elektrik ve magnetizma alanında gelişmeler yaşandıkça, bu gelişmelere bağlı olarak elektronik alanda yenilikler yaşanmıştır.

XX. yüzyılın ilk yarısı için elektronik çağı diyebiliriz. Bu dönemde elektroniğin uygulamaları çok hızlı bir gelişme göstermiş, yaşamın her alanında kullanılmaya başlanmıştır. 1904 yılında John Ambrose Fleming elektron lambasını (diyot), 1907′de Lee De Forest triyot lambayı yapmıştır. 1923 yılında Vladimir Kosma Zworykin görüntüleri elektrik işaretlerine dönüştüren ikonoskop lambasını bulması televizyonun gelişiminde çok önemli bir adım olmuştur.

24 Aralık 1906′da Reginald Fessenden tarafından Müzik ve konuşma içeren kısa mesafeli ilk radyo yayını gerçekleştirilmiş, radyo teknolojisi bu tarihten sonra sürekli gelişme göstermiştir. Radyo teknolojisinin gelişimiyle birlikte, kullanılan elektronik devreler de gittikçe daha karmaşık biçimler almaya başlamış, bu sorunlarla bağlantılı olarak elektrik devrelerinin daha sistematik bir biçimde çözümlenmesi ve sentezlenmesine yönelik “devre teorisi” adı verilen matematiksel disiplin önemli gelişmeler göstermiştir.

Elektronik teknolojisindeki en önemli aşamalardan biri hiç kuşkusuz, yarı iletken fiziğindeki gelişmelerin sonucunda transistörün icadıyla sağlanmıştır. Yarıiletken malzemeler yasak enerji aralığı 1-4 eV arasında olan malzemelerdir. İletken ile yalıtkan arasında bulunurlar. Yasak enerji aralıkları büyük olduğundan dolayı valans bandında bulunan elektronlar iletkenlik bandına dışarıdan etki (ısı ışık vb.) olmaksızın geçemezler. Isı ışık ve magnetik etki ile valans bandında bulunan elektronlar yasak enerji aralığını geçmeye yetecek kadar enerjiyi aldıklarında iletkenlik bandına geçerek iletimi sağlarlar.

Yarıiletken teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak transistörler geliştirilmiştir. Elektrik sinyallerinin yükseltilmesini, denetlenmesini ya da üretilmesini sağlayan bu yarıiletken aygıt, 1948 yılında ABD’deki Bell Laboratuvarları’nda, John Bardeen, Walter Houser Brittain ve William Bradford Shockley tarafından icat edilmiştir. Elektron lambalarının bütün işlevlerini yerine getirebilen transistörler çok daha küçük boyutlu ve hafif, mekanik etkilere karşı daha

dayanıklı, ömrü daha uzun, verimi daha yüksek, ısı kayıpları daha düşük ve harcadığı güç de çok daha az olan aygıtlardır. Bu özellikleriyle transistörler, elektronik sanayinde devrim olarak nitelendirilebilecek gelişmelere yol açmışlardır.

Günümüzde yarıiletken malzemeler Fotorezistör, Fotodetektör, Foto algılayıcı, televizyonlar tüplerindeki fotoiletken görüntü dedektörleri, Lazerler, Işıklı Diyot (LED), Güneş Pillerinde ve Diyotlarda kullanılmaktadır.

Yarıiletken ince filmlerin kullanım alanlarının yaygın olmasından dolayı pek çok depolama yöntemi gelişmiştir. Bunlar kimyasal, fiziksel, fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak üçe ayrılabilirler. Fiziksel yöntemler (Evaporation, Sputter deposition), kimyasal yöntemler (CVD, PECVD, Thermal), Fiziksel ve kimyasal yöntemler (Söktürme, RF, DC, Magnetron, Reaktif söktürme, Katodik ark depolama (CAD), İyon yayıcı söktürme, Anodik ark depolama, Palslı (Atmalı) filtreli katodik ark depolama) yöntemleri olarak bilinmektedir.

Yapmış olduğumuz çalışmada Kimyasal Depolama Yöntemi kullanıldı. Bu yöntem uygun alttabanlar üzerinde filmi oluşturacak çözelti iyonlarının alt taban üzerinde yavaş bir şekilde oluşmasına dayanan bir yöntemdir. Yöntemin en önemli avantajı ucuz maliyetinin olması ve filmi istediğimiz boyutta ve kalınlıkta elde edebilmesine olanak sağlamasıdır.

MnS ince filmlerini elde etmek için cam alttabanlar üzerine mangan asetat [($Mn(CH_3COO)_2$], Trietanolamin [$N(CH_2CH_2OH)_3$], Tiyoasetamit (CH_3CSNH_2), Tri-Sodyum Sitrat ($C_6H_5Na_3O_7$), Tampon NH_3/NH_4Cl ve saf su kullanılarak oluşturuldu. Filmlerin oluşması için kimyasal olaylar şöyle olmaktadır. Mangan asetat [$Mn(CH_3COO)_2$], trietanolamin [$N(CH_2CH_2OH)_3$] ile kompleks oluşturularak ortama düzenli olarak Mn^{+2} iyonları verir. NH_3 ise sulu ortamda hidroksit iyonunu oluşturarak tiyoasetomitten (CH_3CSNH_2) S^{-2} iyonunu açığa çıkarmaktadır. Açığa çıkan S^{-2} iyonu Mangan kompleksinden çıkan M^{+2} iyonu ile Mangan sülfürü (MnS) oluşturmaktadır.

Filmler 27-40-50-60-70-80 ^oC de elde edilmiştir. Film oluşturulma süresi 27^oC de bir kez daldırma için 24 saat tutulmuştur. Daldırma işlemine film büyütme koşulları aynı olacak şekilde üç defa devam edilmiştir. 40-50-60-70-80 ^oC de 3, 4 ve 5 saat tutulup 3 daldırma gerçekleştirilerek çeşitli sıcaklıklarda yeterli kalınlıkta MnS

ince filmleri elde edildi. 70 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmi ardışık olarak 100-200-300-400-500 ^{o}C de bir saat azot ortamında tavlandı. Tavlanan ve tavlanmayan MnS yarıiletken ince filmlerin geçirgenlik ve soğurma özellikleri 190-1100 nm dalga boyu aralığına sahip Perkin-Elmer UV/VIS Lamda 2S spektrometresi ile yapıldı. Geçirgenlik özelliklerinden yararlanarak filmlerin kalınlık, yansıma katsayısı ve kırılma indisi, soğurma özelliklerinden yasak enerji aralığı ve örgü parametreleri hesaplandı. Filmlerin XRD analiz, aktivasyon enerjisi, mobilitesi ve direnç ölçümleri yapıldı.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

CdS filmleri kimyasal depolama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Filmlerin kübik yapıda olduğu belirlenmiştir. Filmler 300 ^{o}C de 30 dakika tavlanması ile CdO ya dönüşmüştür. X-ray fotoelektron spektrumu tavlanmış CdO ve $CdSO_4$ filmlerinin yüzeylerinin aynı olduğunu göstermiştir (Kolhe ve ark, 1984)

Isısal tavlanmış ve tavlanmamış ZnS:Mn filmlerinin yapısal değişikliği incelenmiştir. ZnS filmi 1 mikrometre kalınlıkta hazırlanmış ve 550 ^{o}C de 20 saat tavlama işleme tabi tutulmuştur. X-ışını kırınımı sonucu pikler $2\theta=27^{o}$ ve 38.5^{o}de (100) ve (102) düzlemleri ile hekzagonal yapılı olduğu gözlenmiştir. Tavlama sonunda piklerin $2\theta=27^{o}$ de azaldığı ve 38.5^{o} kaybolduğu gözlenmiştir. Isısal tavlama sonucu filmlerin hekzagonal yapıdan kübik yapıya dönüştüğü gözlenmiştir (Higuchi ve ark, 1988).

Tiyosülfat çözeltisinden MnS filmlerinin depolanması bir alkali ortamda gerçekleştirilmiş ve çok iyi amorf filmler elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin yasak bant arlığı 3.1 eV ve elektriksel dirençliliği 10^{7}-10^{8} ohm-cm olarak ölçülmüştür (Lokhande and Gadave, 1994).

Kimyasal depolama yöntemi ile ZnS ince filmleri elde etme teknikleri araştırılmıştır. Filmlerin 0.04-0.2 μm kalınlıklarda cam üzerine büyütüldüğün de mükemmel optiksel özelliklere sahip oldukları gözlemlenmiştir. Beş dakika gibi kısa bir sürede 500 ^{o}C de havada tavlanması ile ZnS ince filleri ZnO a dönüşmüş ve elektiriksel özdirenci $(7.5\text{-}75).10^{3}$ Ω.cm bulunmuştur. Bu oran filmlerin iletken olarak kullanımına olanak sağlamıştır (Nair ve ark, 1997).

MnS ince filmleri Mangan Asetat, trietanolamin, hitrazin, tioasetamit, amonyum klorit bileşikleri kullanılarak solisyon büyütme tekniği (solutıon growth technıc) ile oluşturulmuştur. Filmlerin X-ray analizleri amorf yapıda olduklarını göstermiştir. Optiksel band aralığı 3.25 eV bulunmuştur. Elektiriksel iletkenlikten aktivasyon enerjisi 1.5eV bulunmuştur. Termal elektrik probe yöntemi ile filmlerin p tipi olduğu belirlenmiştir. Oda sıcaklığındaki iletkenlik $1.26\text{x}10^{-5}$J.s.cm^{-1} bulunmuştur. Daldırma parametrelerinin film kalınlığı üzerine etkileri araştırılmıştır. 260 nm kalınlığa $2.88\text{x}10^{4}$ saniyede ulaşılmıştır(P.Proponik ve ark, 1998).

Kübik CdS ince filmleri cam yüzeyine Kimyasal Depolama Yöntemi kullanılarak oluşturulmuş ve 180-430 ^{o}C de 10^{-3} tor basınçta hava ortamında termal olarak tavlanmıştır. XRD analiz ölçümlerinden görünen (111) pikinin görünümünden lattice parametreleri bulunmuştur. Optiksel bant değeri Eg hesaplanmıştır. Bu sonuçlar termal tavlamanın bir sonucudur. Diğer taraftan iletkenlik sıcaklık değerleri 200°C-300°C üstünde büyük kusurlar olduğunu göstermiştir. Mott un hopping modeli ile bu değerler açıklanmıştır(Lozado-Morales ve ark, 1998).

MnS ince filmleri sulu ortamda mangan sülfat ve tiyoasetamit kaynakları kullanılarak basit ve maliyeti düşük olan kimyasal depolama yöntemi ile elde edilmiştir. Parametrelerin film büyütme üzerindeki etkisi çalışılmıştır. MnS filmlerin XRD, TEM, SEM, EDAX, RBS, optiksel geçirgenlik çalışmaları yapılmıştır. Filmlerin kübik ve hekzagonal yapıda büyüdüğü belirlenip optikselsel bant genişliği 3.02 eV olarak bulunmuştur (Lokhande ve ark, 1998).

CdS ince filmleri kimyasal depolama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Argon ortamında ve vakum içerisinde tavlama ile CdS nin optiksel ve elektriksel özellikleri belirlenmiştir. Geçirgenlik değerleri soğurma dalga boyunun (bant keskinliği) düzgün bir şekilde indiğini göstermiştir. Filmlerin tavlanmasıyla direnç 10 Ω un altında düşmüştür. 200-400K sıcaklık aralığında iletkenlik değerleri belirlenmiştir(Oumous ve ark, 2001).

Radyofrekans saçılma yöntemi kullanılarak Mn(II)S filmleri ortalama 26 ^{o}C de polikristal hegzagonal yapıda stoichiometric olarak elde edilmiştir. 120 ^{o}C ve 180 ^{o}C sıcaklık değerleri için filmler amorf ve sülfür oranının eksildiği, bunun sıcaklığın bir sonucu olduğu vurgulanmıştır. γ-MnS spektrumu, optiksel geçişlerin analizi yüksek soğurma bölgesi içinde elektronik bant genişliğini tanıma olanağı vermiştir. Oda sıcaklığında Eg değeri 3,47+0,01 eV olarak belirlenmiştir (Oidor-Juarez ve ark, 2002).

MnS kristalleri 60-130 ^{o}C de, mangan asetat ve tiyoasetamit kaynakları kullanılarak 20 saatte hidrotermal yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen MnS filmleri XRD, SEM ve optiksel soğurma spektoskopisi ile karakterize edilmişlerdir. 60 ^{o}C ve altındaki sıcaklıklarda SEM sonuçları MnS nin iyi kristal

yapıda büyüdüğünü göstermiştir. Yasak bant aralığı 3,8 eV olarak bulunmuştur (Zhang ve ark, 2002).

Hegzagonal wurtzite yapıda γ-MnS ince filmleri 60-130 ^{o}C de tiyoasetamit ve mangan asetat ($Mn(CH_3COO)_2$) kaynakları kullanılarak hydrotermal yöntem ile elde edilmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığının ve zamanın film oluşumu üzerinde önemli etkilerinin olduğu saptanmıştır. Bu hidrotermal yöntemi içinde kinetik hareketliliğin γ-MnS ün yapısında önemli bir rol oynadığını göstermiştir (Zhang ve ark, 2003).

Cu_4SnS_4 ince filmi SnS üzerine oluşturulan CuS ince filminin ısıtılması ile oluşturulmuştur. Burada kullanılan CuS ve SnS filmleri kimyasal depolama yöntemi ile elde edilmiştir. 300-400 ^{o}C de CuS Cu_8S_5 e ve SnS ince filmi ile 400 ^{o}C de Cu_4SnS_4 e dönüşmektedir. Direkt bant aralıklı ve bant aralığı 1 eV olarak bulunmuştur. Filmlerin iletkenliği 1 $(\Omega cm)^{-1}$ olarak ölçülmüştür (Nair ve ark, 2003).

Uygun kaynaklar ile 240-260 ^{o}C sıcaklık içerisinde mangan ve kükürt başlangıç maddeleri kullanılarak hytrotermal yöntem ile α-MnS filmleri elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar filmlerin oluşumu üzerinde sıcaklığın önemli bir etkisi olduğunu ortaya çıkarmıştır. Deneysel farklılıklardan α-MnS ün mümkün olan temel yapısal durumu önerilmiştir. α-MnS değerleri mangan ve suyun reaksiyonu ile $Mn(OH_2)$ oluştuğunu göstermiştir (An ve ark, 2003).

MnS ince filmleri oda sıcaklığında RF saçılma tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Burada MnS filmi sülfür elementlerinin uygun bir şekilde toplanması ile oluşur. Sülfürü az olan bileşiklerin düzensiz filmler verdiği görülmüştür. Bu filmler hedefteki sülfür konsantrasyonları %0,5-10 arasında, 120–180 ^{o}C lik sıcaklıklarda hazırlanmıştır. Filmlerin X-ray kırınımı, enerji dağılım spektroskopisi, atomik güç mikroskobu ve UV-VIS spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmıştır. %10 sülfür konsantrasyonlu polikristal filmler 120-180 ^{o}C de oluşmuştur, fakat oda sıcaklığında film büyütmek için sülfür eklenmesi amorfluğu %5 ve filmlerin kristal yönelimini %10 değiştirmiştir. Oda sıcaklığının üstündeki deneysel şartlar ile tek fazlı filmler ve hekzegonal(γ-MnS) yapıları kaydedilmiştir. UV-VIS spektrumundan γ-MnS

filmlerinin bant genişliği değeri 3,3 eV bulunmuştur (A.Mayen Hernandez ve ark, 2003).

γ -MnS filmleri 60 ^{o}C de kimyasal depolama yöntemi ile cam alttabanlar üzerinde elde edilmiştir. Deneysel sonuçla HF dağlama ve reaksiyon sıcaklığının MnS nin kristal yapısı üzerinde önemli rol oynadığını göstermiştir. Optik soğurma ölçümleri sonucu γ -MnS filmlerin bant aralığı 3,28-3,16 eV bulunmuştur. Ayrıca MnS filmleri amorf yapıda büyümüştür (Fan ve ark, 2003).

γ -MnS filmleri cam alttabanlar üzerine kimyasal depolama yöntemi ile elde edilmiştir. Elde edilen MnS ince filmleri hekzagonal formda çok iyi kristal yapıda oldukları belirlenmiştir. Filmler 500-1000 nm kalınlığında hesaplanmıştır. 30 K ve 295 K arasında γ -MnS filmlerinin fotolümünesansı çalışılmış ve biri 1,8 eV diğeri 1,66 eV olan iki soğurma bant aralığı belirlenmiştir. Fotolümünesansın sıcaklık bağımlılığı tanımlanmış ve fotolümünesansın spin dalga modeli incelenmiştir (Fan ve ark,2003).

SnS ince filmleri farklı sıcaklık değerlerinde argon ortamında kimyasal depolama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Filmler polikristal ortorombik yapıda oluşmuş ve 300°C de yönelim tercihinin arttığı bulunmuştur. Geçirgenlik spektrumundan geçirgenlik tipi ve optiksel bant aralığı bulunmuştur. Filmlerin direk bant aralıklı olduğu ve bant aralığının 1,38 eV olduğu bulunmuştur. Dolaylı bant aralıklı filmlerde ise bant aralığının sıcaklıkla ve fonon enerjisi ile değiştiği belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 0,39 eV ve bant aralığı 1,19 eV olarak bulunmuştur (Tanusevski, 2003).

MnS yarıiletken ince filmleri ucuz bir yöntem olan kimyasal depolama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. MnS ince filmlerin büyümesine etki eden (çözelti sıcaklığı, CH_3-CS-NH_2 deki Mn^{+2} ve $C_6H_5NO_3O_7$ deki Mn^{+2} deki iyon konsantrasyonu) faktörler araştırılmıştır. Kristal MnS filmlerin karekterizasyonu XRD, SEM ile yapılmıştır. Optiksel soğurma verileri kullanılarak MnS filmlerinin bant aralığı 3,23 eV olarak belirlenmiştir (Fan ve ark, 2003).

CdSe nanokristalleri oda sıcaklığında kimyasal depolama yöntemi kullanılarak alkali ortamda cam yüzeyine büyütülmüştür. Örnekler hava ortamında

çeşitli sıcaklıklarda 4 saat süreyle tavlanmış; yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri belirlenmiştir. Oluşturulan CdSe filmleri kübik yapıdadır. Optiksel bant aralığı (Eg) 2.3 eV ve elektriksel direnci 10^6 ohm.cm dir. Tavlamadan sonra kübik yapı polikristal hegzagonal yapıya dönüşmüştür. Tavlama sıcaklığının artmasına bağlı olarak sırasıyla bant aralığının ve direncin 0.6 eV ve 10^3ohm.cm kadar azaldığı gözlenmiştir. Bu değişim CdSe kristallerinin tanecik büyüklüklerinin artması ile açıklanmıştır (Kale ve Lokhande, 2004).

ZnSe nanokistal ince filmleri kimyasal depolama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. ZnSe ince filmleri çeşitli sıcaklıklarda hava ortamında 4 saat süreyle tavlanmış; yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Filmler kübik yapıda amorf fazda oluşmuştur. Tavlamadan sonra kübik yapı polikristal hegzagonal yapıya dönüşmüştür. ZnSe ZnO ya dönüşmüştür. Filmlerin yasak bant aralığı 2.85 eV ve elektriksel özdirenci 10^6-10^7 Ω.cm bulunmuştur. Tavlama sıcaklığının yükselmesi ile bant aralığının ve özdirencin 0.15 eV ve 10^2 Ω.cm kadar azaldığı gözlenmiştir (Kale ve Lokhande, 2005).

Kimyasal Depolama Yöntemi ile cam yüzeyine ZnO filmleri büyütülmüştür. Filmler 673 K ve 2 saat hava ortamında tavlanmıştır. Köşelerdeki kontak elektrik direnci, optiksel soğurma, scanning electron microskop (SEM), X-ray analizleri kullanılarak filmlerin optiksel, yapısal ve elektriksel özelliklerindeki değişimleri incelenmiştir. X-ray analizleri başlangıçta (002) piki verirken tavlamadan sonra pikin şiddetin arttığını göstermiştir. Filmlerin SEM analizleri yapılmıştır. Filmlerin yapısının değiştiği gözlenmiştir. Enerji bant aralığı 3.7 eV tan 3.2 eV değerine düşmüştür. Elektriksel direnç normal filmlerde 10^4 Ω.cm iken tavlamadan sonra 10^3 Ω.cm düşmüştür (Shinde ve ark, 2005).

ZnS ince filmleri sülfür iyon kaynağı thioura kullanılarak kimyasal depolama yöntemi ile elde edilmiştir. X-ray analizi ve HRTEM analizleri filmlerin kübik yapıda olduğunu göstermiştir. Filmlerin görünür bölgede %75 oranında geçirgenliye sahip olduğu görülmüştür. Ar gaz ortamında tavlama sıcaklığına bağlı olarak kristalliğin ve optiksel bant aralığının arttığı belirlenmiştir (Sartale ve ark, 2005).

CdS filmleri cam üzerine depolanmıştır. Üzeri püskürtme ve kimyasal depolama yöntemi kullanılarak ITO ile kaplanmıştır. Her iki durumda da $CdCl_2$ ve

tiokarbomit kullanılmıştır. Filmler 450 ^{o}C de 5 dakika 1.3 basınçta tavlanmış daha sonra oda sıcaklığında yavaşça soğumaya bırakılmıştır. Filmlerin yapısı SEM, direnci I-V ölçümleri, optiksel özellikleri spektofotometre, klorit oranı dalganın dağınım analizi WDX kullanılarak belirlenmiştir. Tavlama cam üzerine püskürtme ile oluşturulan CdS nin direncini (50 Ω.cm den 0,1 Ω.cm ye) düşürmüş, kimyasal depolama yöntemi ile oluşturulan filmlerin direncini düşürmemiştir. Tavlama sıcaklığı yardımı ile CdS/ITO direnci düşük seviyede tutulması başarılmıştır. Bu düşük direnç güneş pillerinin yapımında kullanılabilmektedir. Tavlama kimyasal depolama yöntemi ile oluşturulan CdS ün bant aralığını 2.51 eV tan 2.42 eV ta düşürürken püskürtme yöntemi ile oluşturulan CdS ün bant aralığını değiştirmemiştir. Tüm filmlerin (520-850 nm) geçirgenlikleri % 80 oranında olduğu bulunmuştur (Hii ve ark, 2006).

Bu çalışmada kimyasal depolama yöntemi kullanılarak geniş bir cam yüzeyine PbS filmleri oluşturulmuştur. PbS filmi $Pb(NO_3)_2$, (NaOH), $(SC(NH_2)_2)$ ve su kullanılarak oda sıcaklığında farklı zamanlar tutularak elde edilmiştir. X-ray kırınımı kullanılarak yapısı belirlenmiştir. Film (200) doğrusu boyunca kübik yapıda büyüdüğü görülmüştür. Yüzey morfolojisi ve kristal boyu SEM kullanılarak belirlenmiştir. Geçirgenlik yansıma ve elipsometriğin spektroskopik ölçümlerinden optiksel özellikler belirlenmiştir. Film kalınlığı çözelti içindeki madde konsantrasyonu ve farklı daldırma süreleri kullanılarak ayarlanmıştır. Deney sonuçları büyütme parametrelerinin ve sıcaklık değerlerinin yapı özellikleri ve optiksel özellikler üzerinde etkili olduğunu göstermiştir (Seghair ve ark, 2006).

Kimyasal depolama yöntemi ile cam alttabanlar üzerine 1 mikrometre kalınlığında CdS filmleri oluşturulmuştur. Depolama işlemi sırasıyla 30 dakikadan 4 saate ve 40 ^{o}C 60 ^{o}C kadar çeşitli sıcaklıklar ve zamanlarda yapılmıştır. En yüksek depolama oranı 90 dakikada 60 ^{o}C örnek için 6.39 nm/min olarak ölçülmüştür. 60 ^{o}C de 4 saatte üretilen filmler en iyi sonuç elde edilmiştir. Filmlerin optiksel özelliği ve bant aralığı film kalınlığına ve tavlama sıcaklığına bağlıdır. Tavlama sonucunda bant aralığı 2.45 eV tan 2.38 eV inmiştir. Bant aralığı sabit olmayıp sıcaklığa bağlıdır. Kırılma indisi (550 nm-850 nm) dalga boyu aralığında zarf metodu kullanılarak 1.95-2.26 olarak ölçülmüştür. Tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak iletkenlik

ölçümlerinden belirlenen direnç hava ortamında 250 ^{o}C 3 saatte tavlanmış örnek için 10 Ω ve aktivasyon 0.22 olarak bulunmuştur (Çetinörgü ve ark, 2006).

CBD yöntemi ile cam üzerine oluşturulmuş CdSe ince filmlerin nitrojen ortamında tavlanmasıyla optiksel, yapısal ve elektriksel yapı üzerindeki etkisi çalışılmıştır. Örnekler nitrojen ortamında çeşitli sıcaklıklarda tavlanmıştır. Filmler kübik yapıda olup tavlandıktan sonra polikristal hegzagonal yapıya dönüşmüştür. CdSe filmleri kübik yapıda büyüyüp yasak enerji aralığı 1,93 eV tur. Filmlerin elektriksel özdirenci 10^{6} ohm.cm olarak ölçülmüştür. Düşük sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi 0,26-0,19 eV ve yüksek sıcaklıklarda 0,36-0,56 eV bulunmuştur. Tavlama sıcaklığının artması ile aktivasyon enerjisi ve özdirenç azalmıştır (Erat ve ark, 2008).

SnS ince filmleri $SnCl_2$ ve $Na_2S_2O_3$ bileşklerinden atmalı elektron depolama yöntemi ile ITO yüzeyine oluşturulmuştur. SnS filmleri hava ortamında 1 saat süreyle tavlanmıştır. XRD sonuçları filmlerin 250 ^{o}C değiştiğini ve oksitlendiğini göstermiştir. Tavlama sıcaklığının artması ile yüzeydeki kristalliğin arttığı soğurma dalga boyu aralığının genişlediği görülmüştür. Tavlama sıcaklığı ile yasak enerji aralığı değişmiştir. SnS ince filmleri 100 ^{o}C tavlandığında iyi bir kristalliğe sahip olup güçlü mavi UV yayınımı göstermiştir. Optiksel devre elemanı yapımı için umut vaat etmektedir. SnS 920 nm banttan banda yayınım pikinin enerji bandı 1.37 eV olarak bulunmuştur (Yue ve ark, 2008).

ZnS ince filmleri kimyasal depolama yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. XRD ve Enerji Dağınım Spektroskopisi (EDS) ZnS ün kübik yapıda olduğunu ve Zn/S oranını 52/48 olduğunu göstermiştir. SEM görüntüleri filmlerin yüzey yapısının düzgün ve sıkı yapıda olduğunu göstermiştir. Geçirgenlik spektrumları (350nm-800nm) % 82 oranında iyi geçirgenlik göstermiştir. Optiksel bant aralığı 3.76 eV olarak hesaplanmıştır (Long ve ark, 2008).

NiO ince filmleri kimyasal depolama yöntemi kullanılarak cam ve silikon yüzeyine oluşturulmuştur. Nikel nitrat, urea ve saf su karışımı kullanılmıştır. (0.3-1M) nikel konsantrasyonu, depolama süresi ve daldırma sıklığı depolamadaki değişkenlerdir. İnferaret spektroskopi ve X-ray kırınım bilgileri filmlerin turbostatik fazda alfa (11)-$Ni(OH)_2$ olduğunu göstermiştir. Depolama oranı bileşiğin içindeki nikel oranına bağlıdır. 300 ^{o}C üzerinde tavlamadan sonra filmler NiO faza

dönüşmüştür. Siyah gri bir renk gözlenmiştir. NiO filmlerinin optiksel özelliklerinin daldırma sayısı ve tavlama ile daha da iyileştiği gözlenmiştir (Vidales-Hurdado ve ark, 2008).

$Cd_{1-x}Zn_xS$ ince film ITO yüzeyine kimyasal depolama yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Filmler 400 ^oC 30 dakika hava ortamında tavlanmıştır. Tavlanmış ve tavlanmamış $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerinin yapısal özellikleri ve yüzey yapısının bileşimi EDX, SEM ve X-ray kırınım tekniği kullanılarak incelenmiştir. Tavlanmış filmlerin kristal yapı ile hegzagonal yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Optiksel Soğurma Spektrumu 350-800 nm dalga boyu aralığında belirlenmiştir. Filmlerin bant kenarı 2.46 eV dan 2.62 eV değişmiştir. Tavlanmış filmlerde bu değişim 2.42 eV den 2.59 eV dur. Tavlanmış filmlerin bant aralığındaki düşüş filmlerin kristal yapısındaki değişim ile açıklanmıştır (Chavhan, ve ark, 2008).

ZnS ince filmleri kimyasal depomla yöntemi ile SnO_2/cam yüzeyine depolanmıştır. Filmlerin yapısal özellikleri XRD ve Atomik güç mikroskobu kullanılarak, yüzey bileşimi Auger elektron spektroskopisi ile, iş fonksiyonu ve fotovoltaj, Kelvin metodu kulanılarak incelenmiştir. Bu yöntemde 500 ^oC vakum içindeki ısı değeri ve pH ın etkisi kullanılmıştır. pH 10 iken (111) yönelimli β-ZnS kübik yapıda bulunmuştur. İş fonksiyonu ($ø_{meteryal}$-$ø_{probe}$) (pH 10 ZnS için) 152 meV eşittir. 500 ^oC tavanlandıktan sonra bu değer 43 meV düşmüştür ve negatif yüzey engeline neden olmuştur (Ben Nasır ve ark, 2008).

ZnS ince filmleri kimyasal depolama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. XRD ve atomik güç mikroskobu kullanılarak filmlerin yapısal analizi yapılmıştır. Auger elektron spectroskopisi ile filmlerin yüzey bileşimleri, Kelvin metodu ile fotovoltaj ve iş fonksiyonu çalışılmıştır. X-ray kırınımından pikler gözlenmiş bu piklerde filmlerin β-ZnS yapıda büyüdüğü belirlenmiştir. 90 dakikada ZnS için iş fonksiyonu ($\Phi metal - \Phi probe$) 100 meV eşittir. 500 ^oC kadar tavlama yapıldığında Φm 30 meV ve negatif yüzey bariyerine neden olmuştur. ZnS ün en iyi bileşimi 90 dakikada ve 500 ^oC tavlamakla elde edilmiştir. Filmlerin stikyometrik oranda birleştikleri belirlenmiştir (Ben Nasr ve ark, 2008).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kristal Örgüsü

İdeal bir kristal özdeş yapıtaşlarının uzayda sonsuza kadar dizilişi ile oluşturulur. Tüm kristallerin yapısı ise bir örgü ile tanımlanabilir. Bir örgü $\vec{a}$,$\vec{b}$, $\vec{c}$ gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Buna göre, atomların dizilişi bir $\vec{r}$ konumlu yerde nasıl ise,

$$\vec{\vec{r}} = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \qquad (3.1)$$

Olan $\vec{\vec{r}}$ konumlu bir yerde de aynı olur. Burada u, v, w her değeri alabilen üç tamsayıdır ve herhangi bir örgü noktası bu üçlü ile gösterilir. Denklem 3.1 ile tanımlanan $\vec{\vec{r}}$ noktaları kümesine örgü adı verilir. $\vec{a}$, $\vec{b}$,$\vec{c}$ vektörleri kristalin referans eksenlerini oluştururlar ve bu vektörler birbirlerine dik olabilecekleri gibi aralarında birbirinden farklı açılar da bulunabilir. Bu vektörlerin *a*, *b*, *c* uzunlukları ile aralarındaki α, β, γ açılarına kristalin örgü parametreleri denir ve kristal özelliklerini tanımlayan bu parametrelerdir.

Bir örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu bazın uzayda tekrarlanmasıyla da kristal oluşur. Kristal örgü, temel alınan bir bazın önce çizgisel örgüye, daha sonra çizgisel örgünün yüzeysel örgüye, yüzeysel örgünün de uzaysal örgüye dönüşmesiyle elde edilir. Uzaysal örgü elde etmek için ise (a) simetri elemanları; (b) ötelemeler; (c) kayma düzlemleri; (d) vida eksenleri işlemcilerinden yararlanılır.

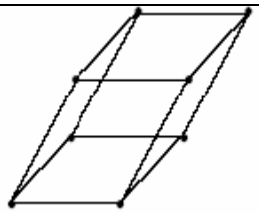
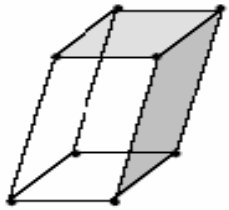
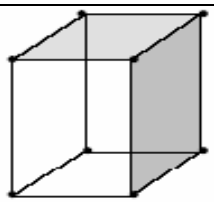
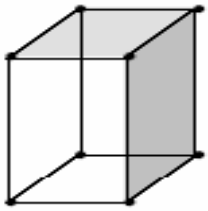
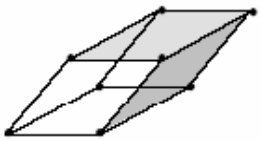
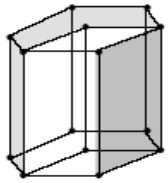
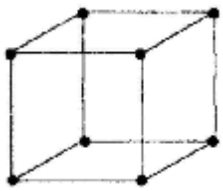
Denklem 3.1 de tanımlanan vektörlerin uzunlukları ile aralarındaki açılar düşünülürse, birbirinden farklı 14 değişik şekil ortaya çıkar. Kristallerde örgü kavramını belirleyen ilk gösterim Bravais tarafından bulunduğu için bu 14 değişik örgü çeşidine Bravais örgüleri ismi verilmiştir. Doğada gözlenen kristal eksenleri aralarındaki uzaklıklar ve açılara göre sınıflandırılırsa kübik, tetragonal, hekzagonal,

trigonal, rombik, monoklinik ve triklinik olmak üzere toplam yedi eksen sistemi vardır. Çizelge 3.1 de bu yedi eksen sistemi özetlenmiştir (Durlu, 1992).

Çizelge 3.1. Yedi eksen sistemi (Durlu, 1992)

Sistemin Adı	Birim Hücre Parametreleri	Örgü sayısı
Kübik	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	3
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	2
Heksagonal (altıgen)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^o, \gamma = 120^o$	1
Trigonal (rombohedral)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120, \neq 90$	1
Rombik (ortorombik)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	4
Monoklinik	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$	2
Triklinik	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$	1

Çizelge 3.2. Kristal sistemleri(Kabak, 2004)

Sistemin adı	Zorunlu eksenler	Birim hücre parametreleri	Prizmanın Şekli
Triklinik	1 li eksen P: 1,1	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$	
Monoklinik	1 tane 2'li eksen P,C (veya A):2, m, 2/m	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^o$, $\beta \neq 90^o$	
Ortorombik	3 tane 2 li eksen P,C (veya A, B), I F:222,mm2,mmm	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	
Tetragonal	1 tane 4 lü eksen P,1:4,4,4/m.422. 4mm,42m, 4/mmm	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	
Trigonal(Rombohetral)	1 tane 3 lü eksen P:R: 3m	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$	
Hegzagonal	1 tane altılı eksen P:6,6,6m,622 6mm,6m2,6/mmm	$a = b \neq c$ α= β =90°, γ=120°	
Kübik	4 tane 3lü eksen P,I,F:23,m3 432,43m,m3m	$a = b = c$ α=γ= β =90°	

Çizelge 3.3. Uzay örgüleri(Durlu, 1992)

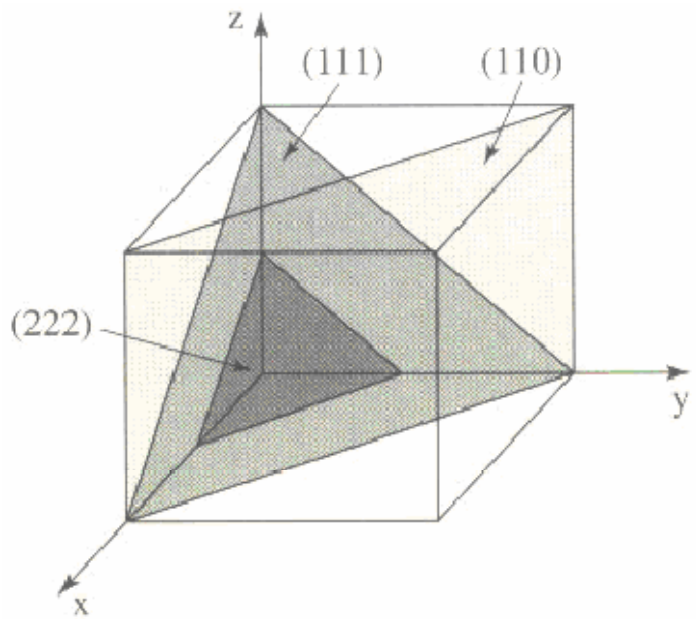
Sistem	Uzay Örgüsü	Hermann-Mauguin Sembolu
Triklinik	Basit(1)	P
Monoklinik	Basit(2) , Taban Merkezli(3)	P C
Ortorombik	Basit(4) Taban Merkezli(5) Yüz Merkezli(6) Hacim Merkezli	P C F I
Tetragonal	Basit(8) Hacim merkezli(9)	P I
Hegzagonal	Basit(10)	P (veya C)
Rombohetral	Basit(11)	R
Kübik	Basit(12) Yüz Mrkezli(13) Hacim Merkezli(14)	P F I

3.2. Miller İndisleri

Kristallerde, doğrultuları ve düzlemleri göstermek üzere bazı özel gösterimler kullanılır. Başlangıçtan herhangi bir uvw noktasına uzanan doğrultuyu ele alırsak, [ ] şeklinde bir köşeli parantez ve içerisindeki [uvw] rakamları uvw doğrultusunu gösterir. Bu yukarıda da söylendiği gibi kolaylık amacıyla geliştirilmiş uluslar arası bir gösterimdir. Böyle bir gösterimde, doğrultuyu belirlemeye yettiği için en küçük tam sayılar kullanılır. Örnek vermek için, [2,2,0] doğrultusu düşünülürse, bu doğrultuyu belirleyen çizgi [1, 1, 0] dan geçecektir, o halde; 2, 2, 0 yerine en küçük tam sayılar kullanılarak 1, 1, 0 alınabilir. Eksi indisler ise sayının üzerine çizilecek bir çizgi ile belirlenir. Böylece, [2,3,0]'ın 0, 0, 0 ile 2, 3, 0'dan geçen doğrultu olduğu hemen anlaşılabilir. Kristaldeki simetri dolayısı ile kristal içerisindeki pek çok doğrultu birbirine özdeştir. Böyle özdeş doğrultuların takımı da < uwv > şeklinde bir parantez ile gösterilir. Bir örnek vermek istersek; kübik birim hücrenin kenarları < 100 > şeklinde gösterilebilir.

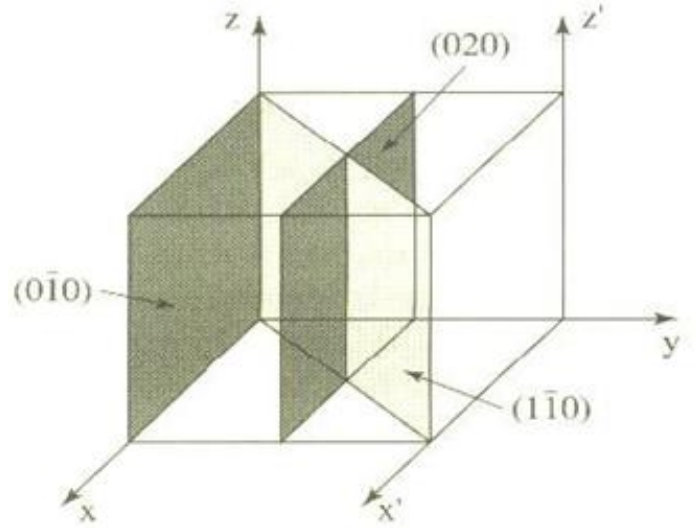
Bir kristal içerisindeki yüzeyleri veya düzlemleri belirlerken, herhangi bir başlangıç noktası vermeden bunları belirleyecek bir gösterim şekli de kullanılabilir. Bunun kolay bir yolun Miller tarafından bulunmuştur ve bu yüzden bu gösterim için kullanılan indislere Miller indisleri denir. Bir düzlemin Miller indislerini bulabilmek için, öncelikle düzlemin birim hücre eksenleri ile kesişme noktaları bulunur, sonra bu noktalara ait uzaklığın birim hücrenin koordinatlarına oranları belirlenir ve bu oranın tersi alınır, bulunan sayılar hepsi en küçük tam sayılar olacak şekilde ortak bir sayı ile çarpılır. Sonuçta bulunan sayılar ortak parantez içerisinde toplanır**.**

Kristalin birçok özellikleri kristalografik doğrultulara bağlı olarak değişmektedir. Doğrultuları belirlemek için miller indisleri kullanılmaktadır. Kristal doğrultuları karşılıklı indisli düzlemlere diktirler. Kristal örgüsünde her hangi bir doğrultuya paralel olarak, sonsuz sayıda doğrultular vardır. Bu tür fiziksel eşdeğer doğrultular [hkl] işaretiyle gösterilmektedir. Doğrultu vektörü [hkl], karşılıklı (hkl) düzlemine diktir.



Şekil 3.1. Miler İndisleri(Erdik, 1984)

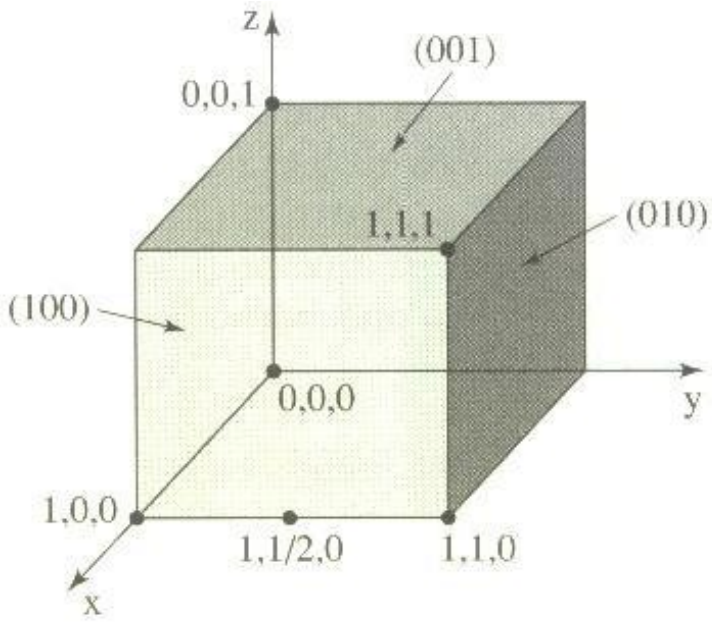
(2 2 2) düzlemi hücreyi ½, ½, ½ noktalarında keser. (1 1 1) düzlemi ise hücreyi 1, 1,1 noktalarında keser. (1 1 0) köşegen düzlemi ise hücreyi 1, 1, ∞ noktalarında keser.



Şekil 3.2 . Miller İndisleri(Erdik, 1984)

Eğer bir düzlem, koordinat sisteminin orijininden geçerse bu düzlemin indislerini tanımlamak için xyz eksen sistemini uygun şekilde *x'y'z'* eksen sistemine hareket

ettirilmesi gerekir. Negatif sayıların gösterimi, şekil 3.2 'de görüldüğü gibi, sayının üzerine [–] işaretiyle sağlanır (Mansur, 2005).



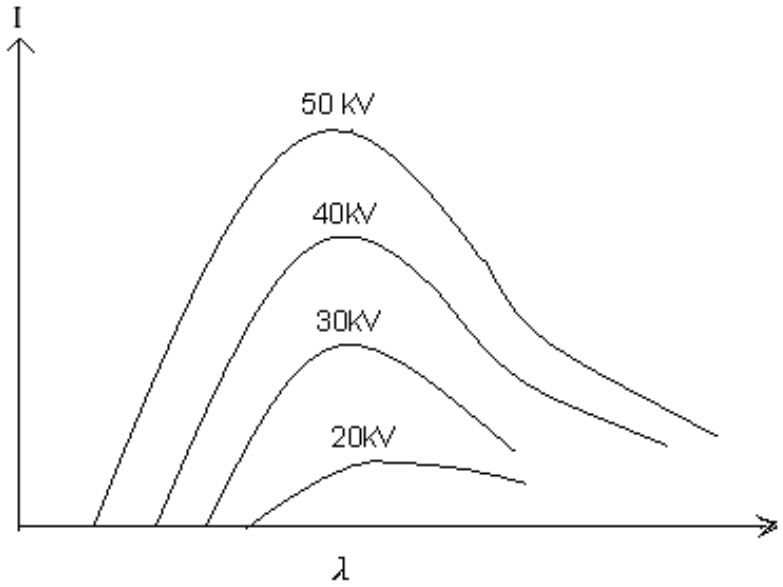
Şekil 3.3. Miller indisleri(Erdik, 1984)

3.3. X-ışınları

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları, ivmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla veya bu çarpışmalarla atomların iç yörüngelerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşan kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlardır. X-ışınlarının dalga boyu 0.1 Å< λ < 100 Å aralığındadır ve γ -ışınları ile mor ötesi (ultraviyole) bölge arasında kalırlar. X-ışınları, az girici yani yumuşak (dalga boyu büyük) ve çok girici yani sert (dalga boyu küçük) olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Ancak klasik x-ışınları spektroskopisi yaklaşık 0.1 Å ile 25 Å arasındaki bölgeyi kapsar. Hedef metale çarpan elektronlar ilk çarpışmada durdurulamaz, metal hedef içinde ardışık birçok çarpışma yapabilirler. Bu çarpışma sonucunda beyaz ışınım (white radiation) denilen sürekli spektrum ortaya çıkar. Bu tür ışınımın minimum dalga boyu aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} = \frac{12.398}{kV} Å \quad (3.2)$$

Şekil 3.4 de hedefe çarpan elektronları hızlandırma gerilimine bağlı olarak sürekli spektrumun dalga boyuna göre değişimi verilmektedir.



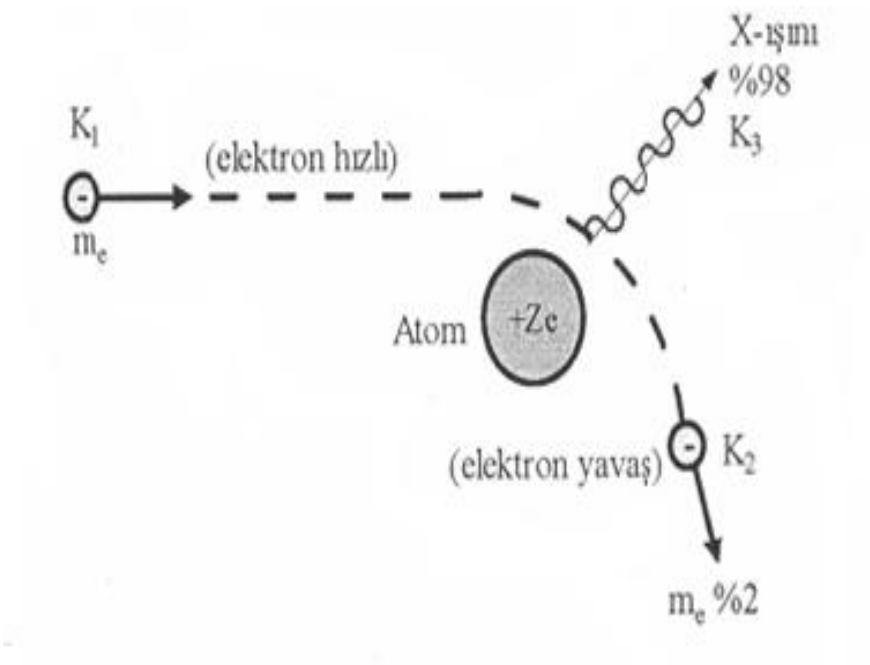
Şekil 3.4. Hızlandırma gerilimine bağlı olarak elde edilen sürekli x-ışını spektrumu(Kabak, 2004)

X-ışını, hızlandırılmış elektronların, ağır atom çekirdekleri yanından geçerken yavaşlayarak enerjisinin önemli bir kısmını x-ışınına dönüştürmesi ile oluşur. X-ışınlarının elde edilişi aşağıdaki gibi gruplandırabilir:

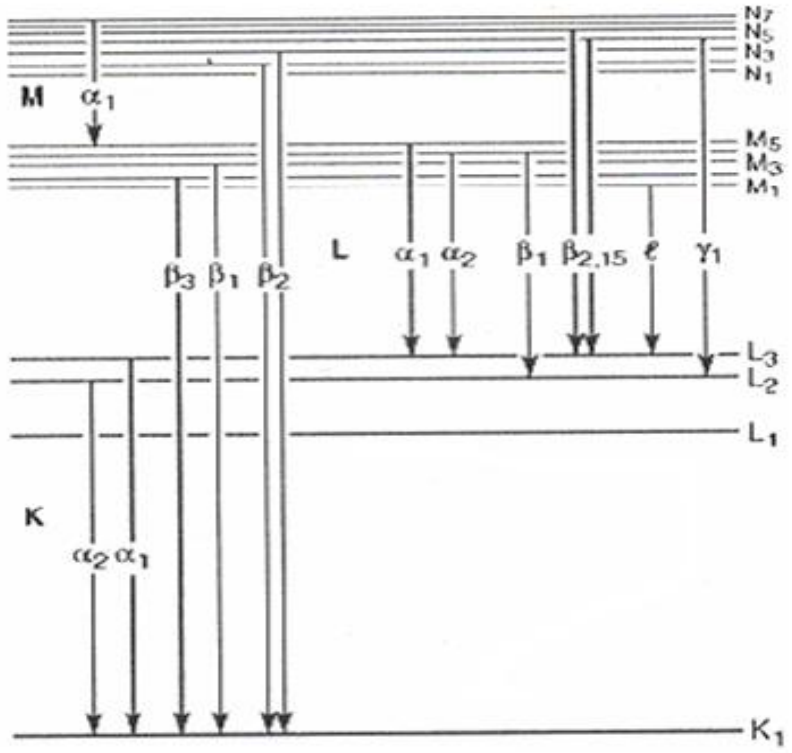
1. Bir metal hedefe (Cu, Mo, Fe, Cr, …) yüksek enerjili elektronların çarptırılması,
2. İkincil x-ışını floresansı için bir maddenin birincil x-ışınına maruz bırakılması,
3. X-ışınları yayınımı oluşturan bir radyoaktif kaynağın kullanılması,
4. Bir sinkrotron radyoaktif kaynağın kullanılması.

X-ışını elde edilişi ve atomun enerji seviyeleri arasındaki geçişler Şekil 3.5 de gösterilmektedir. Burada hızlandırılmış bir elektron *Ze* yüklü atomdan saçılmaktadır. *Ze* atomunun enerji seviyeleri bu elektronun yakınlaşmasından dolayı değişmektedir (Şekil 3.5a ve Şekil 3.5b) ve ortaya elektronların değişik enerji tabakalarına geçişlerinden dolayı x-ışınları çıkmaktadır. Karakteristik x-ışınları ise Şekil 3.6 da

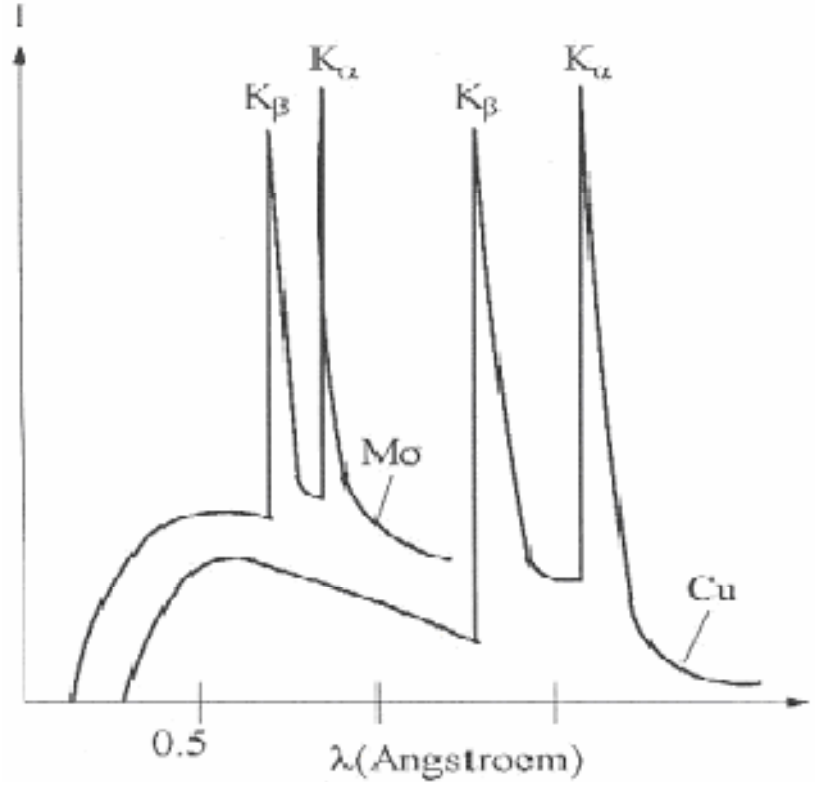
olduğu gibidir. Kα veya Kβ x-ışınları ise atomların elektronlarının uyarılmış oldukları L tabakasından K tabakasına ve M tabakasından K tabakasına geçişlerinde ortaya çıkar (Şekil 3.5b).



Şekil 3.5a. Elektronun yavaşlaması ile x-ışınının elde edilmesi (Kabak,2004)

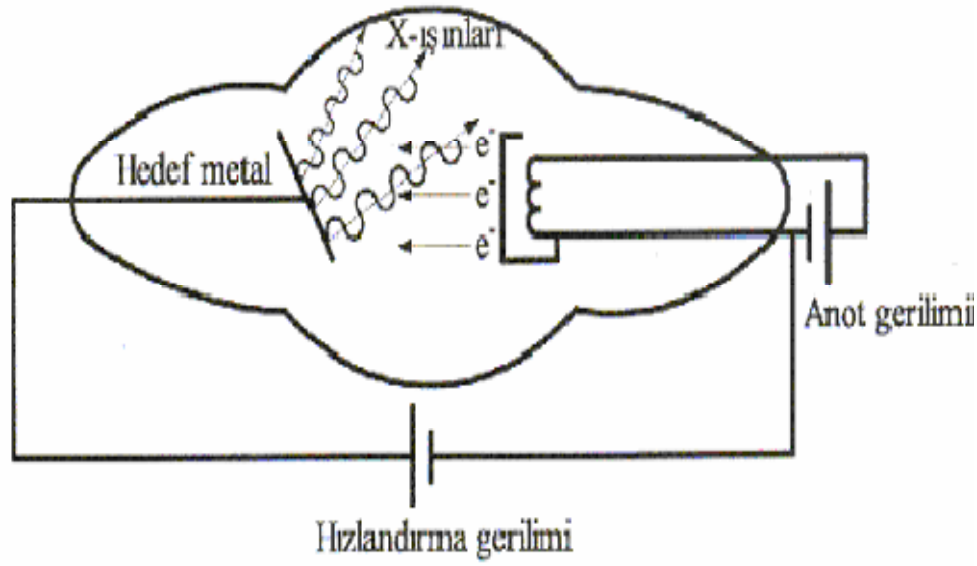


Şekil 3.5b. Değişik yayınım çizgileri için atomik geçişler(Kabak, 2004)



Şekil 3.6. Karakteristik x-ışınları(Kabak, 2004)

X-ışınları bilim ve teknolojinin birçok dalında örneğin sağlık alanında, kristal yapı çözümlemesinde ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. X-ışını tüpleri, içinde bir tungsten tel katot ve kalın bir anodun bulunduğu havası boşaltılmış bir tüptür. Anot, genellikle ağır bir blok üzerine hedef metalin kaplanmasıyla veya bakır yüzeyine yerleştirilmesiyle oluşturulur. Amaca göre hedef olarak tungsten, krom, bakır, molibden, radyum, skandiyum, gümüş, demir, kobalt gibi metaller kullanılır.
Teli yani anodu ısıtmak ısınan telden serbest kalan elektronları hedefe doğru hızlandırmak için ayrı elektronik devreleri kullanılır. Hızlandırıcı potansiyel, ışınların enerjilerini veya dalga boylarını belirlerken, ısıtıcı devre yayınlanan x-ışınlarının şiddetini kontrol eder. Bir x-ışını üretim düzeneği Şekil 3.7 de görülmektedir.

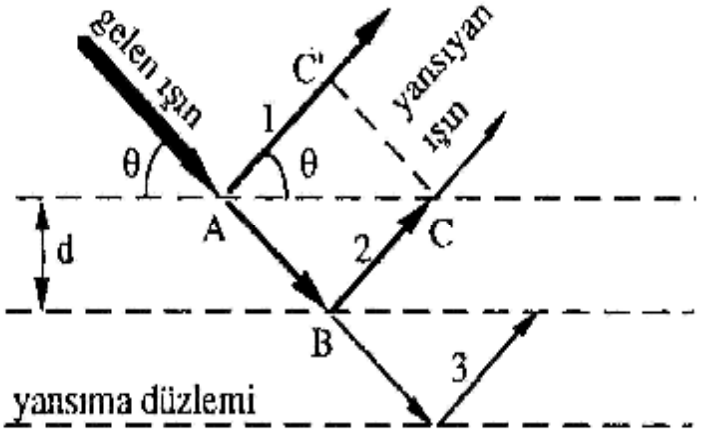


Şekil 3.7. X-ışınları kaynağı(Kabak, 2004)

3.3.1. Bragg Yasası

W.L. Bragg, bir kristal tarafından kırınıma uğratılan ışın demeti için basit bir açıklama verdi. Buna göre, tek renkli bir x-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde; o, kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Her düzlem, x-ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığında meydana gelir. Bu değerler, ışının dalga boyuna ve kristalin

örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur.



Şekil 3.8. Bir kristalin atomik düzlemlerinden x-ışınlarının yansıması(Dikici,1993)

Şekil 3.8 de gösterilen d aralıklı paralel örgü düzlemlerini alalım. Sayfa düzleminde ilerleyen x- ışını demeti, düz ayna gibi davranan paralel düzlemlerin her biri tarafından yansıtılır. Yansıyan bu ışınlar yeteri kadar uzakta üst üste geldiklerinde, aralarındaki yol farkı x ışınının dalga boyunun tam katı olduğunda, kuvvetlendirici girişim meydana gelir.

Yani,

Yol farkı $=n\lambda$, (n=1,2,3,.....)

Olmalıdır. Buna göre, şekildeki 1 ve 2 ışınları arasındaki yol farkı,

$$\text{Yol farkı} = AB+BC-AC' = 2AB-AC' \qquad (3.3)$$

dür. Burada, gelme açısının yansıma açısına eşit olduğunu kabul ederek, AB=BC alınmaktadır. Düzlemler arası uzaklık d olduğuna göre, şekilden

$$AB=\frac{d}{\sin\theta} \quad \text{ve} \quad AC'=AC\cos\theta \tag{3.4}$$

$$AC=\frac{2d}{\tan\theta}\cos\theta \tag{3.5}$$

bulunur. 3.4 ve 3.5 eşitlikleri kullanılarak, 3.3 den; kuvvetlendirici girişim için

$$\text{Yolfarkı} = 2d\sin\theta = n\lambda \quad (n=1,2,3....) \tag{3.6}$$

Bu bağıntı bragg yasası olarak bilinir.

3.3.2. X-Işınları Kırınım Yöntemleri

Bragg yasası, kırınımın olabilmesi için λ ve θ nın uyumlu olmasını gerektirmektedir. Verilen herhangi üç boyutlu bir kristale rasgele bir açıyla çarpan λ dalga boylu tek renkli x-ışınları genellikle yansıtılamayacak dolayısıyla bir kırınım deseni oluşamayacaktır. Kırınımın oluşması için bir rastlantı gerekir ve bu rastlantıyı sağlamak için de ya dalga boyu ya da açının taranması gerekmektedir. λ ve θ nın değişme durumuna göre üç temel kırınım yöntemi vardır. Bunlar:

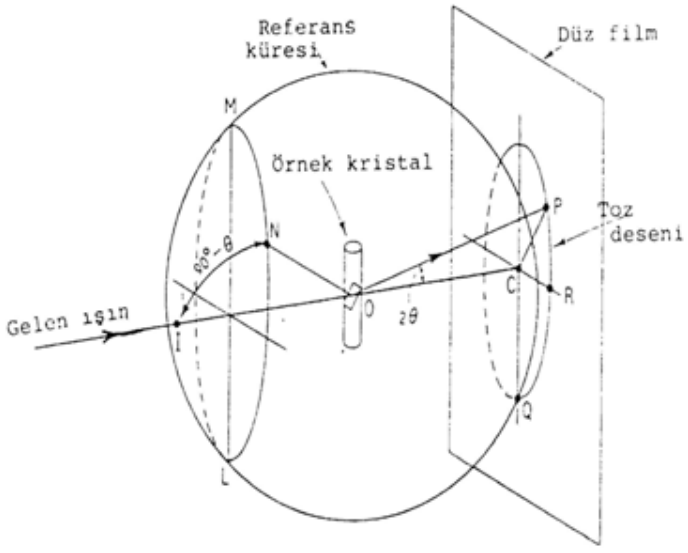
1. Laue Yöntemi λ değişken, θ sabit
2. Döner Kristal Yöntemi λ sabit, θ değişken
3. Toz Yöntemi λ sabit, θ değişken

dir. Kullanacağımız yöntem toz kristal yöntemidir.

3.3.2.1. Toz Yöntemi

Bu yöntemde, toz haline getirilmiş örnek kullanılır**.** Toz örnek**,** merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca dönebilen silindirik bir cam tüpün içine konulur. Tek renkli ışın, bu tüpün dönme eksenine dik olarak gelecek şekilde, yeteri kadar ince bir demet şeklinde olmalıdır. Kırınımın kaydedileceği film ise, tüpün dönme ekseni ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine yerleştirilmelidir.

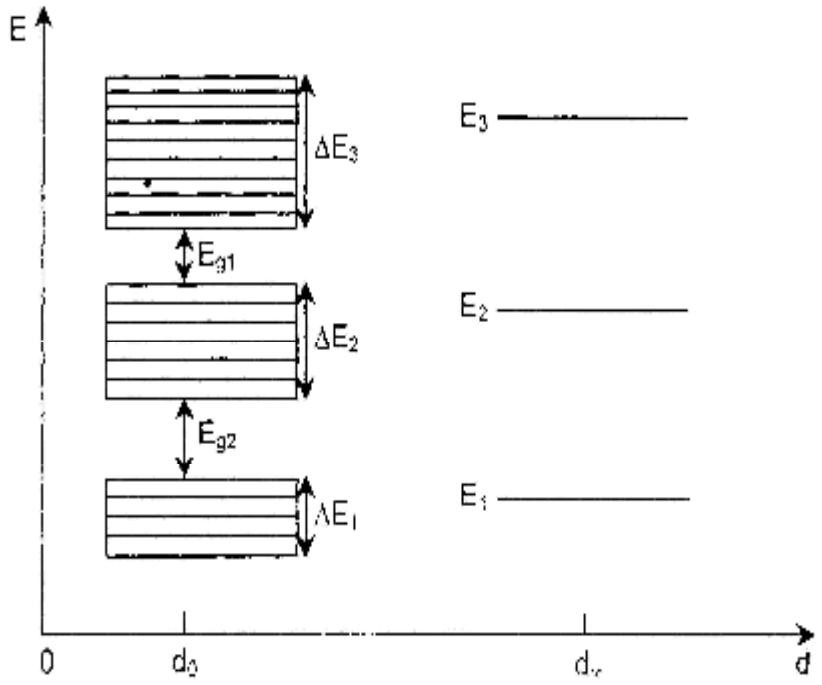
Çok sayıda küçük kristal taneleri tüpte rastgele yöneldiğinden, her zaman Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bundan dolayı kırınıma uğramış ışın saçılır. λ ve θ'nın her ikisi birden ölçülebildiğinden, düzlemler arası d uzaklığı hesaplanır. Tüpün içindeki örnek, tüple beraber döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınım konumuna geçer. Böylece, aynı dalga boylu ışın için, farklı her düzlem uzaklığına karşı gelen bir kırınım oluşur. Kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabiti büyük bir duyarlılıkla tayin edilir(Dikici,1993).



Şekil 3.9. Toz deseninin ortaya çıkışı(Durlu,1992)

3.4. Metal, Yalıtkan ve Yarıiletkenin Enerji Bant Diyagramı

Katı cisimler birbiriyle etkileşen, çok sayılı atomlardan oluşmaktadır. Bu nedenle kristal oluşturulduğunda çok sayılı atomu birbirine yaklaştırırken atomların ayrık enerji düzeyleri yerine, enerji bantları meydana gelmektedir. Her enerji bandı uygun atomların enerji düzeyinden oluşmaktadır. Neticede, d_0 atomlar arası uzaklığa sahip olan kristalin enerji bant diyagramı sırasıyla izin verilmiş ve yasak bantlardan oluşmaktadır. Enerji arttıkça enerji bandının genişliği (ΔE) artmakta ve yasak bantların genişliği (Eg) azalmaktadır. En üst enerji bandı iletim bandı, ve onun altındaki bant valans bandı olarak tanımlanır. Mutlak sıfırda valans bandı elektronlarla tam dolmuştur. Halbuki iletim bandı kısmen dolmuş veya tam boştur. Metallerin iletim bandı elektronlarla kısmen dolmuş, yalıtkanların ve yarıiletkenlerin iletim bandı mutlak sıfırda boştur. Elektronların sınırlı sayısına göre, katılarda yalnız bir kaç alt enerji bantları elektronlarla dolmuş olur.

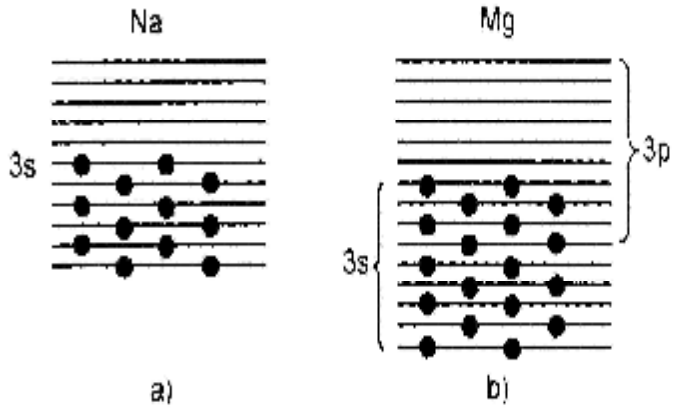


Şekil 3.10. Atomları birbirine yaklaştığında, atomların enerji düzeylerinden enerji bantlarının oluşmasının gösterimi (ΔE_1, ΔE_2, ΔE_3 enerji veya izinli bandlar; Eg_1, Eg_2 yasak bandlar)(Caferov, 2000)

3.4.1. Metaller

a . Valans bandı kısmen elektronlarla dolmuştur. Bu türlü valans bant alkali metallerde (Li, Na, K, Rb, Cs) ve has maden metallerde (Cu, Ag, Au) mevcuttur. Örnek olarak, sodyum atomunun on bir elektronu atom kabuklarında $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ şeklinde dağılmaktadır. Kristal oluştuğu zaman, atom düzeyleri bantlara ayrılır ve 1s, 2s, 2p bantları elektronlarla dolmuş haldedir. Atomların 3s düzeylerinden oluşmuş sodyum valans bandı N tane elektronda kısmen (yarısı) işgal olmuş ve 3s bandın üst düzeyleri boştur (şekil.11.a). Bu tür kristallerde bir dış elektrik alanı uygulandığında, elektronlar valans bandındaki serbest üst düzeylere geçebilir ve kristalden elektrik akımı geçebilir.

b. Elektronlarla tam dolmuş valans bandı serbest bantlarla kısmen üst üste gelir. Bu tür malzemelerde elektronlar valans bandından, serbest bandın boş düzeylerine geçebilir, ve böylece elektrik akımı oluşabilir. Örnek olarak elementleridir periyodik cetvelin 2. grup elementleridir.(Mg, Be) Mg'un kabuklarında on iki elektronun dağılımı şu şekildedir: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$. Magnezyumun 3s (elektronla dolmuş) valans bandı ve üst 3p (boş) iletim bandı üst üste gelirler (şekil.11.b). Bu nedenle, 3s bandındaki elektronlar kolayca 3p bandındaki boş düzeylerine geçebilir ve bu bantlarda elektronlar yük taşıyıcıları rolü oynarlar.

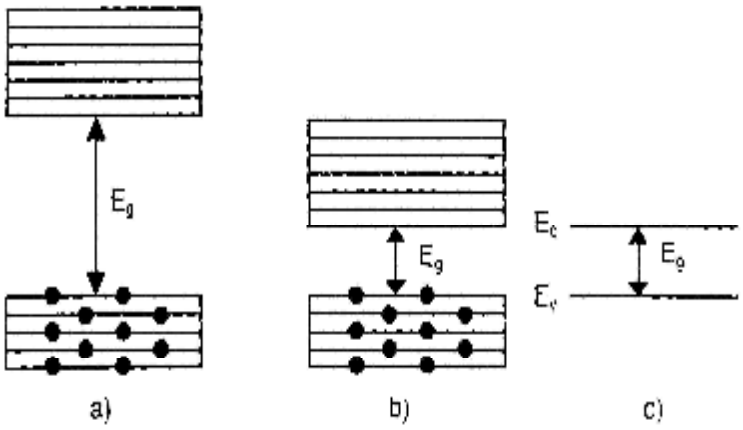


Şekil 3.11. (a) Na metalinin kısmen elektronlarla dolmuş valans bandı ;
(b) Mg metalinin elektronlarla tamamen dolmuş 3s-valans bandı
ve serbest 3p-bandının kısmen üst üste gelmesi(Caferov, 2000)

Yukarıda gösterilen iki tür bant yapısına sahip malzemeler metaller veya iletkenler olarak tanımlanır. Böylece, metallerde elektronlarla tam dolmuş bandın üstünde kısmen elektronlarla dolmuş bant gelmekte veya tam dolmuş (valans) bant, üstündeki boş bantla kısmen üst üste gelmektedir.

3.4.2. Yalıtkanlar (iletim olmayan katılar)

Bu tür katılarda valans (elektronlarla tam dolmuş) bandın üstünde iletim (boş) bandı yerleşmektedir.(şekil 3.12.a) valans ve iletim bantlarının arasında geniş bir yasak bant vardır. Yalıtkanlarda yasak bandın genişliği büyüktür.(Eg>4 eV). Yalıtkanlarda valans bandının enerji durumları valans elektronlarının sayısına eşittir. Ve her enerji düzeyinde iki elektron (zıt yönlü spinli) yerleşmektedir. Yalıtkanlarda dış elektrik alan elektrik akımı oluşturmaz, zira elektronlar tam dolmuş valans bandında hareket edemezler. Örnek olarak, NaCl ele alalım. Bu kristal oluştuğu zaman, Na atomunun bir valans elektronu Cl atomuna geçer.



Şekil 3.12. (a) yalıtkanın, (b,c) yarıiletkenin enerji bant diyagramı (Eg yasak bant genişliğidir)(Caferov, 2000)

Ve neticede pozitif yüklü Na^+ iyonu ve negatif yüklü Cl^- iyonu meydana gelir. Bu Na atomundan Cl atomuna elektron geçişi ve sonucunda kristalde Na^+, Cl^- iyonlarının meydana gelmesi aşağıda gösterilmektedir.

Atomlar Na ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$) Cl ($1s^2 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$)

NaCl kristali $Na^+(1s^2\ 2s^2\ 2p^6) \rightarrow Cl^-(\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6)$

Kristaldeki Cl^- iyonun 3p durumunda 6 elektronu vardır. Ve bu durum denklenmiş enerji durumuna uyar. 3p bandındaki tüm enerji durumları elektronlarla işgal edilmişlerdir ve bu bant NaCl kristalinin valans bandıdır. Na^+ iyonun ise 3s durumunda elektronu yoktur. Bu durumda boş 3s bandı oluşur. Bu bant iletim bandı olarak tanımlanır. NaCl gibi iyonik kristalde, valans ve iletim bantları arası genişlik büyüktür. (Eg>5eV) ve dış elektrik alan etkisiyle elektronu valans bandından iletim bandına geçirmek mümkün değildir. Neticede, dış elektrik alanı NaCl yalıtkan kristalinde yönlenmiş kristal hareketi (elektrik akımı) oluşturmaz. Elmas (C) , oksitler (Al=0,3 MgO, CoO, SiO_2) yalıtkanlar gurubuna girerler. Elmasın yasak band genişliği Eg=5,2, AlO_3'ün Eg=7eV

3.4.3. Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin bant diyagramı (T=0), yalıtkanların bant diyagramına benzer (şekil 12.b). Aralarındaki fark, sadece onların yasak bant genişlikleridir. Yarıiletkenlerin yasak bant genişlikleri daha küçüktür (Eg =0,1- 4 eV). Örnek olarak Ge, Si ve GaAS yarıiletkenlerinin yasak bant genişlikleri sırasıyla 0,66eV, 1,2eV ve 1,43 eV' tur.

Yarıiletkenlerin çok kullanılan, daha basit bir bant diyagramı şekil 3.12c'de gösterilmektedir. Bu basit diyagramda sadece iletim bandındaki dip enerji düzeyi Ec (E_c iletim bandının en düşük enerjisidir) ve valans bandının tavan düzeyi Ev (E_v valans bandının en büyük enerjisidir) gösterilmektedir ve düzeyler arası uzaklık (E_g) yasak bant genişliğine eşittir.

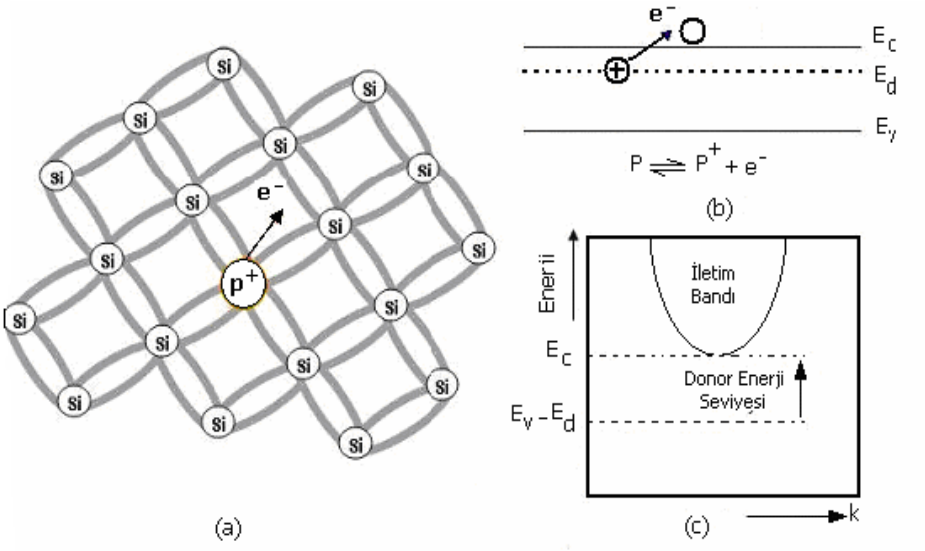
Şimdi, metallerde ve yarıiletkenlerde dış elektrik alanın etkisiyle elektrik akımın oluşma mekanizmasını göz önüne alalım. Dış elektrik elektrik alan ($\mathcal{E}$) etkisiyle kristalde elektron hızlarının dağılımındaki simetri bozulmaktadır. Elektriksel kuvvete karşı (F=-eE) karşı hareket eden elektronların hızları küçülür ve elektriksel kuvvet yönünde hareket eden elektronlar hızlanırlar. Elektronun ivmesi ve

frenlenmesi elektronun bir enerji durumundan diğerine geçmesine bağlıdır. Bu oluşum, bantta komşu üst düzeylerde boş durumların olması durumunda meydana gelir. Dış elektrik alan elektronlara ilave momentum verebilir ve bu nedenle elektron boş üst düzeylere geçebilir. Böylece elektronlar büyük ölçüde elektrik alanın karşısında (karşı yönünde) hareketlenirler, dolayısıyla kristalde elektriksel akım oluşur. Orta değerli elektrik alanda ($\mathcal{E}$=10^3V/cm) elektron enerjisi U=e.Ea=e(10^3V/cm)·(5.10^{-8} cm)=5.10^{-5} eV kadar değişebilir. Elektronun dış elektrik alanda kazandığı enerji (5.10^{-5} eV) enerji bandındaki düzeyler arası enerjiden(10^{-22} eV) çok büyüktür ve elektronu bandın içinde üst düzeylere geçirmek için yeterlidir. Bu türlü elektrik akım oluşma mekanizması metalleri karaterize etmektedir.

Yalıtkanlarda valans bandı elektronlarla dolmuştur ve yasak bant genişliği çok büyüktür (E>4-5eV). Bu nedenle yüksek elektrik alan bile ($\mathcal{E}$~10^6 V/cm) elektronları valans bandından iletim bandına geçirmez. Neticede, yalıtkanlarda dış elektrik alanda elektronların hız dağılımı değişmez ve bu nedenle elektrik akımı oluşamaz. Yarıiletkenlerin yasak bant genişliği (yalıtkanlara göre) daha küçüktür. (Eg=0,1-3 eV) ve ısısal enerjileri nedeniyle, elektronlar valans bandından boş iletim bandına geçebilirler ve böylece elektrik akımı oluşturabilirler. Bundan başka, yarıiletkenlerde katkılarla ve dış etkilerle (sıcaklık, ışık, basınç, gama ışınları ve elemanter parçacıklarla bonbardıman vs.) iletim bandında yük taşıyıcılarının yaratılması mümkündür (Caferov, 2000).

3.5. Yarıiletken Tipleri

Yarıiletkenler, has yarıiletken (intrinsic) ve katkılı (extrinsic) olmak üzere iki grupta incelenirler. Silisyum kristali, Si atomlarının birbiriyle kovalent bağ(elektronların ortaklasa kullanılması ve her Si-Si bağında zıt spinli iki elektron olması)yaparak, her Si atomunun dört komşusu olacak şekilde oluşur. Silisyum kristalindeki bir Si atomunun yerine Periyodik Tablodaki V. grup elementlerinden fosfor (P) atomunu konulduğunda fosforun, beş dış kabuk elektronundan dördü kovalent bağda kullanılır ve beşinci elektron çok küçük bir enerjiyle fosfora bağlı kalır; (Sek 3.13.a). Bu elektron, ihtiyaç duyduğu kadar enerjiyi ortamdan temin ettiğinde iletim bandına geçer. Bu enerji, silisyumun yasak enerji aralığı olan 1.1 eV'a göre oldukça küçüktür. Fosforun beşinci elektronunu vermesi sonucu iletim bandında elektron artışı söz konusu iken valans bandda ise hol artışı söz konusu değildir.

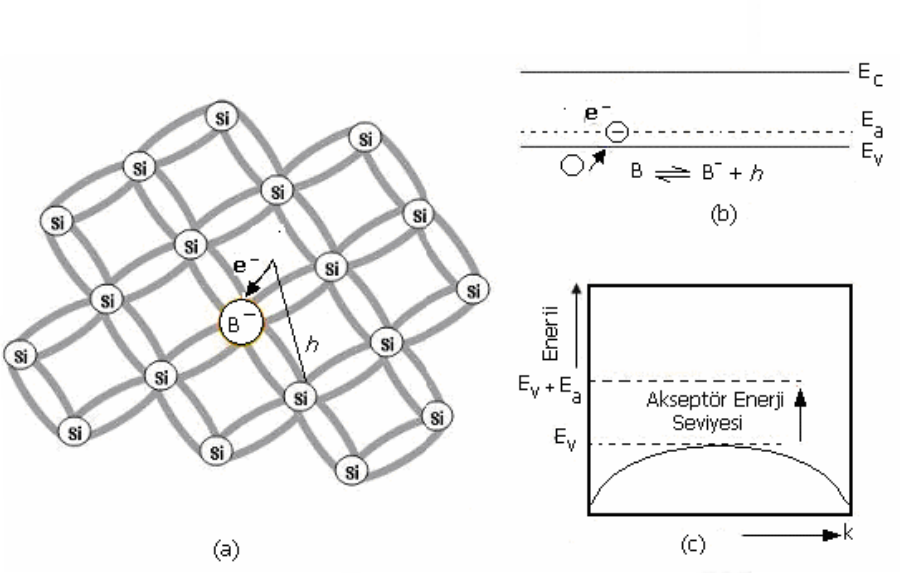


Şekil.3.13. (a)Fosfor katkılı Si kristali. Fosforun beşinci elektronu fosfora zayıf bir kuvvetle bağlıdır.(b) dönor enerji seviyesi iletim bandına yakın olup (c) yarıiletkenin enerji seviyesi iletim bandına yaklaşmıştır (Özkan, 2007:Zor, 1991;Wang, 1989;Blackmore,1985)

Bu şekilde fosfor katkılamak suretiyle yarıiletkendeki elektron yoğunluğu hol yoğunluğuna göre daha büyük olmaktadır. n tipi yarıiletkenlerdeki fazladan olan elektronlar iletkenliği sağlamaktadır. Bu elektronları kopartmak, hareket ettirmek için çok küçük enerji yeterli olmaktadır. Bu tür yarıiletkenlere n tipi yarıiletken denir. Fosfor gibi ortama elektron veren atomlara da dönor denilmektedir. Enerji seviyeleri ise Ed ile gösterilmektedir. n tipi yarıiletkenlerde Ed enerji seviyesi valans bandından uzaklaşarak iletim bandına yaklaşmaktadır (Sekil 3.13.b) ve fermi enerjisi düzeyi valans ve dönor düzey enerjileri farkına eşit durumdadır(Sekil 3.13.c).

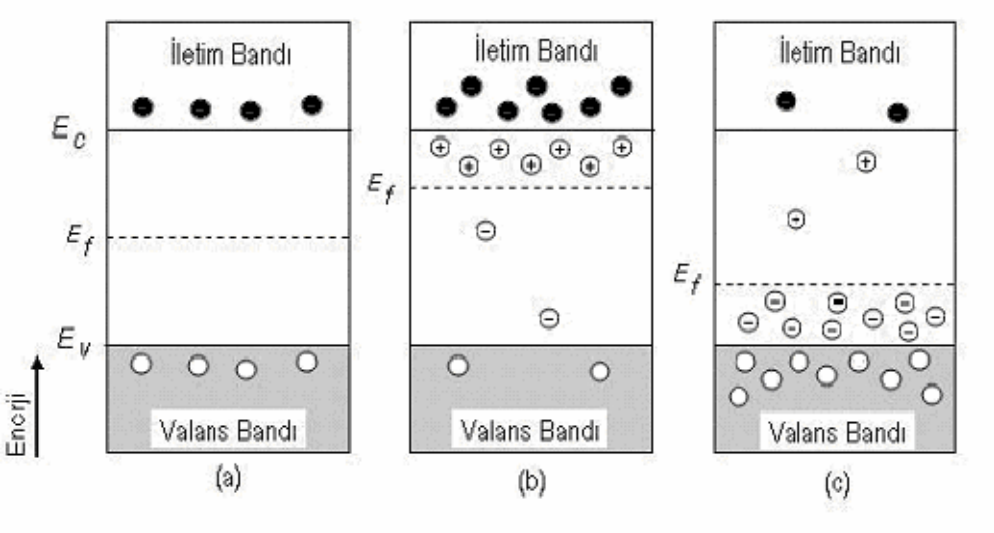
Silisyum kristalindeki bir Fosfor (P) atomunun yerine, Periyodik Tablonun III.Grup elementlerinden Boron (B) yerleştiğinde, boron' un üç dış elektronu olması sonucu, B-Si bağlarından birinde bir boş durum açıkta kalır (Sekil 14.a). Bu eksik elektron valans bandından yani Si-Si kovalent bağından bir elektron alınarak doldurulur ve bunun için gerekli enerji oldukça küçüktür. Boron atomu bu durumda elektron kabul edici anlamında akseptör adını alır ve enerji seviyeleri Ea ile gösterilir. Valans banda bu şekilde hol oluşması karşılığında iletim bandına elektron çıkmaz. Buna göre yarıiletkende bu tür katkı yoğunluğunu arttırmak suretiyle valans bandındaki hol yoğunluğu artmış olur.

Böyle yarıiletkenlere p tipi yarıiletken adı verilir. Burada da iletkenlik katkı miktarına bağlı olarak artış gösterir. p tipi yarıiletkenlerdeki boşluklar dışardan elektron alabildiği için iletkenliği boşluklar sağlamaktadır. Bu tip yarıiletkenlerde Ea enerji seviyesi iletim bandından uzaklaşarak valans bandına yaklaşmaktadır (Şekil 3.14.b) ve fermi enerjisi düzeyi valans ve akseptör düzey enerjileri toplamına eşit durumdadır(Şekil 3.14.c).



Şekil.3.14. (a) Boron katkılı Si kristali. Borona bağlı boş durum Si-Si bağından bir elektronla doldurulur(b) donor enerji seviyesi valans bandına yakın olup (c) yarıiletkenin enerji seviyesi valans bandına yaklaşmıştır(Özkan, 2007:Zor,1991;Wang,1989;Blackmore,1985)

Yarıiletkenlerin iletkenliklerinin en düşük olduğu durum onların has özellik gösterdiklerinde görülür. n tipi veya p tipi bir yarıiletken has yarıiletkene dönüştürülebilir. örneğin n tipi bir yarıiletkene akseptörler katkılamakla yarıiletken has duruma, biraz daha katkılamakla ise p tipine dönüştürülebilir, aynı yarıiletkene dönor katkılamaya devam edilirse tekrar has ve tekrar n tipi yapılabilir. Has, n ve p tipi yarıiletkenlerin iletim mekanizmaları grafik olarak Şekil 3.15.'de verilmiştir



Şekil.3.15.(a) Has bir yarıiletkende yasak enerji aralığı iletim ve valans bandlarının toplamının yarısı kadardır (b) n tipi bir iletkende fermi enerji düzeyi valans bandından uzaklaşarak iletim bandına yaklaşır (c) p tipi bir yarıiletkende ise fermi enerjisi düzeyi iletim bandından uzaklaşarak valans bandına yaklaşır(Özkan, 2007; Blackmore,1985)

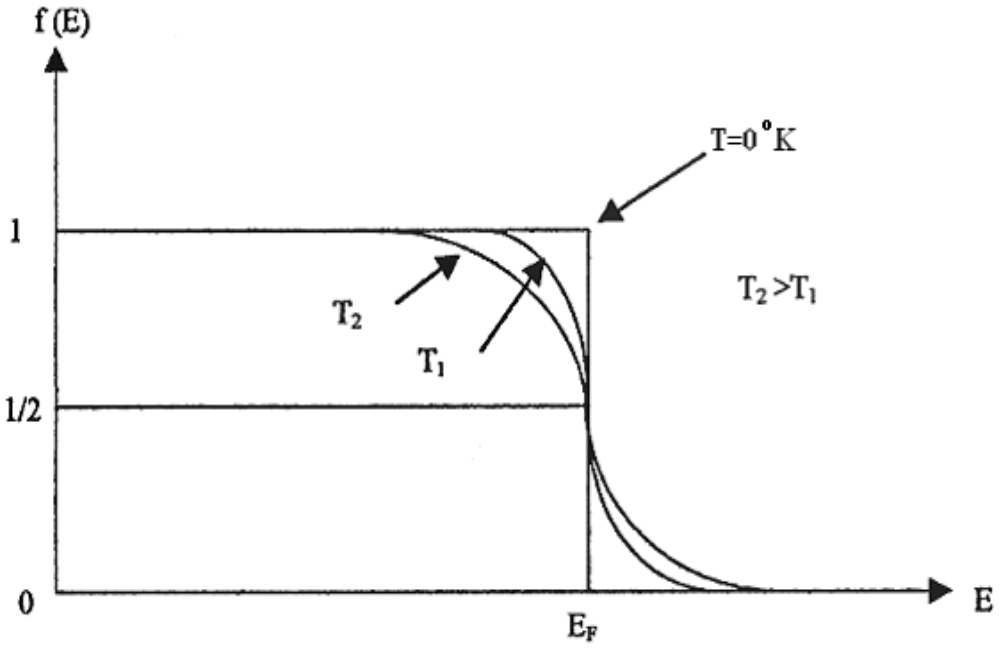
3.6. Fermi Enerjisi

Yarıiletkenlerde elektron ve holler iletkenliği sağladığından onlara genellikle serbest taşıyıcı ya da taşıyıcı denir. Birim hacimdeki taşıyıcıların yoğunluğu, yarıiletkenin önemli bir özelliğidir ve yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini belirler. Taşıyıcıların sayısını belirlemek için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonundan yararlanılır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{kBT}}+1} \tag{3.7}$$

bağıntısı ile verilir. Burada; E_F, Fermi enerji seviyesi k_B ise Boltzman sabitidir.

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, elektronun Tsıcaklığında E enerji seviyesinde bulunma olasılığını verir. Bu fonksiyonun E enerjisine göre değişimi Şekil 3.16'da gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu(Streetman, 1980)

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu incelenirse; T→0K iken, E<E_F için $(E-E_F)/k_BT \to -\infty$ ve E>E_F için de $(E-E_F)/k_BT \to \infty$ olur. Böylece f(E<E_F)=1 ve f(E>E_F)=0 elde edilir. Buna göre T=0K iken E_F'nin altındaki tüm enerji seviyeleri dolu ve E_F'nin üstündeki tüm enerji seviyeleri boştur. T>0K ve E=E_F için $f(E)=1/2$ olur. Yani Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı 1/2'dir (Göde, 2007).

3.6.1.Özden Yarıiletkenlerde Fermi Seviyesinin Yeri ve Yük Taşıyıcılarının Konsantrasyonu

Özden yarıiletkenlerde elektronların iletim bandındaki konsantrasyonu

$$n = N_c exp\left(-\frac{E_g - E_F}{kT}\right) \quad \text{veya} \tag{3.8}$$

$$n = N_c exp\left(-\frac{Ec - E_F}{kT}\right) \quad \text{ile verilir.} \tag{3.9}$$

burada N_c iletim bandındaki etkin durum yoğunluğudur.

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{3.10}$$

Böylece, iletim bandının dibindeki elektronların konsantrasyonu Fermi enerjisinin yasak bandaki seviyesi, sıcaklık ve elektronların etkin kütlesine bağlıdır.
Deliklerin valans bandındaki konsantrasyonu

$$p = N_v exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) \tag{3.11}$$

ifadesiyle verilir. Burada N_v valans bandındaki etkin durum yoğunluğudur.

$$\mathrm{N_v} = 2\left(\frac{2\pi \mathrm{m_p^* kT}}{\mathrm{h^2}}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{3.12}$$

Özden yarıiletkenlerde elektronların ve deliklerin konsantrasyonlarının çarpımı

$$n_i^2 = np = N_c N_v exp\left(-\frac{E_c - E_v}{kT}\right) = N_c N_v exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \tag{3.13}$$

ifadesiyle verilir. Burada n_i özden yük taşıyıcılarının konsantrasyonudur.

Katkısız yarıiletkenlerde (belirli sıcaklıklarda) elektronların ve deliklerin konsantrasyonlarının çarpımı sabittir ve özden yük taşıyıcılarının konsantrasyonunun karesine eşittir. (3.10), (3.12) denklemlerini (3.13) denkleminde yerine koyarsak;

$$n_i = 2\left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(m_n^* m_p^*\right)^{\frac{3}{4}} exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \tag{3.14}$$

olarak ifade edilebilir. Böylece yozlaşmamış özden yarıiletkenlerde yük taşıyıcılarının konsantrasyonu; sıcaklık, yasak band genişliği, elektron ve deliklerin etkin kütlesine bağlıdır. Özden yarıiletkenlerde yük taşıyıcılarının konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi ölçümlerinden (3.14) denklemini kullanarak yarıiletkenin yasak band genişliği bulunabilir.

Özden yarıiletkenlerde yük taşıyıcılarının meydana gelmesi; kristalde kimyasal bağların kopması ve eşit sayılı elektron ve deliklerin jenerasyonuna bağlıdır. Bu nedenle özden yarıiletkende Fermi enerjisinin (veya Fermi seviyesinin) enerji band diyagramındaki yeri, elektronların iletim bandında ve deliklerin valans bandında konsantrasyonları nın eşitliğinden (elektriksel nötrlük şartından) bulunur.

$$n=p \tag{3.15}$$

eşitliğinde n ve p yerine (3.9) ve (3.11) ifadelerini koyarak ve birkaç matematiksel işlemden sonra

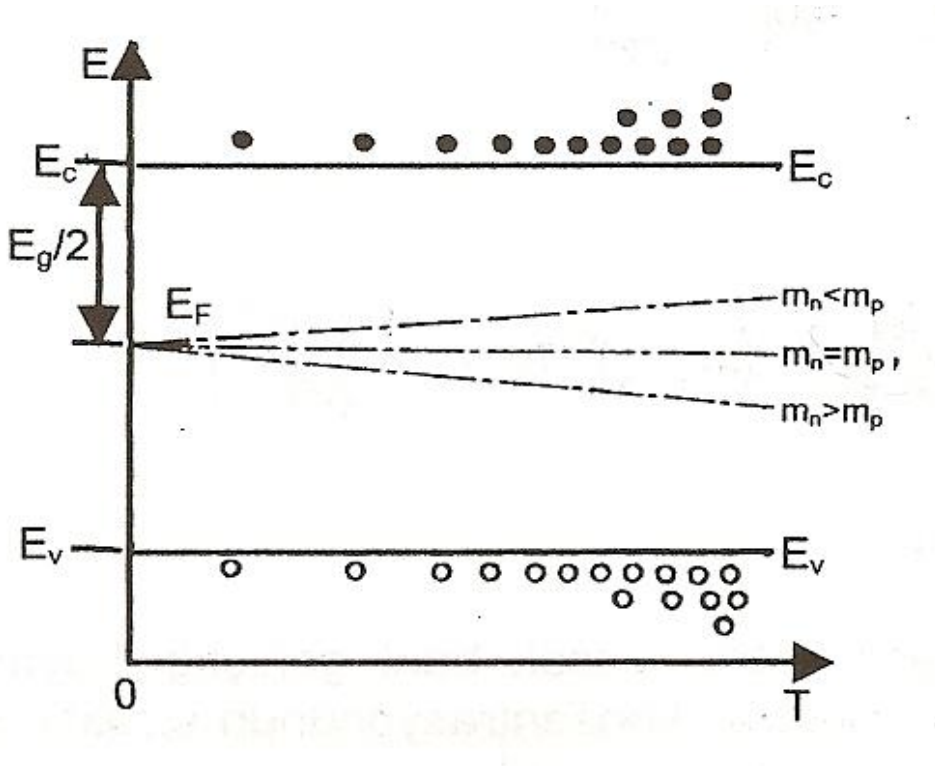
$$E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} kT\, ln \frac{m_p^*}{m_n^*} \tag{3.16}$$

buluruz. (3.16) denklemi özden yarıiletkenlerde Fermi düzeyinin sıcaklıkla, elektron ve deliklerin etkin kütleleri ile ilişkisini göstermektedir. Mutlak sıfırda (T→0) Fermi seviyesi yasak bandın tam ortasında (Ef=Eg/2) yerleşmektedir. Sıcaklık arttıkça Fermi seviyesi iletim bandına ($m_n^* < m_p^*$ için) veya valans bandına yaklaşır ($m_n^* > m_p^*$ için). Eşit değerli elektron ve deliklerin etkin kütlesi için ($m_n^* = m_p^*$) Fermi seviyesi sıcaklık arttıkça yasak bandın ortasında kalmaktadır. Eğer Fermi seviyesi iletim bandının dibinden veya valans bandının tavanından (2-3) kT'den daha yüksek mesafede bulunursa yarıiletken bu durumda yozlaşmamış yarıiletken olarak tanımlanır. Fermi seviyesi herhangi bandın dibinden (2-3)kT'den daha yakın mesafede yerleşirse yarıiletken yozlaşmış yarıiletken olarak tanımlanır.

Yarıiletkenin yasak band genişliği Eg=Ec-Ev, gerçekte sıcaklık arttıkça yarıiletkenin örgü parametrelerinin büyümesinden dolayı sıcaklıkla değişmektedir. Eg(T) yarıiletkenlerin çoğunda sıcaklık arttıkça yasak band genişliği lineer olarak küçülmektedir.

$$E_{g(T)} = E_{go} - \alpha T \tag{3.17}$$

Burada E_{go} mutlak sıfırdaki (T=0) yasak band genişliği, α (eV/derece) yasak bandın sıcaklıkla değişim katsayısıdır.



Şekil 3.17. Katkısız yarıiletkende Fermi seviyesinin sıcaklıkla değişimi (Caferov, 2000)

Yasak band genişliğinin sıcaklıkla değişimi (3.17) hesaba katılırsa özden taşıyıcıların konsantrasyonunun ifadeleri

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} exp\left(-\frac{E_{go}-\alpha T}{2kT}\right) \tag{3.18}$$

veya

$$n_i = 2\left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(m_n^* m_p^*\right)^{\frac{3}{4}} exp\left(-\frac{E_{go}-\alpha T}{2kT}\right) \tag{3.19}$$

şekline dönüşür.

Eğer yarıiletkenin yasak band genişliği büyükse (Eg>>kT), bu halde yük taşıyıcılarının konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi (3.19) ifadesinden görüldüğü gibi esasen eksponansiyel terimle belirlenmektedir.

3.7. Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi

3.7.1. İletim

Mott, g(E) nin büyük olduğu enerji bölgelerinde etkin delokalizasyon oluştuğunu bunun oluştuğu kritik enerji değerininde mobilite kenarı diye adlandırıldığını belirtmiştir. Daha basit bir düşünce tarzıyla, yoğunluğu enerji ile eksponansiyel olarak değişen durumlar arasındaki kuantum mekaniksel tünellemenin hesaba katılması step-fonksiyon davranışı civarında taşıyıcı mobilitesi üretir. Fakat birçok iletim mekanizmasından hangisinin üstün olduğu ve bunun sıcaklıkla nasıl değiştiği henüz tam olarak açık değildir.

Amorf yarıiletkenlerde iletimin analizi, bir elektron durumlarının uygun elektron yoğunluklarıyla g(E) başlar. Uygun termodinamik dağılım fonksiyonu *f*(E) elektron ve deşiklerin dağılımını belirtir. Bunlar mobilite kenarı dışındadır ve band iletimine yardımcı olurlar ve oldukça büyük mobilite değerleri ile karakterize edilirler bununla beraber saçılma mekanizmasının detayları ve böylece μ(E)'nin büyüklüğü gizlenir. En azından yüksek kalitedeki amorf silikon alaşımlarda yük kusur merkezlerinden olan potansiyel değişimleri üstün saçılma mekanizmasıdır. Bununla beraber band kuyruklarında fonon yardımlı hopping veya E_F yakınındaki kusur durumlarında hopping düşük sıcaklıklarda baskın olur. Mott oldukça düşük sıcaklıklarda E_F yakınındaki variable-range hopping in önemli olduğunu ve bunun;

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[\frac{-To}{T}\right]^{\frac{1}{4}} \qquad (3.20)$$

Sıcaklık bağımlılığına sahip olduğunu göstermiştir (Adler, 1985).

3.8. İletkenlik Ölçümleri

David ve Mott un 1970 yılındaki çalışmasına göre genelde amorf bir yarıiletkenin iletim bandı yakınındaki ve değerlik badı bitimindeki, elektron enerji durumları ve elektron deşik mobiliteleri şekil 3.18 da gösterildiği gibi olmalıdır. Şekildeki E_A ve E_B enerji değerleri sırası ile iletim bandı uzantısı elektron enerji durumlarının yok sayılacak kadar küçüldüğü enerji değerleridir. Böyle bir sistemde elektrik akımı üç değişik mekanizmayla gerçekleşebilir.

1-E_C durumlarına uyarılan elektronların ya da E_V durumuna uyarılan deşiklerin oluşturduğu akım,

2-E_A ya uyarılan elektronların ya da E_B ye uyarılan deşiklerin oluşturduğu hopping türü akım,

3-Enerjileri fermi enerjisine yakın elektronların oluşturduğu akım.

E elektrik alanı, J akım olmak üzere birinci tür iletim mekanizmasında elektron akımı;

$$J = \sigma E = \sigma_0 exp\{-(E_C - E_F)/kT)\}E \qquad (3.21)$$

dir. İletim deşiklerle olduğundan (3.21) denklemindeki (E_C-E_F) değeri (E_F-E_V) olur. İkinci tür iletim mekanizması elektronlar için;

$$J = \sigma_1 exp\{-(E_A - E_F + \Delta W_1)/kT)\}E \qquad (3.22)$$

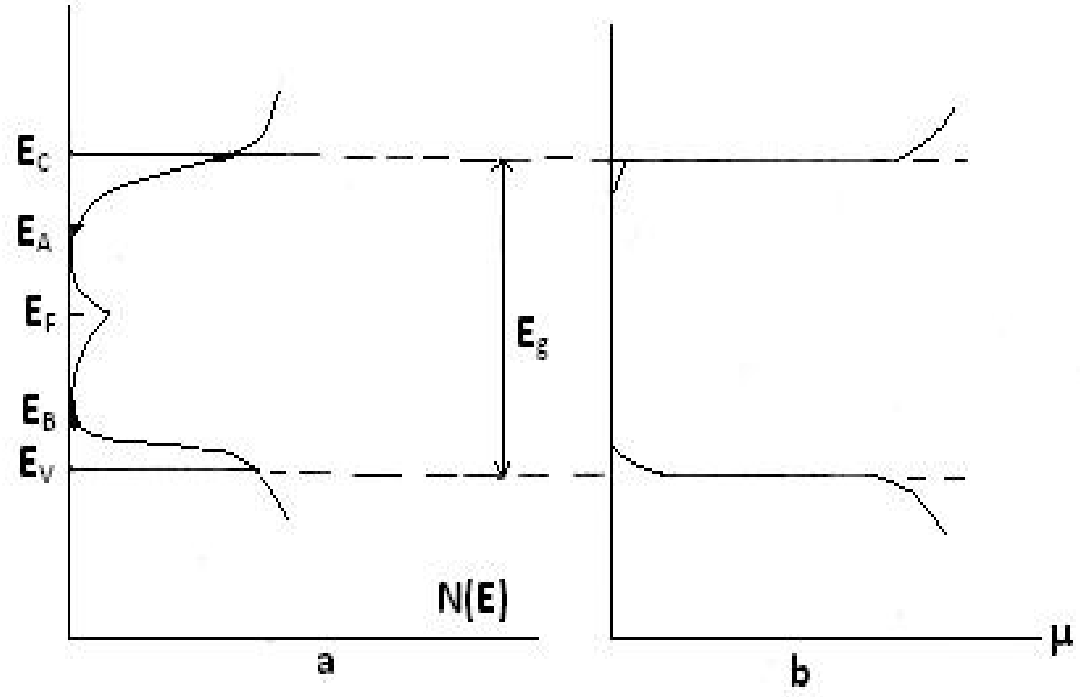
Eşitliğine uyan bir akım verir. Akımın deşiklerle olması halinde ise (3.22) eşitliğindeki (E_A-E_F) değeri (E_A-E) şeklini alır. Enerji fermi enerjisine eşit elektronların, hopping tipi bir iletimle vereceği akım ise:

$$J = \sigma_2 E exp(-\Delta W)/2kT \qquad (3.23)$$

dir. Düşük sıcaklıklarda A, B iki sabit olmak üzere (3.23) ;

$$J = \sigma_2 E exp\left(A - BT^{-\frac{1}{4}}\right) \quad (3.24)$$

olmalıdır. Davis ve Mott un açıklanana teorik yaklaşımı kullanılarak akımın logaritmasının 1/T ye göre grafikleri çizilerek bu eğrilerden aktivasyon enerjileri hesaplanabilir (Esen, 1986).

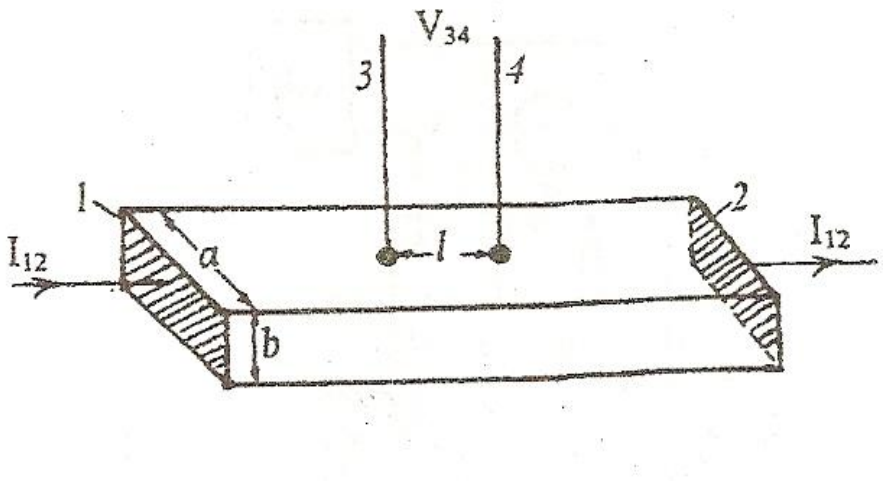


Şekil 3.18. Amorf Yarıiletkenlerde DOS ve Mobilitenin enerjiye göre dağılımı(Davis ve Mott, 1970)

3.8.1. Filmlerin Elektriksel Özdirençlerinin Ölçülmesi

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için en çok iki problu, dört problu ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken, belli bir bölgesinde elektrik potansiyel farkı ölçümleri bu yöntemlerin temelidir. İki problu yöntem ölçümleri için örneklerin şekli tam belirli olmalıdır. Dört problu ve Wan der Pauw yöntemlerinde kullanılan örneklerin şekli serbest olabilir. iki problu yöntemde kullanılan örnekler düzgün dikdörtgen geometrik şeklinde ve sabit kesit alanına sahip olmalıdır. Örneğin iki karşı kenar yüzeylerinde akım için kullanılan 1 ve 2 omik

kontakları bulunmaktadır. Gerilim ölçümleri ($V_{3,4}$) için, akım çizgileri üzerine 3 ve 4 küçük alanlı, birbirinden *l* uzaklıkta omik kontaklar yapılmaktadır.



Şekil 3.19. İki-problu yöntemle özdirenç ölçme devresi(Caferov, 1998)

Homojen olan örnekte özdirencin değeri şu şekilde verilir:

$$\rho = \frac{SV_{34}}{l\, I_{12}} \tag{3.25}$$

Burada I_{12} 1 ve 2 kontaklarından geçen sabit akım, V_{34} 3 ve 4 kontakları (probları) arası oluşan gerilim, S=ab akım yönüne dik olan örneğin kesit alanı, ise 3 ve 4 gerilim probları arasındaki uzaklıktır. Akım birimi A, gerilim birimi V, örnek boyutlarının birimi (cm) olduğunda (3.25) formülü ile hesaplanan özdirenç birimi (ohm.cm) dir. Özdirenç ölçümlerinde kontakların direncinin etkisini ortadan kaldırmak için yüksek iç dirençli (R> 10^8 ohm) voltmetreler kullanılmaktadır (Cafrov, 1998).

3.9. Aktivasyon Enerjisi

Kimyasal bağlanmalarda değerlik elektronlarının alınıp verilmesiyle reaksiyon oluşur. Bu sebepten dolayı bir reaksiyonun oluşabilmesi için iki atomun değerlik elektronlarının birbirleri ile etkileşmeleri gerekir. Bu etkileşme, iki atomun

elektronları arasında oluşan itme kuvvetini yenerek çarpışmayı sağlayacak bir enerjinin oluşması ile mümkündür. Çarpışmayı sağlayacak yeterli en küçük enerji miktarına aktivasyon enerjisi adı verilir ve Ea ile gösterilir. İletkenlik ve aktivasyon enerjisi arasındaki ilişki (3.26) denklemiyle verilir.

$$\sigma = \sigma_o exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (3.26)$$

Burada k Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Denklemin logaritması alınarak;

$$In\sigma = In\sigma_o - \frac{E_a}{kT} \quad (3.27)$$

ifadesi elde edilir. Ln(σ/σ_o) - 1000/T' grafiğinin eğiminden malzemenin aktivasyon enerjisi (Ea) bulunur (Nkum, 1998).

3.10. Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarda Akım Taşınım Olayları

p-n eklemlerinde çoğunluk ve azınlık taşıyıcıları akıma katılırken metal-yarıiletken kontaklarda iletim çoğunluk taşıyıcılarına bağlıdır. Metal-yarıiletken kontaklarda gözlenen iletim mekanizmaları şunlardır.

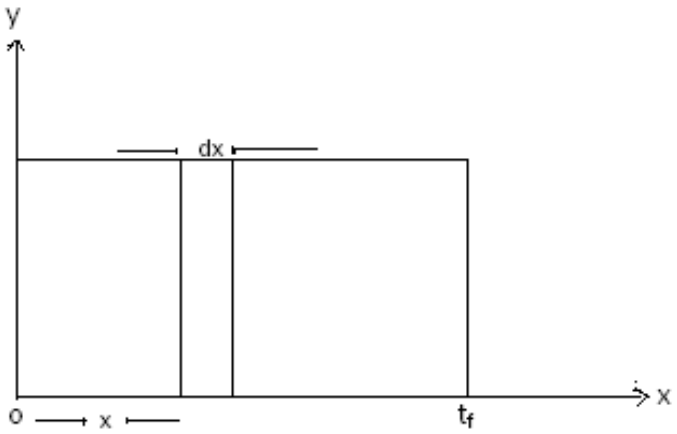
3.10.1. Space-Charge-Limited (SCL) ve Ohmik Akımlar

Space-charge-limited (SCL) akımlar ohmik kontak özelliğindeki metal-yarıiletken-metal yapılarda gözlenmektedir. SCL akımının meydana gelmesi için yarıiletkene yeteri kadar taşıyıcının gönderilmesi gerekir. Kontak bölgesine uygulanan bir elektrik alan akümülasyon bölgesinden yarıiletkene gerektiği kadar elektron enjekte eder. Bu durum elektrik alanın büyüklüğüne bağlı olup, elektrik alanı yeterince büyükse elektron materyal içerisine, uzay yüküyle sınırlandırılmış bir akım formunda enjekte edilir. Bu akım SCL akımı olarak tanımlanır. SCL akımları genel olarak materyalin bulk özellikleriyle baskınlık gösterir.

Metal-yarıiletken-metal yapıya bir dış elektrik uygulandığında, elektrik alanın etkisiyle sadece serbest yükler tuzaklara yakalanırsa, Poisson denklemi

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{e[n(x) + n_t(x)]}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \tag{3.28}$$

ile verilir. Burada, x ve dx şekil 3.20 de görüldüğü gibi t_f kalınlığındaki film içerisinde x mesafesindeki dx diferansiyel uzunluğunu, $n(x)$ enjekte edilen serbest elektronların yoğunluğunu, $n_t(x)$ tuzaklı elektronların yoğunluğunu, ρ uzay yük yoğunluğunu ε_0 boşluğun bağıl dielektrik sabitini ve ε_r ise materyalin bağıl dielektrik sabitini göstermektedir.



Şekil 3.20. x ekseni yönünde, t_f kalınlığındaki film içerisinde x mesafesinde dx diferansiyel uzunluğu (Göde, 2007)

Akım yoğunluğu ise,

$$J = e\mu_e n(x)E(x) = \sigma E(x) \tag{3.29}$$

Burada, μ_e elektronun mobilitesini, σ ise materyalin elektriksel iletkenliğini göstermektedir.

Tuzaklı elektronların yoğunluğu $n_t(x)$

$$n_t(x) = \int_{E_t}^{E_u} h(E,x) f(E) dE \tag{3.30}$$

ile verilir. Burada E_u tuzak enerji seviyesinin üst sınırını, $f(E)$ Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunu göstermektedir ve

$$h(E,x) = N_t(E)S(x) \tag{3.31}$$

ile tanımlanmakta olup $N_t(E)$ ile $S(x)$ ise tuzakların enerji ve uzaysal dağılım fonksiyonlarıdır. Enjekte edilen serbest elektronların yoğunluğu $n(x)$ ise

$$n(x) = N_c e^{\frac{-E_{Fe}}{kBT}} \tag{3.32}$$

ile verilir. Burada N_c değeri 1.10^{19}cm^{-3} olan iletim bandındaki etkin durum yoğunluğunu ve E_{F_e} ise elektronlar için quasi-Fermi seviyesini göstermektedir.

Tuzaksız durumda $n_t(x) = 0$ olacaktır. Bu durumda, denklem (3.28) ve denklem (3.29) birleştirilip, $\vec{E}$ elektrik alanın x değişkenine göre integrali alınırsa,

$$E(x) = \left(\frac{2J}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_e} \right)^{1/2} x^{1/2} \tag{3.33}$$

elde edilir. Akım ve voltaj arasındaki bağıntıda (3.33) denklemi yerine yazılıp integrali alınırsa,

$$V(x) = \int_0^d E(x)dx \tag{3.34}$$

ve

$$V = \frac{2}{3}\left(\frac{2J}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_e} \right)^{1/2} d^{3/2} \tag{3.35}$$

ve buradan akım yoğunluğu

$$J = \frac{9}{8}\frac{\mu_e \varepsilon_0 \varepsilon_r}{d^3} V^2 \tag{3.36}$$

elde edilir. Burada, d iki metal kontak arasındaki mesafeyi göstermektedir. (3.36) denklemi 'Mott-Gurney Square Law' olarak bilinir.

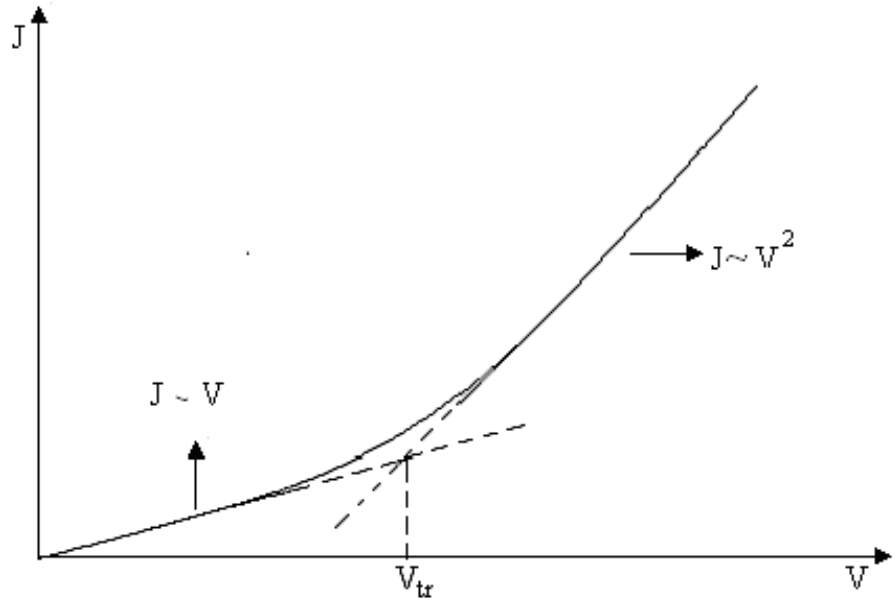
Bu durumda uygulanan düşük voltajlarda ohm kanunu denklem (3.29) ile verilmektedir. Voltajı arttırmaya başlarsak enjekte edilen serbest elektron yoğunluğu artar ve n_0 serbest elektron yoğunluğuna yaklaşır. Bu ana kadar ohm kanunundan önemli bir sapma yoktur. Ohmik iletimden SCL iletimine geçişin olduğu noktada akım yoğunlukları eşit olacağından denklem (3.29) ile denklem (3.36) birleştirilirse,

$$en_0\mu_e \frac{V}{d} = \frac{9}{8}\frac{\mu_e \varepsilon_0 \varepsilon_r V^2}{d^3} \tag{3.37}$$

ifadesi yazılabilir. Tuzaksız yapı için ohmik iletimden SCL iletimine geçiş voltajı V_{tr}

$$V_{tr} = \frac{8}{9}\frac{en_0 d^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \tag{3.38}$$

elde edilir. Tuzaksız bir materyalde ohmik bölgeden space-charge iletim bölgesine geçiş Şekil 3.21'de gösterilmiştir.



Şekil 3.21. Tuzaksız bir materyalde ohmik bölgeden space-charge iletim bölgesine geçiş(Göde, 2007: Kao ve Hwang, 1979)

Kristaller saf halde bulunmadıklarından yapılarında kusurlar ve safsızlıklar bulunabilir. Bu safsızlıklara ait enerji seviyeleri de, enerji aralığında yer alarak elektron tuzakları gibi davranırlar. İletim bandındaki elektronlar da bu seviyelere düşerler. Tuzaklar, fermi enerji seviyesinin üstünde ise sığ tuzaklar Ferni enerji seviyesinde veya altında ise derin tuzaklar adını alır. Bu durumda SCL iletimini sığ tuzaklar ve derin tuzaklar için ayrı ayrı incelemek yerinde olacaktır.

3.10.2. Sığ Tuzaklı Space-Charge-Limited (SCL) İletimi ve Ohmik İletim

Denklem (3.37) yarıiletken materyalde tuzakların olmadığı veya tamamen dolu olduğu durumu tanımlar. Bu tuzakların kaynağı küçük bağlanma enerjisine sahip sığ seviyede bir donör yada akseptör grubu olabilir. Tuzakların varolduğu durumda serbest taşıyıcı yoğunluğunun, toplam taşıyıcı (serbest ve tuzaklı) yoğunluğuna oranı

$$\theta_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_t} = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) \tag{3.39}$$

ile verilir. Burada N_t tuzak yoğunluğunu E_t ise iletim bandı altındaki tuzak enerji seviyesini göstermektedir. Tuzaksız durum için $n_t = 0$ ve $\theta_0 = 1$ olacaktır. Tuzakların varlığında ise θ_0 birden küçük hatta çok küçük olur. Sığ tuzaklar SCL akımını etkileyecektir. Bu durumda akım yoğunluğu denklem (3.36)'dan θ_0 çarpanı kadar farklı olacaktır ve

$$J = \frac{9}{8}\frac{\mu_e \varepsilon_0 \varepsilon_r \theta_0}{d^3} V^2 \tag{3.40}$$

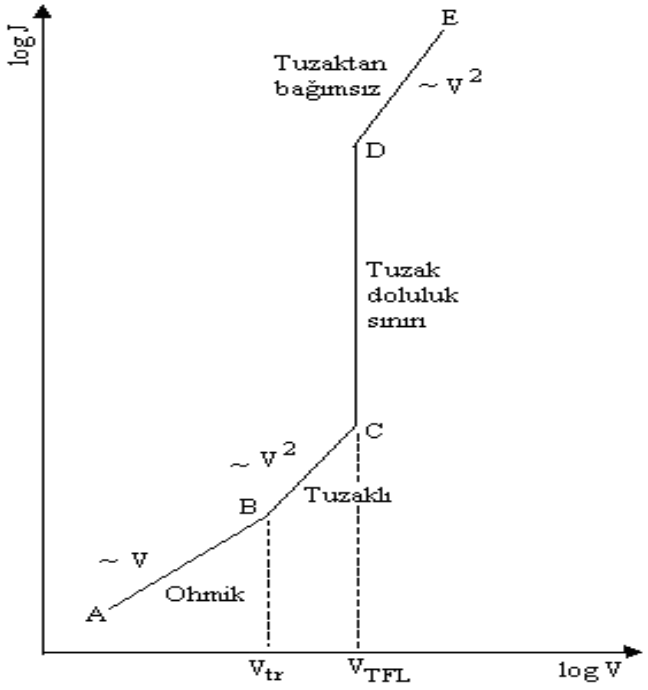
ile verilir. Eğer enjekte edilen serbest taşıyıcı yoğunluğu (n), hacimde oluşturulan serbest taşıyıcı yoğunluğunu aşarsa (n_o), SCL iletimi baskın olacaktır. Sığ tuzakların varlığında trap-free drumu için ohmik iletimden SCL iletimine geçiş V_{rt} voltajında olacaktır. V_{tr} geçiş voltajı,

$$V_{tr} = \frac{8}{9}\frac{en_0 d^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \theta_0} \tag{3.41}$$

bağıntısı ile verilir. V_{tr} ayrıca sıcaklığa da bağlıdır. Bu denklem (3.38) denkleminden $\frac{1}{\theta_o}$ kadar farklıdır ve tuzakların konsantrasyonu yüksek ise, θ_o değeri küçük ve V_{tr} yüksek olacaktır.

Bir yarıiletkenin akım-voltaj karakteristiği $I \propto V^m$' ye göre $m = 1$ olduğu zaman ohmik iletim, $m = 2$ olduğunda ise SCL iletim özelliği gösterir. Sığ tuzaklı SCL iletimi için, enerji bant diyağramı ve akım-voltaj karakteristiği Şekil 3.22'de verilmiştir.

Şekil 3.22'de verilen A-B bölgesinde, düşük voltajlarda serbest taşıyıcılar kristal içine enjekte edilen serbest taşıyıcılardan daha fazladır. Akım ohm kanununa uyar ve akım yoğunluğu (3.28) denklemi ile verilmektedir. Bu bölge omik bölge olarak adlandırılır.



Şekil 3.22. Sığ tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj Karakteristiği(Göde, 2007)

Şekil 3.22'de verilen B-C bölgesinde voltaj arttırdığımızda, enjekte edilen serbest taşıyıcıların sayısı daha fazla olur. A-B bölgesinden B-C bölgesine geçiş voltajı V_{tr} denklem (3.41) ile verilmektedir. Bu bölgede tuzaklar etkili olup serbest taşıyıcılar boş tuzaklar tarafından yakalanmaktadır.

Şekil 3.22'de verilen C-D bölgesinde voltajı daha da arttırdığımızda SCL akımındaki artışla beraber tuzaklar dolmaya başlar. Uygulanan voltaj öyle bir değere ulaşır ki bütün tuzaklar doldurulur. Bu bölgede ölçülen maksimum akım tuzakların tamamının dolmasına karşılık gelen V_{TFL} (trap-filled-limited) voltajıdır. V_{TFL} voltajından itibaren akım yoğunluğunda keskin bir artış gözlenir. akım değerindeki bu artış θ_0^{-1} çarpanı kadar olacaktır.

Şekil 3.22'de verilen D-E bölgesinde ise TFL bölgesindeki bu artıştan sonra akım tuzaklardan bağımsızdır. Fermi enerji seviyesi ise tuzak enerji seviyesine yaklaşır. Tuzakların tamamen dolduğu durumda serbest taşıyıcı yük yoğunluğu eN_t 'ye eşittir. Buna göre, kontaklar arasına uygulanan $\vec{E}$ elektrik alanı x'e bağlı olarak ve $N_t >> n$ durumunda taşıyıcıların *dx* mesafesindeki sayısı,

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{eN_t}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \tag{3.42}$$

ile verilir. Denklem (3.42)'nın integrali alınırsa

$$E(x) = \frac{eN_t x}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \tag{3.43}$$

elde edilir. Buradan SCL bölgesinden TFL'ye geçiş voltajı olan V_{TFL},

$$V_{TFL} = \int_0^d E(x)dx \tag{3.44}$$

ile verilir. E(x) yerine denklem (3.43) değeri konulduktan sonra ise $V_{TFL,}$

$$V_{TFL} = \frac{eN_t d^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0} \tag{3.45}$$

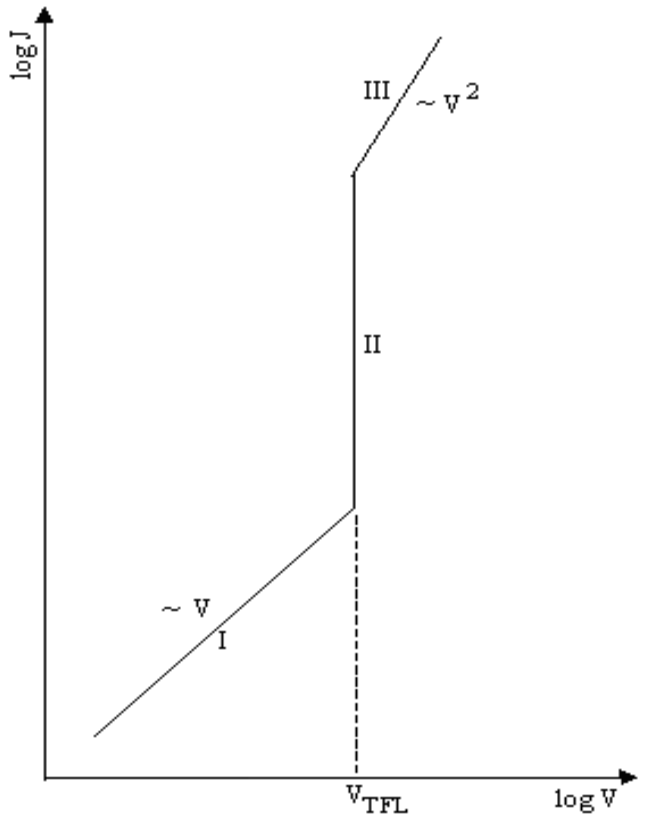
olarak elde edilir. Burada, d kontaklar arası mesafeyi göstermektedir(Göde, 2007).

3.10.3. Derin Tuzaklı Space-Charge-Limited (SCL) İletimi ve Ohmik İletim

Tuzak enerji seviyeleri derin yani, Fermi enerji seviyesinde ya da Fermi enerji seviyesinden daha aşağıda ise akım-voltaj grafiğinde ohmik bölgeden sonra TFL bölgesi gelir (Şekil 3.23). Derin tuzaklı SCL iletimin söz konusu olduğu durumdaki V_{TFL} voltajı, $(N_t - n_0) >> n$ durumunda, sığ tuzaklı SCL iletimindekine benzer şekilde

$$V_{TFL} = \frac{e(N_t - n_0)d^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0} \tag{3.46}$$

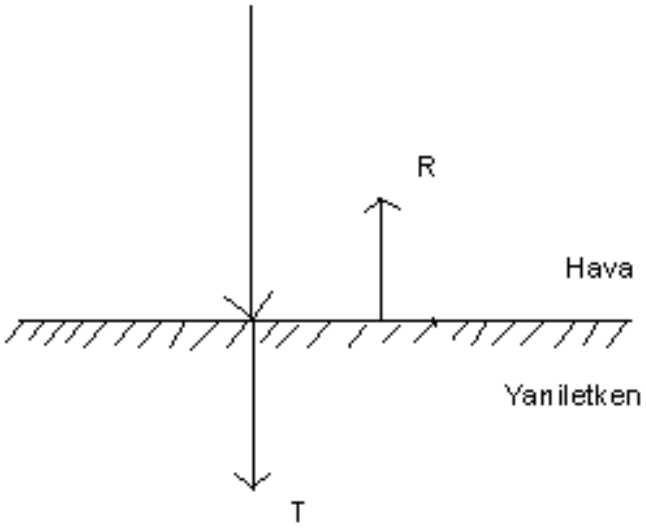
elde edilir(Göde,2007).



Şekil 3.23. Derin tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği(Göde,2007: Murgatroyd , 1970)

3.11. Işığın Yarıiletkenle Etkileşmesi

Şekil 3.24 'daki gibi güneş ışınları yatay duran bir yarıiletken üzerine normal olarak gelsin. Gelen ışınların R kadarı geriye yansır, geri kalanı ise (T) yarıiletken içine girer. Yarıiletken içine giren ışınım, eğer ışınım enerjisi hv>Eg ise, elektron-deşik çiftleri oluşturarak yarıiletken tarafından soğurulur. Eğer hv<Eg ise ışınım enerjisini yarıiletken atomlarına aktararak yarıiletkenin ısınmasına neden olur.



Şekil 3.24. Bir yarıiletken malzemenin üzerine gelen tek renkli bir ışınım(Green,1982)

Bir soğurucu malzemenin kırılma indisi n_c=n-ik olarak verilir. k'ya sönüm katsayısı denilmektedir.

$$R= \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{3.47}$$

ile verilmektedir (Engin, 1995).

3.12. Işığın Soğrulması

3.12.1. Temel Soğurma

Temel soğurma, değerlik bandından iletim bandına bir elektronun, banttan banda veya eksiton geçişlerine karşılık gelir. Temel soğurma spektrumundaki hızlı artışla belli olur ve bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemede kullanılır. Bir fotonun momentumu h/λ (λ ışığın dalga boyu), kristalin momentumu h/ *a* (*a*, örgü sabiti) ile kıyaslandığında çok küçük olduğundan foton soğurma esnasında elektronun momentumu korunmalıdır. Verilen bir *h*ν foton enerjisi için soğurma katsayısı α(*h*ν), elektronun ilk durumdan son duruma geçiş olasılığı P_{if}, ilk

durumdaki elektron yoğunluğu n_i ve son durumdaki elektron yoğunluğu n_f ile orantılıdır ve bu durumlar arasında tüm olası geçişler *hv* eşittir.

$$\alpha(hv) = A \sum P_{if}\, n_i n_f \tag{3.48}$$

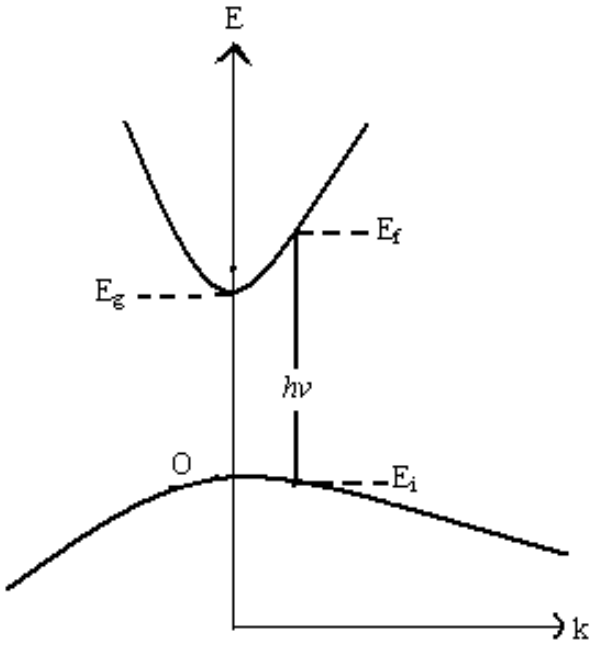
Katkısız yarıiletkenler için doğru olan bir durumda, 0 K de kolaylık olması için tüm alt durumların dolu ve tüm üst durumların boş olduğu kabul edilmiştir (Pankove, 1971).

3.12.2. İzinli Doğrudan Geçişler

İki doğrudan enerji çukuru arasında soğurma geçişleri düşünülürse Şekil 3.25 tüm momentum korunumlu geçişler izinli olmalıdır. E_i deki her başlangıç durumu E_f deki son durumla birleştirilir buda;

$$E_f = hv - |E_i| \tag{3.49}$$

Olarak yazılır.



Şekil 3.25. Parabolik bir bant yapısında doğrudan geçiş(Pankove, 1971)

Parabolik bir bantta

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e{}^*} \qquad \text{ve} \quad E_i = \frac{\hbar^2\ k^2}{2m_h{}^*} \tag{3.50}$$

Olarak alınır. Buradan hareket ederek,

$$hv - E_g = \frac{\hbar^2 \mathrm{k}^2}{2}\left(\frac{1}{m_e{}^*} + \frac{1}{m_h{}^*}\right) \tag{3.51}$$

şeklinde bulunur. Birleştirilmiş durumların yoğunluğu;

$$N(hv)d(hv) = \frac{8\pi k^2\ dk}{(2\pi)^3} = \frac{(2m_r)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\ \hbar^3}\left(hv - E_g\right)^{\frac{1}{2}} d(hv) \tag{3.52}$$

bulabiliriz. Burada m_r indirgenmiş kütle olup;

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_h{}^*} + \frac{1}{m_e{}^*} \tag{3.53}$$

Olarak alınır. Buradan soğurma katsayısı;

$$\alpha(hv) = A^*\left(hv - E_g\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{ve} \quad A^* \approx \frac{q^2\left(2\frac{m_h{}^* m_e{}^*}{m_h{}^* + m_e{}^*}\right)^{\frac{3}{2}}}{nch^2 m_e{}^*} \tag{3.54}$$

Şeklinde ifade edilir burada hv ve E_g eV cinsinden ifade edilir (Pankove, 1971).

3.12.3. Yasaklı Doğrudan Geçişler

Bazı materyallerde kuantum seçim kuralları direk geçiş için k = 0 da izinsiz, k ≠ 0 da izinlidir. Geçiş olasılığı k^2 ile artar. Şekil 3.26 için bunun anlamı geçiş olasılığının ($hv - E_g$) ile orantılı artmasıdır. Doğrudan geçişlerde durum yoğunluğu $(hv - E_g)^{1/2}$ ile orantılı olduğundan soğurma katsayısı;

$$\alpha(hv) = A'\left(hv - E_g\right)^{\frac{3}{2}} \tag{3.55}$$

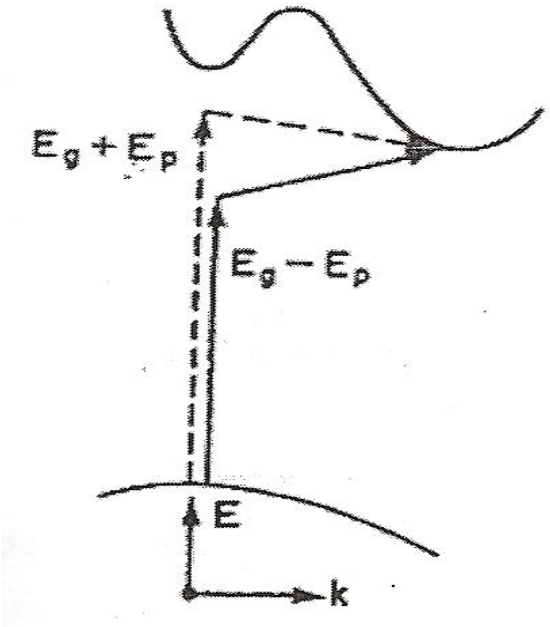
ile verilir. Burada *A*'

$$A' = \frac{4}{3}\frac{q^2\left(2\frac{m_h{}^* m_e{}^*}{m_h{}^* + m_e{}^*}\right)^{\frac{5}{2}}}{nch^2 m_e{}^* m_h{}^* hv} \tag{3.56}$$

şeklinde verilir (Pankove, 1971).

3.12.4. Dolaylı Bantlar Arasında Dolaylı Geçişler

Bir geçiş hem enerji hem de momentumda bir değişme gerektirdiğinde bir ikili yada iki aşamalı işlem gerekir. Çünkü foton momentumunda bir değişme sağlayamaz. Momentum Şekil 3.26 de görüldüğü gibi fonon etkileşmesi yoluyla korunur. Fonon, örgü titreşiminin bir kuantumudur. Fononların ulaşılabilir geniş bir spektrumu olmasına rağmen yalnız birbirleri ile yeterli momentum değişimi yaparlar. Bunlarda genellikle yatay ve akustik fononları transfer yaparlar.



Şekil 3.26. Dolaylı geçişler(Pankove, 1971)

Bu fononların her biri tipik bir E_p enerjisine sahiptir. $E_f - E_i$ geçişini sağlamak için bir fonon ya soğurulur yada yayınlanır. Bu iki işlem;

$$hv_e = E_f - E_i + E_p \tag{3.57}$$

$$hv_a = E_f - E_i - E_p \tag{3.58}$$

bağıntıları ile verilir.

Dolaylı geçişlerde değerlik bandının tüm doldurulmuş durumları iletim bandının tüm durumları ile bağlı olabilir. E_i enerjili başlangıç durumlarının yoğunluğu,

$$N(E_i) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3}(2m_h{}^*)^{\frac{3}{2}}|E_i|^{\frac{1}{2}} \tag{3.59}$$

Şeklinde bulunur. E_r enerjili durum yoğunluğu ise,

$$N(E_f) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3}(2m_e{}^*)^{\frac{3}{2}}(E_{f-}E_g)^{\frac{1}{2}} \tag{3.60}$$

dir. (3.57) ve (3.58) denklemlerini kullanarak;

$$N(E_f) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3}(2m_e{}^*)^{\frac{3}{2}}(hv - E_g \pm E_p + E_i) \tag{3.61}$$

şeklinde yazılabilir. Soğurma katsayısı (3.59) denklemiyle verilen ilk durumların ve (3.60) denklemiyle verilen son durumların yoğunluklarının çarpımından elde edilir; α, fononlarla etkileşme olasılığıyla orantılıdır. Fononların sayısı Bose-Einstein istatistiği ile verilir.

$$N_p = \frac{1}{e\times p\left(\frac{E_p}{kT}\right)-1} \tag{3.62}$$

Böylece soğurma katsayısı;

$$\alpha(hv) = A_f(N_p) \int_0^{-(hv-E_g \pm E_p)} \left|E_i^{\frac{1}{2}}\right| \left(hv - E_g \pm E_p + E_i\right)^{\frac{1}{2}} dE_i \qquad (3.63)$$

şeklinde yazılabilir. Gerekli matematiksel işlemlerden sonra fonon soğurmasıyla geçiş için soğurma katsayısı;

$$\alpha_\alpha(hv) = \frac{A\left(hv-E_g+E_p\right)^2}{e\times p\left(\frac{E_p}{kT}\right)-1} \qquad (3.64)$$

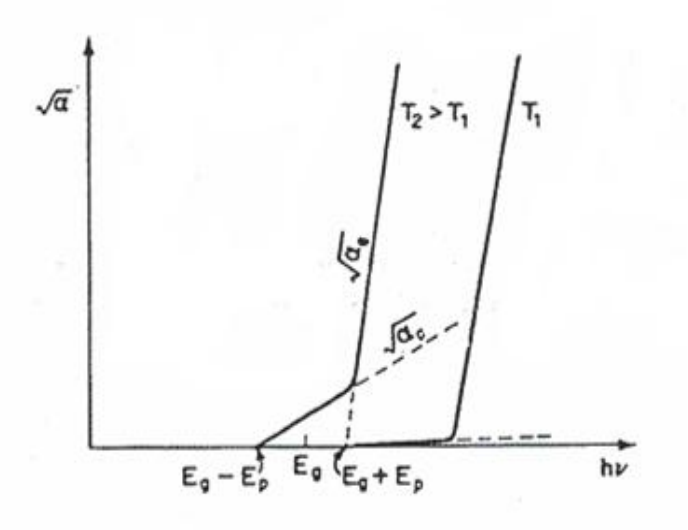
bulunur. $hv > E_g - E_g$ olmak üzere fonon yayınım olasılığı N_p+1 ile orantılıdır. Fonon yayınımlı geçiş için soğurma katsayısı $h\nu > E_g + E_p$ için;

$$\alpha_e(hv) = \frac{A\left(hv-E_g-E_p\right)^2}{1-e\times p\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \qquad (3.65)$$

Hem fonon yayınımı hem de fonon soğurulması, $h\nu > E_g + E_p$ durumunda mümkün olduğundan soğurma katsayısı $h\nu > E_g + E_p$ için;

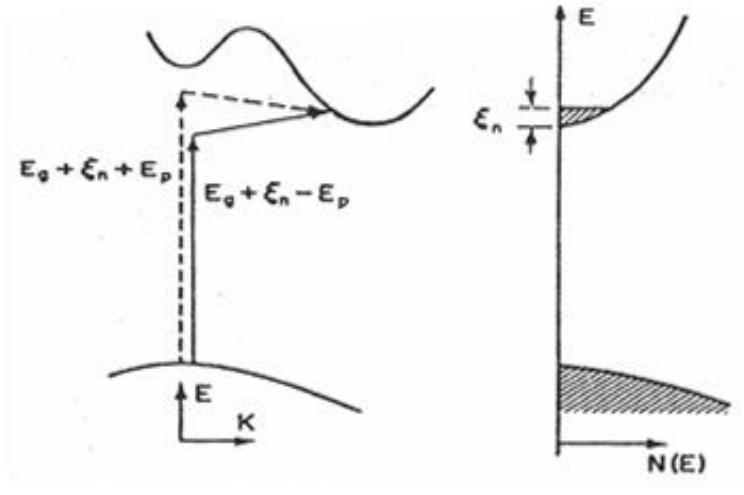
$$\alpha(hv) = \alpha_\alpha(hv) + \alpha_e(hv) \qquad (3.66)$$

şeklinde gösterilir. Düşük sıcaklıklarda fonon yoğunluğu çok küçük olacak bundan dolayı α_a küçük olacaktır. Şekil 3.27 de α_a ve α_e nin sıcaklık bağımlılıkları gösterilmektedir. Geçiş işlemine katılan birkaç değişik fonon tipleri ve bunların değişik olasılıkları vardır.



Şekil 3.27. Soğurmanın sıcaklık bağımlılığı(Pankove, 1971)

Eğer yarıiletken fazla oranda katkılanmış ise bant içindeki Fermi seviyesi (n tipi yarıiletkende) E_n dir. E_n enerjisinin altındaki durumlar dolu olduğundan $E_g + E_n$ altındaki durumlara olan temel geçişler yasaklıdır. Böylece soğurma kenarı E_n kadarlık bir değerle daha yüksek enerjilere kayar (Şekil 3.28).



Şekil 3.28. İki fonon yardımlı geçişler(Pankove, 1971)

Fazla katkılı dolaylı ant aralığına sahip yarıiletkenlerde momentumu elektron-elektro saçılması gibi saçılma işlemleriyle korumak mümkündür. Bu durumlarda

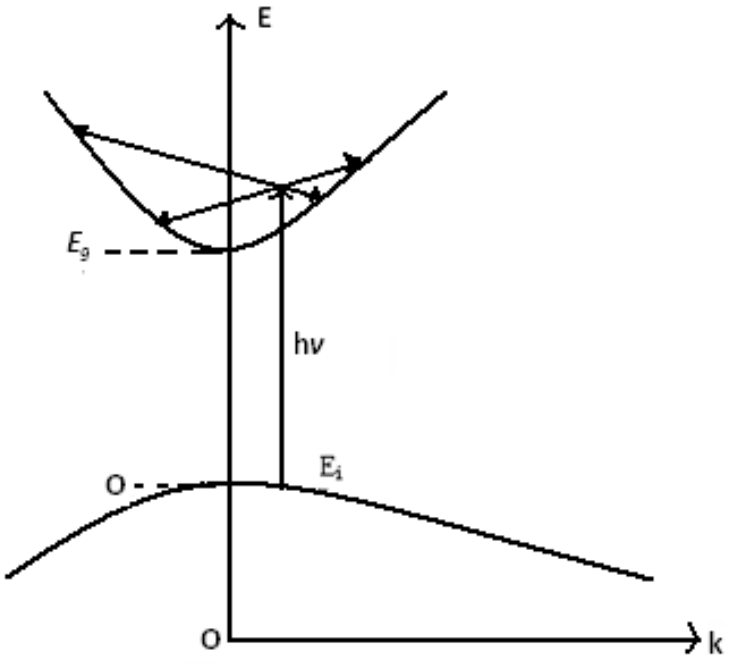
saçılma olasılığı saçıcıların sayısı N, ie orantılıdır ve fonon yardımına ihtiyaç duyulmaz. Böylece soğurma katsayısı;

$$\alpha(hv) = AN\left(hv - E_g - E_n\right)^2 \tag{3.67}$$

şekline gelir.

3.12.5. Direk Bantlar Arasındaki Dolaylı Geçişler

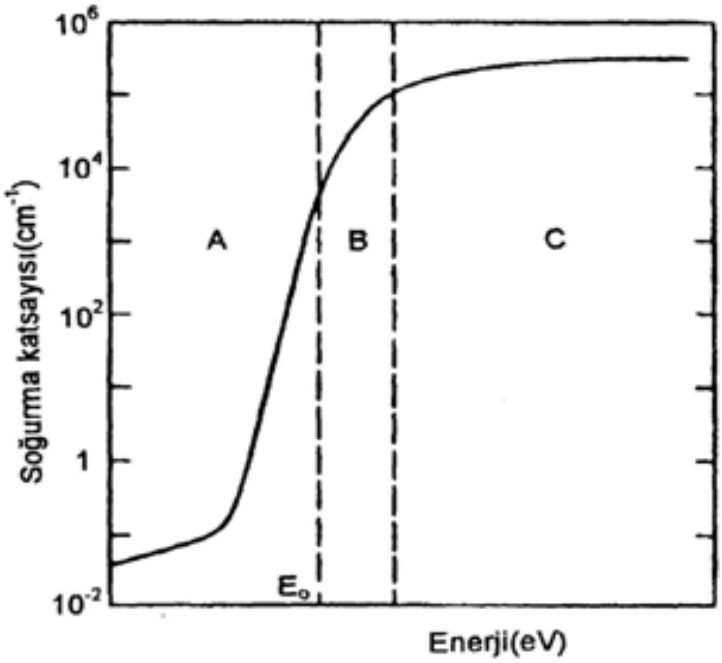
Direk bantlar arasındaki geçişler, dolaylı bantlar arasındaki geçişlere oldukça benzerdir (Şekil 3.29). Momentum fonon yayınımı, soğurumu veya kusuru yada taşıyıcı saçılmaları gibi ikincil işlemlerle korunur. Burada değerlik bandının herhangi dolu ilk durumu iletim bandının boş durumuyla bağlanmıştır. Bu durumda soğurma katsayısı 3.64 den 3.66 a kadar olan denklemlerle fonon içeriyorsa ve eğer fononlar momentum korunumunda kullanılmıyorsa 3.67 denklemiyle hesaplanır. Bu tür dolaylı geçişler iki adımlı işlemlerle olur ve bunların olasılığı direk geçişlerin olasılığından azdır. Gerçek soğurma katsayısı her iki katkının toplamı olmalıdır.



Şekil 3.29. İletim bandına doğrudan geçişler(Pankove, 1971)

3.13. Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerjiye göre değişimi şekil 3.30 de gösterilmektedir. Burada işaretlenen A bölgesi enerji aralığındaki yapı kusurlarının oluşturduğu elektron enerji durumlarına bağlı soğurma olup α <1 cm^{-1} dir. B bölgesi Urbach kuyruğu (urbach tail) denilen valans ve iletim bandı elektron enerji durumlarının uzantılarının oluşturduğu ($1<\alpha<10cm^{-1}$) bölgedir. Bu bölgeler arasındaki sınırlar kesin değil, birbirine girmiş haldedir. Yarıiletkenin yasak enerji aralığı B bölgesine düşer. Ölçülen soğurma katsayısından Eg (optik yasak enerji aralığı) aşağıdaki yöntem ve yaklaşımlar kullanılarak hesaplanabilir.



Şekil 3.30. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi(Mott, 1979)

1. Türetmenin yapıldığı foton enerjileri aralığında elektron geçiş matrisleri sabittir.

2. *k* (dalga vektörü) konumunu yada geçiş kuralı burada geçerli değildir. Amorf yarıiletkenlerde k'daki belirsizliğin değeri, *k*'ya yaklaşır. Bu yaklaşımlarla *W* frekansındaki iletkenlik;

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \omega} \int N_i(E) N_f(E + \hbar\omega) |D|^2 \quad (3.68)$$

şeklinde yazılabilir. Burada N_i (E), başlangıç elektron enerji durumları sayısı N_f (E), Ni (E) 'ye hw kadar enerji uzaklığındaki elektron enerji durumlarının sayısı; D, geçiş matrisi; Ω, örneğin hacmi; h blanch sabiti; m, elektronun kütlesidir. Buna karşılık gelen soğurma katsayısı;

$$\alpha = \frac{4n}{n_0} \sigma(w) \quad (3.69)$$

dir. n_o kırılma indisini, c ışık hızını göstermektedir. D matrisi banddan banda geçişin matrisi olduğundan

$$D = n.(\frac{a}{n})^2 \quad (3.70)$$

dir. Burada a ortalama bağ uzaklığıdır (atomlar arası uzaklık). Bu tanımlarla (3.69) eşitliğinden soğurma katsayısı

$$\sigma(\omega) = \frac{8\pi^4 e^2 \hbar a}{n_o c m} \int \frac{N_i(E) N_f(E+\hbar\omega)}{\hbar\omega} dE \quad (3.71)$$

şeklinde yazılabilir. İntegrasyon birbirinden hw enerjisi kadar farklı enerjideki iletim ve valans (değerlik) bandı elektron enerji durumlarını kapsayacak sınırlarda alınmaktadır. N_i(E) ile gösterilen başlangıç elektron enerji durumları değerlik bandının üst kısmındakiler; N_f(E)'nin ise iletkenlik bandının alt kısmındakiler olduğu hatırlanır, bunların c bir sabiti ve E_A ve E_B örneği özgü iki enerji değeri olmak üzere

$$Ni(E)=Nv(E)=c_1(E_B-E)^p \quad (3.72)$$
$$Nf(E)=Nc(E)=c_2(E-E_A)^s$$

şeklinde yazılabildiği varsayılırsa ve $y=\frac{\vec{E}_A-\hbar w-\vec{E}}{\vec{E}_A-\hbar w-\vec{E}_B}$ değişken değişmesi ile yukarıdaki eşitlik (3.71) integrali;

$$\alpha(w)=sabit\left[\int_0^1(1-y)^p y^s dy\frac{(\hbar w-E_0)^{f+s+1}}{\hbar w}\right] \tag{3.73}$$

şeklini alır. Burada $E_0=E_A-E_B$ 'dir. Parantez içindeki integral, Γ gama fonksiyonunu göstermek üzere;

$$\Gamma=\Gamma(s+1)\Gamma(p+1)/\Gamma(s+p+2) \tag{3.74}$$

dir. Değerlik bandının üst kesimi ile iletim bandının alt kesimindeki elektron enerji durumları parabolik ise (s=p=1/2) soğurma katsayısı integrali;

$$\alpha(w)=\frac{sabit(\hbar w-\vec{E}_0)^2}{\hbar w} \tag{3.75}$$

halini alır. Amorf malzemelerin çoğu, ekponansiyel soğurma kuyrukları dışında olan bölgede bu kurala uyar. Buradan soğurma katsayısının enerji ile çarpımının karekökü, enerjiye göre çizildiğinde kesim noktası E_0 enerjisini verir. Bu ise optik yasak enerji aralığıdır (Gümüş, 1998).

3.14. Soğurma Katsayısının Hesaplanması

Beer-Lambert Yasası:

Tek renkli ışık demetinin soğurucu özelliğe sahip örnek üzerine düşürüldüğünü düşünelim ve gelen ışığın bir kısmının ilk yüzeyden ve diğer bir kısmında ışığın örnekten ayrıldığı yüzeyden yansıdığı gerçeğini ihmal edelim . Böylece gelen ışığın şiddeti I_0 ve ortamdan geçen ışığın şiddeti I_T olmak üzere iki değere sahip oluruz. Örneğin çok ince olduğunu düşünürsek ışık Δx'e bağlıdır.

$$-\Delta I=I_T-I_0=I0\,\alpha\,\Delta x \tag{3.76}$$

da geçerli olur. Burada α soğurma katsayısıdır. soğurucu ortamın ve ışığın dalga boyunun karakteristiğini gösterir. Işığın şimdi iki yada daha fazla ince Δx kalınlığındaki tabanlardan geçtiğini düşünelim. Soğurma katsayısı, verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışın şiddetinden bağımsız olacaktır. Böylece Δx, kalınlığındaki plakanın arkasına yerleştirilen ikinci plaka ile ilk plakadan geçen ışığın şiddeti biraz daha azalacaktır. Fakat buraya gelen ışık şiddeti birinciye gelenden az olduğundan daha az kayıp olacaktır. Mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır. Bu N tabaka olsa

$$\Delta I=-I_0\,\alpha\,\Delta x \tag{3.77}$$

$$\alpha=-(\Delta I/I_0\,\Delta x) \tag{3.78}$$

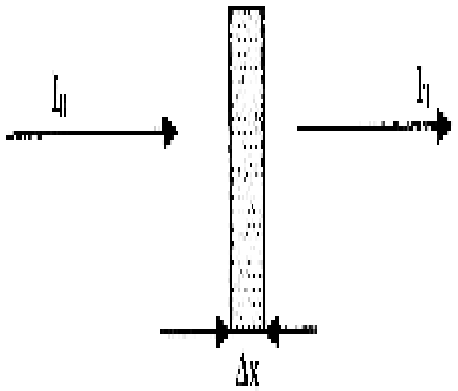
elde edilecektir. Burada α soğurucu materyalin her birim kalınlıktan kaynaklanan azalma oranını veya soğuruculuğunu göstermektedir. Katmanları dx gibi çok küçük kalınlıklara indirgersek, ışık her katmanı geçerken soğrulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan $(dI/I_0)=-\alpha$ .dx şekline gelecektir.

Toplam x kalınlıktan geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade, x = 0 'da I_0 ve x = x de I_T olmak üzere inteğre edilirse;

$$\int_{I_0}^{I_T}\frac{dI}{I}=-\alpha\int_0^x dx \tag{3.79}$$

$$\text{In}\left(\frac{I_T}{I_0}\right)=-\alpha\,x \tag{3.80}$$

$$I_T=I_o.e^{-\alpha x} \tag{3.81}$$



Şekil 3.31. İnce bir tabakadaki soğurma(Meyer, 1972)

Elde edilen bu üstel soğurma yasasıdır ve lambert tarafından geliştirilmiştir.
Buradan gördüğümüz gibi soğurma için Beer Lambert yasası;

$$\alpha = \frac{1}{I(\lambda)} . \frac{dI(\lambda)}{dx} \tag{3.82}$$

Şeklinde yazılabilir. Burada I(λ) ışık şiddetini, x ortam içindeki gidilen yolu ve α soğurma katsayısını göstermektedir.

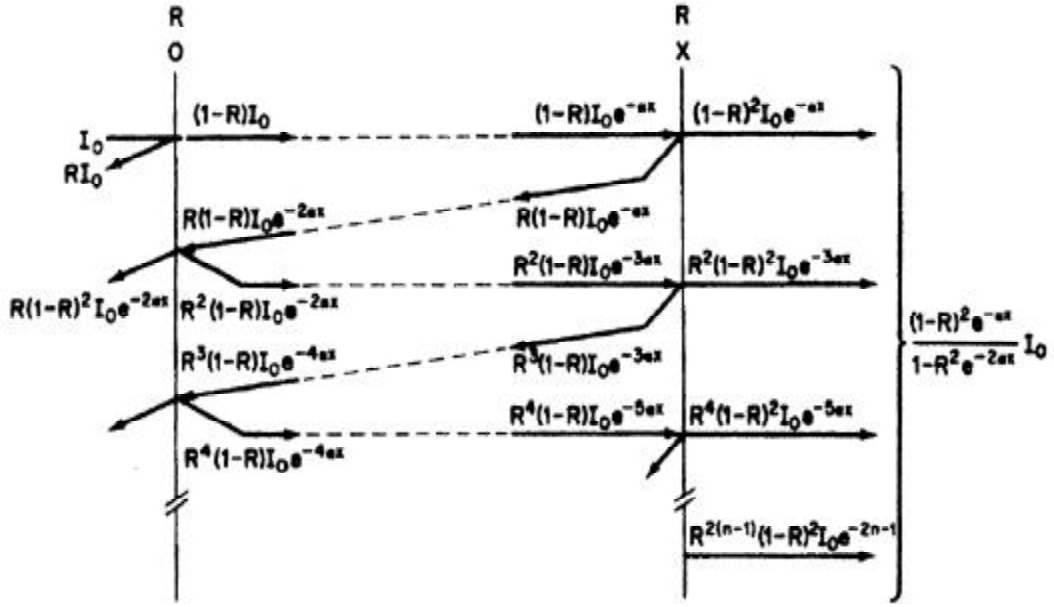
Yansıma R;

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \tag{3.83}$$

Şeklinde verilir. n ve k kırılma indisinin gerçek ve sanal kısımlarıdır. Görünür bölgede k ve n çok küçük olduğundan

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \tag{3.84}$$

Şekline gelir. Toplam geçirgenliği bulmak için şekilde gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz.



Şekil 3.32. İnce bir filmde çok yansımalı ışık geçirimi(Pankove,1971)

Girişim ihmal edildiği zaman d kalınlığındaki bir ince filme Io şiddetinde tek renkli ışık düşürülürse film içine giren ışık miktarı I;

$$I=(1-R).I_o \tag{3.85}$$

Şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise ;

$$I=I_o.(1-R).e^{-ad} \tag{3.86}$$

dir. Bu şekilde iç yansımalar devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir;

$$I=R^{2n}(1-R)^2I_o.e^{-(2n+1).ad} \tag{3.87}$$

Terimi kadar artığı görülür. Bu artış göz önüne alınırsa filmin toplam ışık geçirgenliğini;

$$I=(1-R)^2 I_o e^{-ad}\left(\sum R^{2n} e^{-2nad}\right) \tag{3.88}$$

Terimi kadar arttığı görülür. Bu artış göz önüne alınırsa filmin toplam ışık geçirgenliğinin;

$$I=(1-R)^2 I_o e^{-ad}\left(\sum R^{2n} e^{-2nad}\right) \tag{3.89}$$

Olduğu görülür. Toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı şeklinde tanımlanır.

$$T=\frac{I}{I_o} \tag{3.90}$$

Ve bu iç yansımalar şeklinde gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik;

$$T=\frac{(1-R)^2 I_o e^{-ad}}{1-R^2 e^{-2ad}} \tag{3.91}$$

Optik yoğunluk ;

$$\text{Optik yoğunluk=O.Y=Log}_{10}\left(\frac{I}{I_o}\right) \tag{3.92}$$

Şeklinde tanımlanır. Bunu geçirgenlik cinsinden yazarsak;

$$T=10^{-(O.Y)} \tag{3.93}$$

Elde edilir. Ve (3.92) denklemini kullanırsak;

$$IR^2e^{-2ad}+(1-R)^2e^{-ad}-T=0 \tag{3.94}$$

şeklinde bir denklem elde edilir. Burada $y=e^{-ad}$ ve $e^{-2ad}=y^2$ yaklaşımını kullanarak;

$$TR^2y^2+(1-R)^2y-T=0 \tag{3.95}$$

$$Y=\frac{-(1-R)^2+\sqrt{(1-R)^4+4R^2T^2}}{2TR^2} \tag{3.96}$$

$$\alpha=-\frac{1}{d}In\left[-\frac{(1-R)^2+\sqrt{(1-R)^2+4R^2T^2}}{2TR^2}\right] \tag{3.97}$$

elde edilir. Böylece optik yoğunluk yardımıyla geçirgenlik belirlenebilir. Ve yukarıda son bulduğumuz denklem sayesinde soğurma katsayısı hesaplanıp optik karakterizasyon da kullanılabilir(Esen,1986).

3.15. Film Kalınlığının Belirlenmesi

Bir boyutta +x yönünde ilerleyen bir elektromanyetik dalga;

$$\vec{E}=\vec{E}_0e\times p\left[i2\pi v\left(t-\frac{x}{v}\right)\right] \tag{3.98}$$

ile verilir. Burada Eı ve Eo elektrik alanı, V_1 elektromanyetik dalganın ortam içindeki hızını, f frekansını, t ise zamanı göstermektedir. Elektromanyetik dalga n kırılma indisli, x kalınlıklı bir film içine girildiğinde film çıkışındaki düzlem dünyanın faz değişimi;

$$\theta=\frac{n}{c}2\pi vx=2\pi\frac{n}{\lambda}x \tag{3.99}$$

olur. İçten yansıyan bir ışının ilk dalga ile faz farkı 3θ, 5θ vb. gibi değerler alır. m bir tam sayı olmak üzere yapıcı ve yıkıcı girişim gözlenir.

$$x = \frac{(2m+1)}{2n}\lambda \tag{3.100}$$

$$x = \frac{(2m+1)}{4n}\lambda \tag{3.101}$$

Böylece ince bir filmden çıkan elektromanyetik dalganın şiddeti cosθ gibi bir faz farkıyla modüle edilmiş olur(Pankove,1975).

İki ardışık tepe değerinin gözlendiği λ_1 ve λ_2 dalga boylarının farkı alınırsa eşitlik (3.100)

$$n = \frac{\Delta\lambda}{x} \tag{3.102}$$

bulunur. Eşitlikten kırılma indisi bilindiğinde, film kalınlığı ya da diğer yönüyle kırılma indisi hesaplanabilir. Eğer farklı dalga boylarına ait kırılma indisleri olursa denklem şu şeklinde yazılabilir(Gümüş, 1998)

$$X=\left\{2\left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1}-\frac{n(\lambda_2}{\lambda_2}\right]\right\}^{-1} \tag{3.103}$$

3.16. Kimyasal Depolama Yöntemi

Kimyasal depolama yöntemi, uygun alttabanlar üzerinde filmi oluşturacak çözelti iyonlarının alt taban üzerinde yavaş bir şekilde oluşmasına dayanan bir yöntemdir. Bu teknik CVD, MBE ve püskürtme yöntemi gibi sentetik düzensiz yarıiletkenleri tanımlamada daha fazla avantajlar sağladı. Sıcaklık ve çözeltinin pH gibi faktörler film kalınlığı üzerinde etkilidir. CBD yöntemi ile geniş bir bölgede

ucuz bir maliyetle film elde edilebilir. Aynı zamanda çözeltideki madde miktarının çözünürlük çarpanlarının belirlenmesi ile üretilen filmlerin yapısı ayarlanabilir. CBD yönteminin ilk yapılışı 1884 yılında J.E.Reynolt tarafından PbS'nin depolanması ile oldu. Uzun zaman içerisinde ($CuInS_2$ ve $CuInSe_2$) Kimyasal Depolama Yöntemi ile oluşturuldu.

Sülfat yokluğunda kimyasal depolama yöntemleri bir alkali metalin kalgonit kaynağı, metal iyonları ve eklenen temel alkali metalleri kapsar. Metal iyonları pH az veya çokluğunda depolamada önemli bir unsur olarak kullanılır. Bu şartlar altında alkalin çözelti içerisindeki yavaş bir şekilde serbest bir şekilde serbest kalan S_2 iyonları düşük konsantrasyonlarda tamponlandılar. CBD yöntemi ile yararlı metaller ve bunların birleşimi olan filmler üretildi. Alttabanlar üzerindeki filmler alttabanların yüzeyleri ile çözelti içerisinde bulunan madde miktarının fazlalığı tarafından belirlenir.

3.17. Cam Alttabanların Hazırlanması

Alttaban hazırlanması üzerindeki ilk detaylı çalışma Capers ve White tarafından yapıldı. Daha sonra Dinno çalışmalarında bu konuya daha fazla açıklık getirdi. Bu araştırmacılar cam alttabanlara iyonik deterjan içerisinde ultrasonik olarak temizlenmiş saf su ve alkolden geçirip daha sonra kurutmuşlardır (Gümüş,1998). İnce film çalışmalarında cam alt tabanların temiz olması çok önemlidir. Çalışmamızda 76mmx26mm boyutlarında cam alt tabanlar kullanıldı. Bu filmlerin temizlenmesi için öncelikli olarak camlar sıcak deterjanlı suda yıkandı, ardından saf sudan geçirilerek çok seyreltilmiş yıkama asitten geçirildikten sonra alkol içerisinde bekletildi, tekrar saf sudan geçirilerek kurutuldu.

3.18. Kimyasal Depolama Yöntemi Kullanılarak MnS İnce Filmlerinin Elde Edilmesi

MnS ince filmleri, Mangan asetat [$Mn(CH_3COO)_2$], trietonolamin [$N(CH_2CH_2OH)_3$], tiyoasetomit (CH_3CSNH_2), amonyak (amonyumklorür) (NH_3/NH_4Cl) (PH=10,7) tampon çözeltisi ve trisodyumsitrat ($C_6H_5Na_3O_7$) karışımından oluşan çözeltiden elde edilmiştir. Amonyak ve Amonyumklorür'den oluşan tampon çözeltinin pH değeri 10,5 dir; fakat toplam çözeltinin pH değeri ise 9.6 olarak belirlenmiştir. MnS ince filmi oluşturmak için 20 ml lik çözelti aşağıdaki bileşenlerden hazırlanmıştır.

a) 2,5 ml 1M ($Mn(CH_3COO)_2$)
b) 0,5 ml 3,75 M ($N(CH_2CH_2OH)_3$)
c) 2,5 ml NH_3/NH_4CL (PH=10,7) tampon çözelti
d)2,5 ml 1M) (CH_3CSNH_2)
e) 12ml Saf su

Trisodyum sidrat karıştırılarak yapılan 20 ml lik çözelti bileşenleri ise,

a) 2,5 ml 1M ($Mn(CH_3COO)_2$)
b) 0,5 ml 3,75M ($N(CH_2CH_2OH)_3$)
c) 2,5 ml NH_3/NH_4CL (PH=10,7) tampon çözelti
d) 0,05 ml 0,66M ($C_6H_5Na_3O_7$)
e) 2,5 ml 1M (CH_3CSNH_2)
f) 12 ml Saf su

Hazırlanan çözelti beherlere konulduktan sonra homojen ve açık bal rengi kıvamına gelinceye kadar karıştırıldıktan sonra 20 ml'lik beherler içine boşaltıldı. Belirli aşamalardan geçirilen temizlenmiş 76mm x26mm boyutlarındaki cam alttabanlar bu beherler içine dik olacak şekilde daldırılmıştır. Filmlerin elde edilme sıcaklığı 27, 40, 50, 60, 70 ve 80 ^oC de alınmıştır. Film oluşturulma süresi 27 ^oC de bir kez daldırma için 24 saat tutulmuştur. Daldırma işlemine film büyütme koşulları

aynı olacak şekilde üç defa devam edildi. 40, 50, 60, 70 ve 80 ^{o}C de 3, 4 ve 5 saat tutularak 3 daldırma gerçekleştirilerek çeşitli sıcaklıklarda yeterli kalınlıkta MnS ince filmi elden edildi. Sıcaklık arttıkça çözeltinin daha çabuk çöktüğü renk değiştirdiği gözlenmiştir. Oluşan MnS filmlerinin optik özelliklerinin ölçülebilmesi için cam alt tabanların iki yüzü üzerinde oluşan filmlerin bir tarafı seyreltik HCl ile temizlendi ve kurutuldu.

Cam alttabanlar üzerinde oluşan filmlerin oluşması için kimyasal olaylar şöyle olmaktadır. Mangan asetat [$Mn(CH_3COO)_2$], trietanolamin [$N(CH_2CH_2OH)_3$] ile kompleks oluşturularak ortama düzenli olarak Mn^{+2} iyonları verir. NH_3 ise sulu ortamda hidroksit iyonunu oluşturarak tiyoasetomitten (CH_3CSNH_2) S^{-2} iyonunu açığa çıkarmaktadır. Açığa çıkan S^{-2} iyonu Mangan kompleksinden çıkan M^{+2} iyonu ile Mangan sülfürü(MnS) oluşturmaktadır. Kimyasal tepkimeleri şöyle gösterebiliriz.

a-) $Mn(CH_3COOO)_3 + TEA \rightarrow (Mn(TEA))^{+2} + 3CH_3COO^{-}$

b) $CH_3CSNH_2 + 3OH^{-} \rightarrow C_2H_3COO^{-} + NH_3 + S^{-} + H_2O$

c) $Mn(TEA)^{+2} + CH_3CSNH_2 + 2OH^{-} \rightarrow MnS + TEA + CH_3CONH_2 + H_2O$

bağıntısı ortamdaki toplam reaksiyonu verir.

3.18.1.Tampon Çözeltinin Hazırlanması

Az miktarda asit veya baz ilavesiyle pH'sı değişmeyen çözeltilere tampon çözeltiler denir. Bu çözeltilerin başka bir özelliği de seyreltilmekle pH'nın değişmemesidir. Tampon çözeltiler analitik kimya yüzünden çok önemlidirler. Çünkü böyle çözeltiler içinde, karbonat, kromat hidroksil ve sülfür iyonları istenen derişimlerde tutulabilirler.

Çalışmamızda, PH=10,7 olan NH_3 /NH_4Cl tampon çözeltisi oluşturmak için 7gr NH_4Cl +57ml derişik NH_3 'ten oluşan çözelti saf su ile 100 ml ye tamamlanarak elde edilmiştir (Gümüş,1998).

3.19. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Elektroskopik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. ilk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ısınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü (resolution), gerek odak derinliği (depth of focus) gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Örneğin 1000X büyütmede optik mikroskobun odak derinliği yalnızca 0.1µm iken taramalı elektron mikroskobunun odak derinliği 30 µm. dir.

Günümüzde modern taramalı elektron mikroskoplarının ayırım gücü 0,05 nm'ye kadar inmiştir. Büyütme miktarı ise 5X - 300 000X arasında değişmektedir. analiz ünitesinden oluşan bir sistem bulunmaktadır (Şekil.3.33).

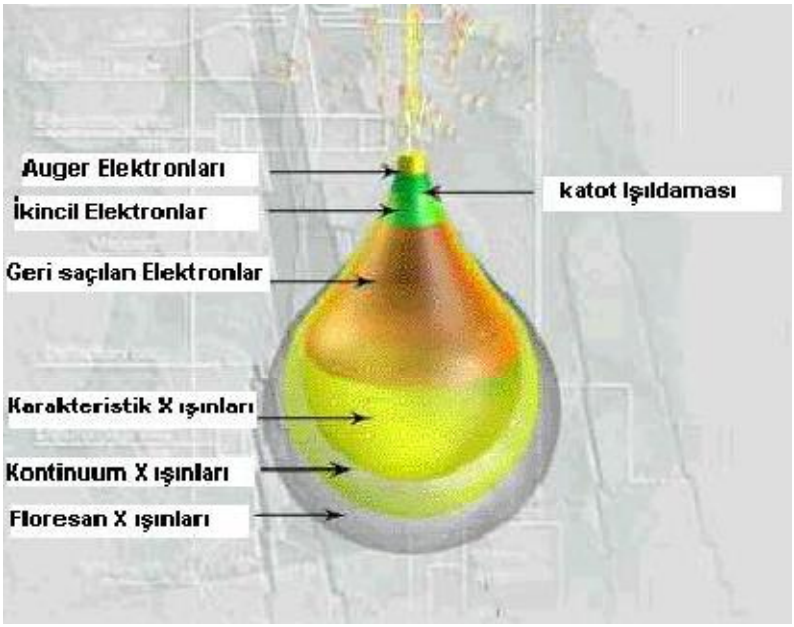


Şekil 3.33. Aselsan MGEO Ürün Kalitesi Direktörlüğünde, 300 000X büyütme gücüne sahip JEOL 6400 model Taramalı Elektron Mikroskobu ve Tracor Series II model EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy)

3.19.2. Demet Numune Etkileşimi ve Sonuçları

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları şekil 3.34' de şematik olarak gösterilmektedir. Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auğer Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar

numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. ikincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.



Şekil 3.34. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görüntüsü.

3.19.3. Numunelerin Hazırlanası

Mikroskopta bir seferde 10 mm yüksekliğinde 9 mm çapında 4 adet numune incelenebilmektedir. Mikroskopta yapılacak incelemelerde numuneler genellikle inorganik ve organik olarak iki grupta toplanabilir. Ayrıca inorganik numuneler de metal ve metal-olmayanlar şeklinde iki gruba ayrılabilir. Metal numuneler iletken oldukları için yüzeyleri kaplama yapılmadan incelenebilir. Ancak metal olmayan yalıtkan numunelerin yüzeyleri en fazla 20 nm mertebesinde iletkenliği sağlayan altın veya karbon ile kaplanması gerekmektedir. Karbon kaplama genellikle X-ışınları ile yapılacak analizlerde uygulanır. Yüksek çözünürlüğe ve kontrasta sahip numune görüntüsü elde etmek için, incelenecek numuneler metal olsa bile yüzeylerine altın kaplama işlemi uygulanmaktadır. Organik numunelerin incelenebilmesi için numunelerin yüksek vakuma dayanıklı olması gerekmektedir.

Özellikle böcek türleri, polenler, selüloz türü organik numuneler kurutulduktan ve altın kaplandıktan sonra düşük voltaj altında incelenebilir. Ancak hücre incelemesi yapılamamaktadır. SEM' de incelenecek numunenin maksimum boyutları Eni: max. 7.5 cm Boyu: max. 7.5 cm Yüksekliği: max. 2 cm, olmalıdır (htt://host.niğde.edu.tr/yayınlar/elektron%20taramalı%20m%c4%bokroskop%20-sem.pdf)

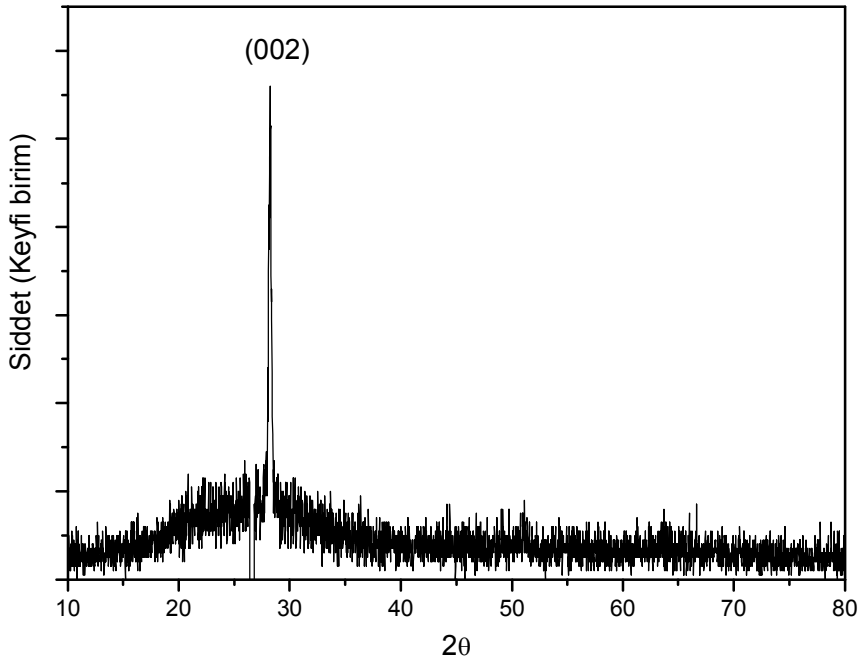
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. MnS İnce Filmlerinin X-Işını Çalışmaları

MnS ince filmleri Kimyasal Depolama Yöntemi kullanılarak, farklı sıcaklıklarda (27-40-50-70-80 ^{o}C) cam alttabanlar üzerinde elde edildi. Analizi yapılacak MnS filmlerin kalınlıkları yaklaşık olarak 0.6 μm alındı. Filmlerin X-ışını analizleri İnönü Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan Rigaku RadB difraktometre sistemi (CuKα_1, 1.5405 Å, 30 kV, 15 mA, tarama hızı 6 derece/dakika) ile otomatik veri hafızası kullanılarak yapıldı. X-ışını çalışmalarında dikey eksen kırınım ışık şiddetini, yatay eksen θ Bragg kırılma açısı olmak üzere 2θ'yı göstermektedir. Bulunan piklerin 2θ açı değerlerinin yarısı alınıp aşağıdaki Bragg eşitliğinde yerine konularak,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{4.1}$$

bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d-aralıkları bulundu. MnS 27 ^{o}C de elde edilen ince filmi için kırınım deseni şekil 4.1 de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi 2θ=28.24^{o} de keskin bir pik görülmektedir. Bu açı değeri Bragg eşitliğinde kullanılarak bu pikten sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d-aralığı 3,1573 Å olarak hesaplandı. Bulunan 2θ ve d değerleri çizelge 4.1 de verilen MnS' nin PDF#40–1289 standart kartındaki değerleri ile uyumlu olduğu görüldü. 27 ^{o}C deki MnS filminin c yönünde (002) düzlemi boyunca düzenli bir şekilde ve kristal yapıda büyüdüğü görüldü.



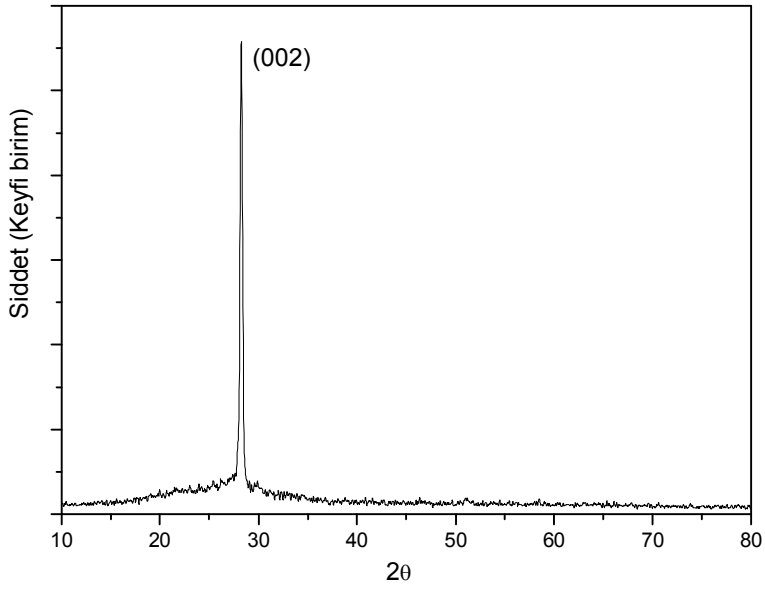
Şekil 4.1. 27 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin kırınım deseni

Çizelge 4.1. MnS' nin PDF=40–1289 standart kartı

d(Å)	I(f)	(hkl)	2θ	d(Å)	I(f)	(hkl)	2θ
3.4490	98	(100)	25.810	1.3450	13	(203)	69.877
3.2250	100	(002)	27.637	1.3030	8	(210)	72.479
3.0410	75	(101)	29.346	1.2770	8	(211)	74.198
2.3540	24	(102)	38.200	1.2075	18	(212)	79.273
1.9890	98	(110)	45.569	1.1487	7	(300)	84.222
1.8230	60	(103)	49.989	1.1140	12	(213)	87.491
1.7230	9	(200)	53.110	1.0820	7	(302)	90.780
1.6930	61	(112)	54.127	1.0324	4	(205)	96.508
1.6650	9	(201)	55.114	0.9948	1	(220)	101.484
1.5200	2	(202)	60.897				

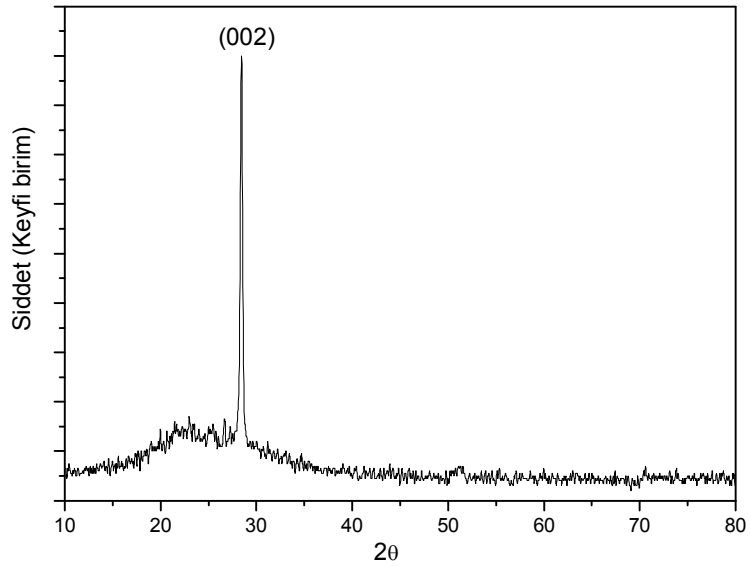
MnS ince filmi 40 ^{o}C sıcaklıkta beş saat süreyle üç ardışık daldırma yapılarak elde edildi. Filmin kırınım deseni şekil 4.2 de verilmektedir. 27 ^{o}C oda sıcaklığındaki

filme benzer biçimde şekilden de görüldüğü gibi $2\theta=28.26^{o}$ noktasında keskin bir pik gözlenmiştir. Bu pikten sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d-aralığı 3,1551 Å olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar Çizelge 4.1 deki değerler ile karşılaştırıldığında MnS filminin c yönünde (002) düzlemi boyunca hegzagonal yapıda büyüdüğü görülmüştür.



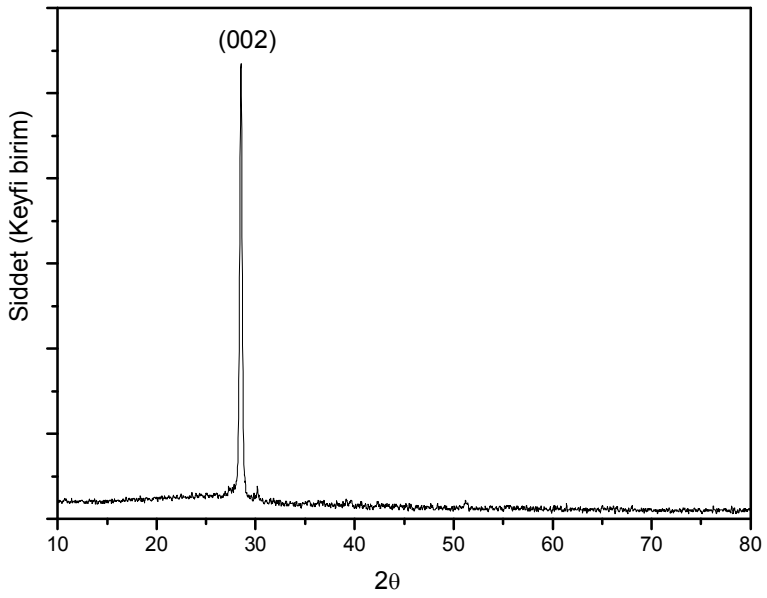
Şekil 4.2. 40 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin kırınım deseni

50 ^{o}C de 3 saat süreyle ardışık 2 daldırmada elde edilen MnS ince filmin kırınım deseni şekil 4.3 de verilmektedir. Diğer sıcaklık değerlerinde olduğu gibi $2\theta= 28.44^{o}$ noktasında bir pik gözlenmiştir. Bu pikten sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d-aralığı 3.1356 Å olarak hesaplanmıştır. 27 ^{o}C ve 40 ^{o}C de olduğu gibi 50 ^{o}C de de üretilen MnS filmi c yönünde (002) düzlemi boyunca hegzagonal yapıda büyümüştür.



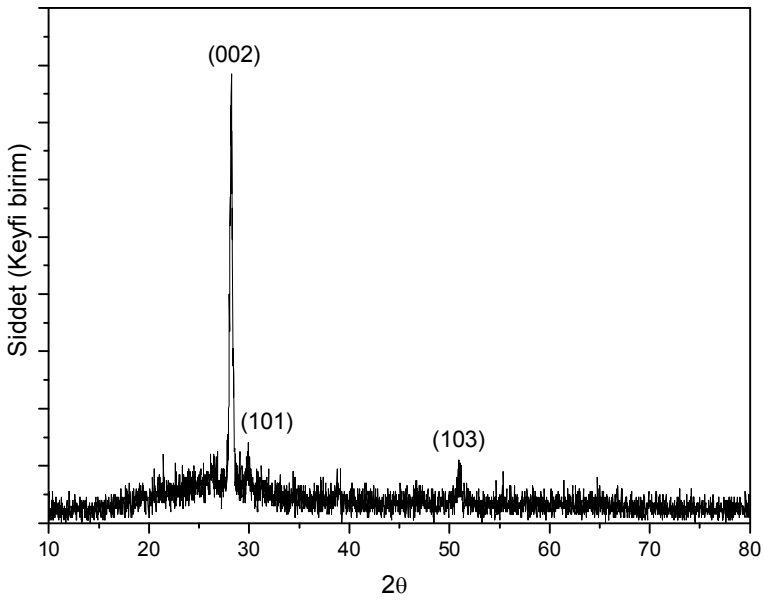
Şekil 4.3. 50 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin kırınım deseni

70 ^{o}C de 3 saat süreyle ardışık 2 daldırmada elde edilen MnS ince filmin kırınım deseni şekil 4.4 de verilmektedir. Bu sıcaklık değerinde elde edilen filmlerin de düzenli bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. Kırınım deseninden gözlenen pikin değeri $2\theta=28.23^{o}$ olarak bulunmuş ve bu pikten sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d-aralığı 3.1584 Å olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. 70 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin kırınım desen

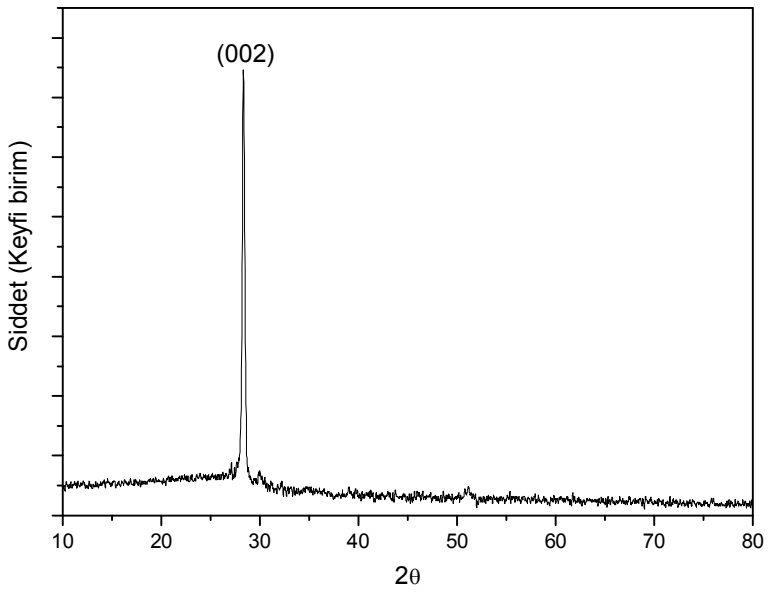
80 ^{o}C de 3 saat süreyle ardışık 4 daldırmada elde edilen MnS ince filmin kırınım deseni şekil 4.5 de görülmektedir. $2\theta=10^{o}$-80° aralığında sırasıyla $2\theta=28.23^{o}$, $2\theta=29.88^{o}$ ve $2\theta=50.97^{o}$ de olmak üzere üç tane kırınım piki görülmektedir. Bu piklerden sorumlu düzlemler sırasıyla (002), (101), (103) tür. Piklerden baskın olanı şekilde görüldüğü gibi (002) pikidir, diğer pikler düşük şiddete sahiptir. Bu piklerin açı değerlerinden yararlanılarak hesaplanan d-aralıkları sırasıyla 3.1584 Å, 2.9876 Å, 1.7901 Å olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler, Çizelge 4.1 verilen MnS' nin PDF=40–1289 standart kartındaki değerler ile uyum içindedir.



Şekil 4.5. 80 ^{o}C de elde eldilen MnS ince filmin kırınım deseni

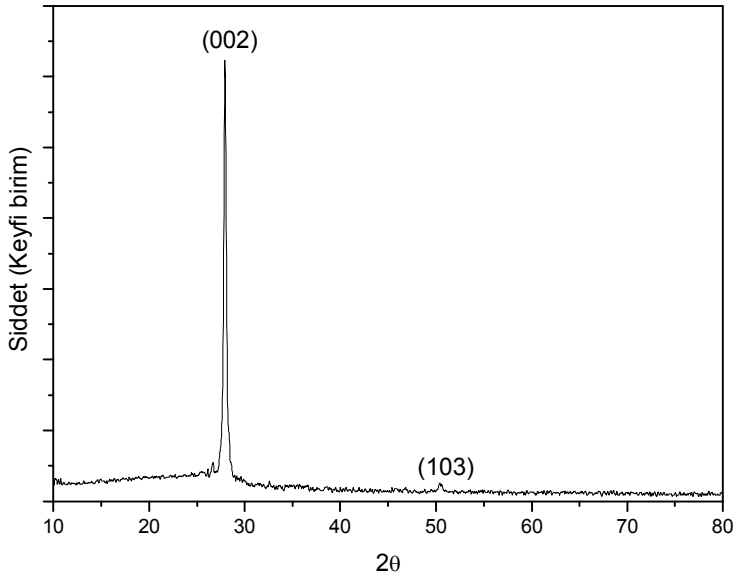
4.2. Tavlanmış MnS İnce Filmlerinin X-Işını Çalışmaları

Farklı sıcaklıklarda (27-40-50-70-80 ^{o}C) elde edilen MnS ince filmlerin en iyi kristallik özellikleri 70 ^{o}C de elde edildi. Bu yüzden tavlama işlemleri için bu örnekler temel alındı. 70 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmleri azot ortamında çeşitli sıcaklıklarda (100-200-300-400-500 ^{o}C) bir saat süreyle tavlandı. Tavlama işlemi için örneğin bulunduğu ortama azot gazı verildi. Her tavlama sıcaklığından sonra filmlerin oda sıcaklığındaki XRD analizleri yapılarak tavlama ile filmlerin yapısal özelliklerinin nasıl değiştiği incelendi. 70 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin XRD kırınım deseni şekil 4.4 te verilmişti. Aynı filmin 100 ^{o}C deki bir saat tavlanmış XRD kırınım deseni şekil 4.6'da görülmektedir. 100 ^{o}C tavlamada ise $2\theta=28.35^{o}$ ve bu pikten sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d-aralığı 3.1453 Å olarak hesaplanmıştır. MnS filminin c yönünde (002) düzlemi boyunca çok düzenli bir şekilde kristal yapıda büyüdüğü görülmüştür. 100 ^{o}C de tavlanmış ve tavlanmamış MnS ince filmin kırınım desenleri arasında önemli bir değişiklik görülmemiştir.



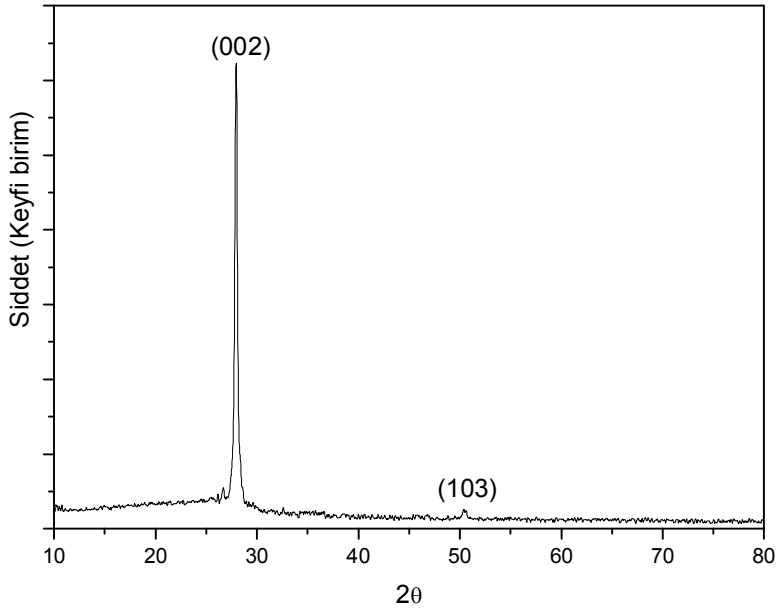
Şekil 4.6. 100 ^{o}C Azot ortamında bir saat tavlamaya tutulan 70 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmlerin kırınım deseni

200 ^{o}C de MnS ince filmleri bir saat süreyle tavlanmıştır. Kırınım deseninden $2\theta=27.97^{o}$ ve $2\theta=50.3^{o}$ de pikleri gözlenmiştir. Bu açıdan sorumlu olan atom düzemleri arasındaki d-aralığı 3.1872 Å ve 1.8123 Å olarak hesaplanmıştır. 200 ^{o}C de tavlanmış filmlerin pik şiddetinde gözle görülür bir artış gözlenmiştir. 200 ^{o}C bir saat tavlanmış MnS ince filmlerin kırınım deseni şekil 4.7. de verilmiştir. Kırınım deseninden c yönünde (002) düzemi boyunca hegzagonal yapıda güçlü bir kristal yönelim yanısıra (103) düzlemi boyunca düşük şiddet te bir pik görülmüştür.



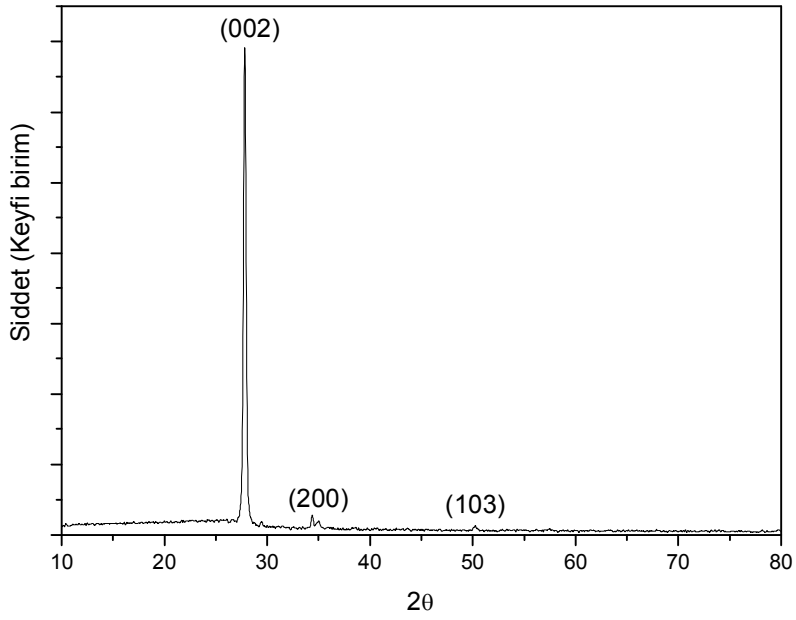
Şekil 4.7. 200 ^{o}C Azot ortamında bir saat tavlamaya tutulan 70 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmlerin kırınım deseni

300 ^{o}C de MnS ince filmleri bir saat süreyle tavlanmıştır. Filmin x-ışını kırınım deseni şekil 4.8 da gösterilmektedir. Filmin 200 ^{o}C tavlama sonuçları ile paralellik göstermiştir. Pik şiddetleri yaklaşık olarak benzer çıkmıştır. Kırınım değerinden açı değerleri $2\theta=27.94^{o}$ ve $2\theta= 50.3^{o}$ atom düzlemleri arasındaki d-aralıkları 3.1905 Å, 1.8123 Å olarak bulunmuştur. Bu verileri MnS'nin PDF#40–1289 standart kartındaki değerleri ile karşılaştırılması ile c yönünde (002) düzlemi boyunca hegzagonal yapıda güçlü bir kristal yönelim yanısıra (103) düzlemi boyunca düşük şiddet te bir pik görülmüştür.



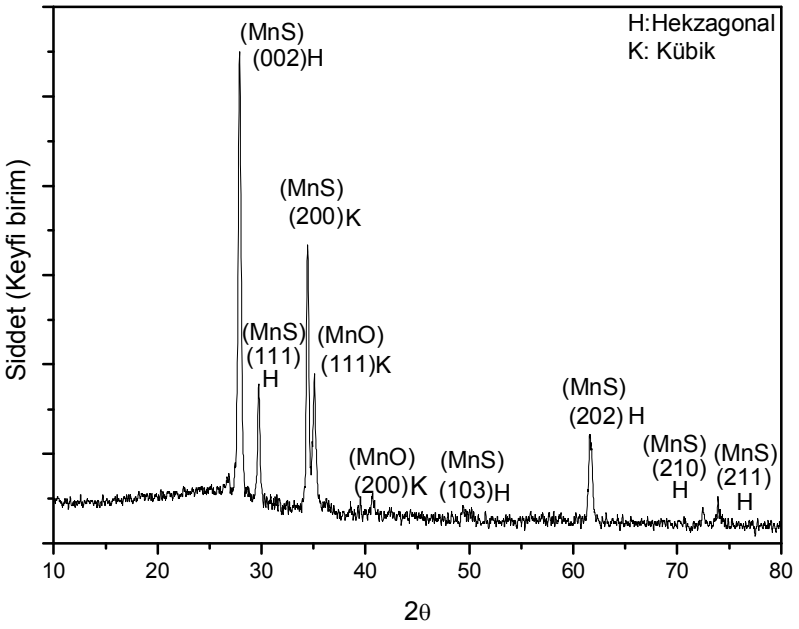
Şekil 4.8. 300 ^{o}C Azot ortamında bir saat tavlamaya tutulan 70 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin kırınım deseni

400 ^{o}C azot ortamında bir saat süreyle tavlanan MnS ince filmin kırınım deseni şekil 4.9 de verilmiştir. Ardışık olarak 300 ^{o}C ye kadar yapılan tavlama işlemlerinde yaklaşık olarak $2\theta=28^{o}$ ve $2\theta=50^{o}$ değerinde iki pik gözlenirken 400 ^{o}C de elde edilen kırınım deseninden aynı pikler görülmesinin yanı sıra $2\theta=34.36^{o}$ de çok küçük bir pik gözlenmiştir. $2\theta=27.85^{o}$ ve $2\theta=50.3^{o}$ de açı değerine karşılık gelen atom düzlemleri arasındaki d-aralığı 3.2006 Å, 1.8123 Å arasında iken; $2\theta=34.36^{o}$ açı değerinde gözlenen pikin atom düzlemleri arasındaki d-aralığı 2.6077 Å olarak belirlenmiştir. Bu verilerin MnS' nin PDF#06–0518 standart kartındaki değerleri ile karşılaştırılması ile (200) düzlemi boyunca kübik yapıda büyüdüğü görülmüştür. 300 ^{o}C deki tavlama ile filmin yapısal özelliklerinde fazla bir değişiklik olmazken, 400 ^{o}C de yapısal özelliklerde küçük bir miktarda değişikliğin olduğu görülmüştür. Filmler 300 ^{o}C' ye kadar hegzagonal doku içinde büyürken tavlama ile bir miktarının kübik yapıya dönüştüğü görülmüştür.



Şekil 4.9. 400 ^{o}C Azot ortamında bir saat tavlamaya tutulan 70 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin kırınım deseni

MnS ince filmleri 500 ^{o}C de bir saat süreyle tavlanmış ve tavlama sonucunda elde edilen filmin kırınım deseni şekil 4.10. de verilmiştir. $2\theta=27.88^{o}$ deki ana pikin yanı sıra sırasıyla $2\theta=29.72^{o}$, $2\theta=34.44^{o}$, $2\theta=35.08^{o}$, $2\theta=40.66^{o}$, $2\theta=49.34^{o}$, $2\theta=61.59^{o}$, $2\theta=72.52^{o}$ ve $2\theta=73.90^{o}$ de pikler gözlenmiştir. 400 ^{o}C de tavlama ile fazla bir değişiklik olmazken hekzagonal yapıdaki MnS nin 500 ^{o}C de tavlanması ile bir miktar faz değişimine uğradığı tespit edilmiştir. Filmin azot ortamında tavlanmasına rağmen bir miktar oksitlendiği ve MnO ya dönüştüğü görülmüştür. $2\theta=35.08^{o}$, $2\theta=40.66^{o}$ de MnO nun sırasıyla (111) ve (200) pikleri bulunmuştur. Aynı zamanda $2\theta=34.44^{o}$ de MnS kübik fazı görülmüştür. Bu piklerden sorumlu olan düzlemler ve d-aralıkları hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 4.3 te verilmiştir. Bulunan bu değerlerin MnS ve MnO nun standart değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.10. 500 ^{o}C Azot ortamında bir saat tavlamaya tutulan 70 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmlerin kırınım deseni

Çizelge 4.2. MnS filmlerin gözlenen ve standart d ve 2θ değerlerinin karşılaştırılması

Sıcaklık değerleri (^{o}C)	Gözlenen ''d'' değeri (Å)	Standart ''d'' değeri (Å)	Gözlenen 2θ değeri	Standart 2θ değeri	Standart (hkl) düzlemleri
27	3.1573	3,2250	28.24	27,637	(002)
40	3.1551	3,2250	28.26	27,637	(002)
50	3.1356	3,2250	28.44	27,637	(002)
70	3.1584	3,2250	28.23	27,637	(002)
80	3.1584	3,2250	28.23	27,637	(002)
	2.9876	3.0410	29.88	29.346	(101)
	1.7901	1.8230	50.97	49.989	(103)

Çizelge 4.3. Tavlanmış MnS filmlerin gözlenen ve standart d ve 2θ değerlerinin karşılaştırılması

Tavlama sıcaklığı (^oC)	Gözlenen ''d'' değeri (Å)	Standart ''d'' değeri (Å)	Gözlenen 2θ değeri	Standart 2θ değeri	Standart (hkl) düzlemleri
100	3.1573	3,2250	28.24	27,637	(002)
200	3.1872	3,2250	27.97	27,637	(002)
	1.8123	1.8230	50.3	49.98	(103)
300	3.1905	3,2250	27.94	27,637	(002)
	1.8123	1.8230	50.3	49.98	(103)
400	3.2006	3,2250	27.85	27,637	(002)
	2.6077	2.5680	34.36	34.303	(200)
	1.8123	1.8230	50.3	49.98	(103)
500	3.1974	3,2250	27.88	27,637	(002)
	3.0035	3.0150	29.72	29.604	(111)
	2.6019	2.6120	34.44	34.303	(200)
	2.5559	2.5680	35.08	34.910	(111)
	2.2171	2.2230	40.66	40.897	(200)
	1.8454	1.8230	49.34	49.98	(103)
	1.5045	1.5200	61.59	60.897	(202)
	1.3023	1.3030	72.52	72.479	(210)
	1.2814	1.2770	73.90	74.198	(211)

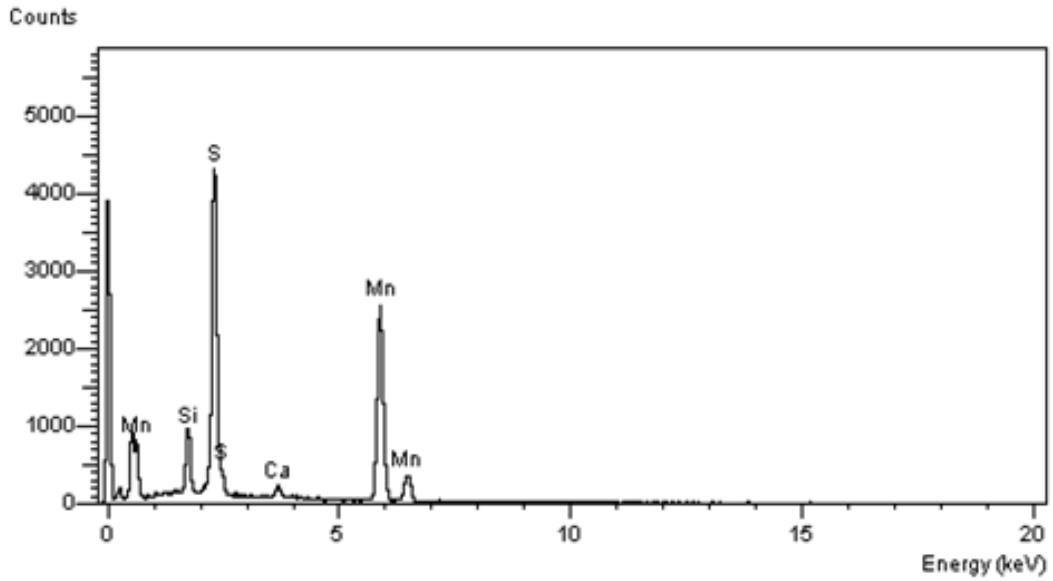
Filmlerin tanecik büyüklükleri, x-ışnı dataları ve aşağıda verilen Scherrer formülü kullanılarak hesaplandı.

$$G = \frac{0.94\lambda}{B\cos\theta} \tag{4.2}$$

Denklemdeki λ , kırınımda kullanılan x-ışınının dalga boyu, G tanecik büyüklüğü, B dikkate alınan pikin yarı maksimumundaki genişliği (FWHM), θ dikkate alınan pikin Bragg kırınım açısıdır. Filmlerin tanecik büyüklüğünün tavlama sıcaklığına bağlı olarak 281-323 Å arasında hesaplanmıştır.

4.3. MnS İnce Filmin EDAX Analiz Sonuçları

MnS ince filmlerini oluşturan Mn ve S elementlerinin EDAX analizi yapılarak atomik yüzdeleri bulundu. Bu alınan sonuçlar çizelge 4.4 de verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi % Mn ve % S ortalama olarak 1:0.83 oranında bulunmuştur. Bu değer MnS ince filmin sitokyometrik olduğunu göstermektedir. MnS ince filmleri için EDAX grafiği şekil 4.11. de verilmiştir. Şekilde görülen Si, Ca pikleri alttaban olarak kullanılan camdan ve analiz için yüzey üzerini kaplayan malzemelerden kaynaklanmıştır.



Şekil 4.11. MnS ince filmin EDAX grafiği

Çizelge 4.4. MnS ince filmi içindeki % S ve % Mn değerleri

Sıcaklık (^{o}C)	S (%)	Mn (%)
27	45	55
40	51.91	48.08
50	52	48
60	55.35	44.64
70	6.92	53.07
80	47.71	52.29

4.3.1.Tavlanmış MnS İnce Filmlerin EDAX Analizi

MnS filmleri bir saat süreyle azot ortamında tavlanmış filmlerin EDAX analizleri yapılarak film içindeki % S ve % Mn değerleri bulunmuştur. Bu değerler çizelge 4.5 de verilmiştir. Tavlanmış filmlerde de % Mn ve % S ortalama olarak 1:0.83 oranında bulunmuş ve tavlanmış MnS ince filmlerin de stokiyometrik olduğu görülmüştür. Tavlamanın filmlerin stokiyometrik oranında herhangi bir değişikliğe yol açmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.5. Bir saat tavlanmış MnS ince filmi içindeki % S ve % Mn değerleri

Sıcaklık (^{o}C)	S (%)	Mn (%)
27	45	55
100	46.69	53.31
200	47.73	52.27
300	46.72	53.28
400	47.63	52.37
500	46.71	53.29

4.4. MnS İnce Filmlerin İletkenliklerinin Sıcaklıkla Değişimi ve Özdirenç Değerlerinin Ölçümü

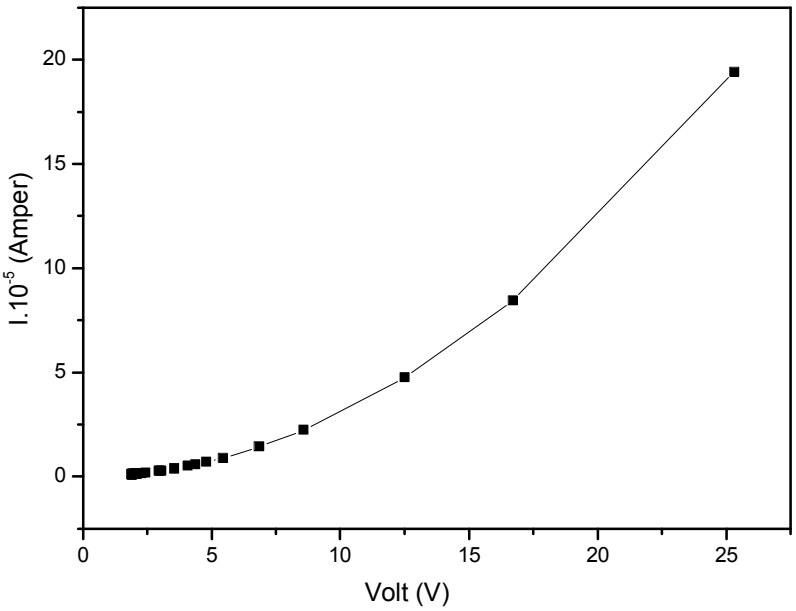
27 ^{o}C oda sıcaklığında elde edilen MnS ince filmlerin elektriksel iletkenliğini ve aktivasyon enerjisini belirlemek için cam alttabanlar üzerinde elde edilmiş olan MnS ince filmlerine JEOL JEE-4X Vacuum evaporator sisteminde indiyum buharlaştırılarak eşit büyüklükte düzlemsel kontaklar yapıldı. Uygulanan sabit voltaj altında (V=10 V) ve 40-340 ^{o}C arasındaki sıcaklık bölgesinde her 10 ^{o}C lik sıcaklık değişimi sonucundaki voltaj değerleri kaydedildi. Yarıiletken ince filmlerin aktivasyon enerjisi;

$$R = R_0 exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \tag{4.3}$$

denkleminden yararlanılarak bulundu. Burada R_o sıcaklıktan bağımsız direnç, k Boltzman sabiti ve Ea aktivasyon enerjisidir. Denklemde verilen R direnç değerleri

$$R = \frac{10V - V_{ölç}}{V_{ölç}}(R_b) \qquad (4.4)$$

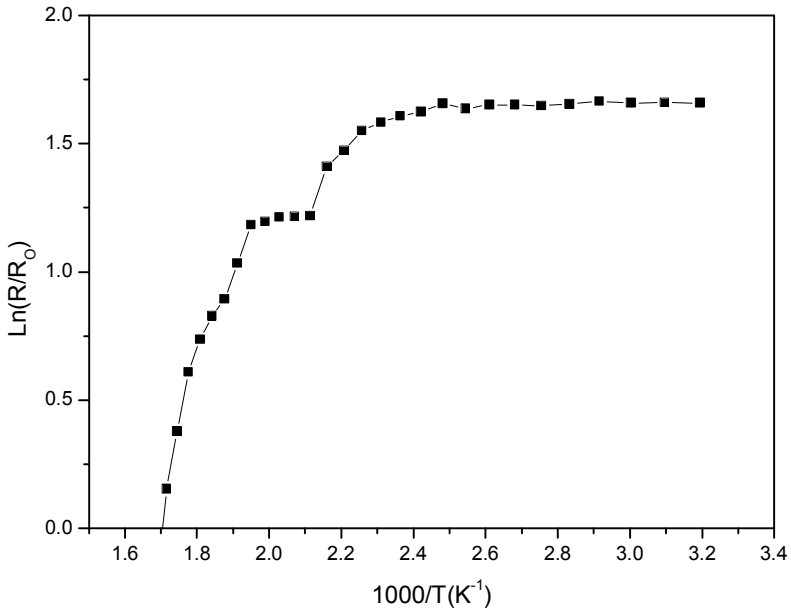
denklemi yardımı ile hesaplanmıştır. R_b=330 000 Ω olarak alınmıştır. Her 10 ^oC sıcaklık sonucunda ölçülen $V_{ölç}$ değerine karşılık R direnç belirlenmiştir. Filmden geçen akımın gerilimle değişiminden yararlanarak elde ettiğimiz eğimden filmlerin ohmik olduğu görülmüştür. I-V değişimi şekil 4.12 de verilmiştir.



Şekil 4.12. MnS yarıiletken ince filmin I-V değişim grafiği

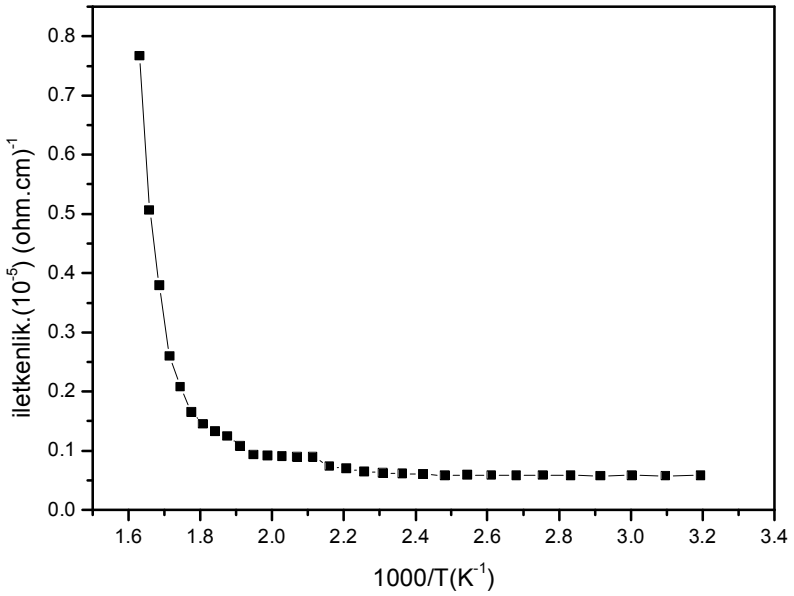
Eşitlik 4.4 ten filmlerin özdirenç değerleri $(0.13\text{-}1.8)\cdot 10^6$ Ω.cm olarak hesaplanmıştır. İkinci bir yöntem olarak filmlerin direnci ‘’Hall Efect Measurement System HS-3000 ManualVer 3.5’’ sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda özdirenç $(0.1\text{-}2.3)\cdot 10^6$ Ω.cm olarak bulundu. Bu iki yöntemle bulunan sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür. MnS filmin özdirenci Lokhande ve ark. tarafından 10^7-10^8 Ω.cm olarak bulunmuştur (Lokhande and Gadave, 1994).

Bu değerleri kullanarak ln(R/Ro) ın 1000/T ile değişimin grafiği elde edilmiş; bu grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanıştır. 27 ^oC de oda sıcaklığında oluşturulan yarıiletken MnS ince filmin ln(R/Ro) in 1000/T ile değişimin grafiği şekil 4.13 de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. 27 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin ln(R/R$_o$) ın 1000/T karşı grafiği

Şekilde görülen yarıiletken MnS ince filmin ln(R/Ro) ın 1000/T ile değişim grafiği incelendiğinde iki ayrı eğim gösterdiği gözlenmektedir. Birinci bölgede hopping tipi iletim gözlenirken ikinci bölgede banttan banda iletim keskin bir eğim ile kendisini göstermektedir. Birinci bölgenin eğiminden aktivasyon enerjisi E_a=0.20 eV, ikinci bölgenin eğiminden E_a=0.58 eV olarak hesaplanmıştır. α-MnS (Eg=3.1 eV) filmin aktivasyon enerjisi Lokande ve ark. tarafından 0.25-0.27 eV olarak hesaplanmıştır(Lokhande ve Gadave, 1994). Elde ettiğimiz ince filmin iletkenliğinin 1000/T ye göre değişimini şekil 4.14 de gösterilmektedir**.**



Şekil 4.14. 27 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmin iletkenliğinin 1000/T karşı grafiği

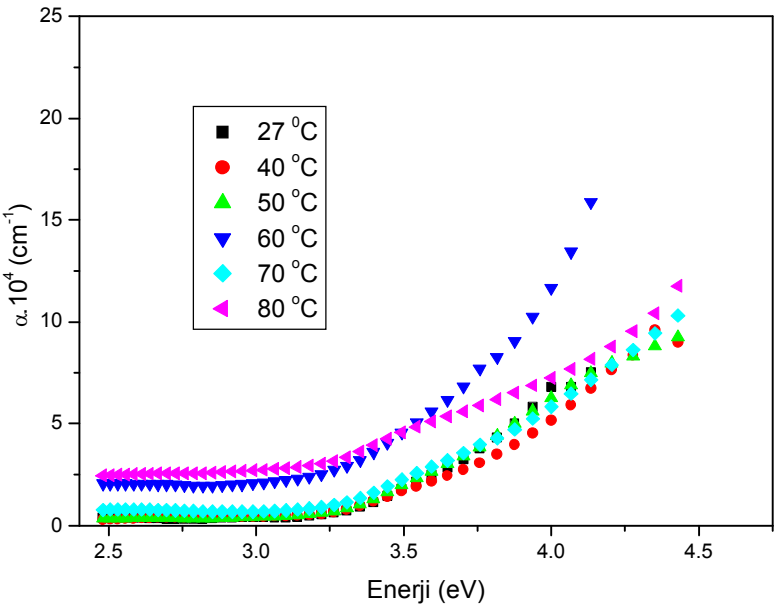
Şekilden görüldüğü gibi iletkenlik (1-8).10^{-6} $(\Omega.cm)^{-1}$ arasında değişmektedir. Sıcaklık değerleri arttıkça iletkenliğin arttığı görülmektedir. Filmlerin iletkenliği de''Hall Efect Measurement System HS-3000 ManualVer 3.5'' sistemi kullanılarak iletkenlik (4.3-9.9)$\cdot 10^{-6}$ $(\Omega.cm)^{-1}$ olarak ölçülmüştür. İki yöntemde de elde edilen sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür. MnS filmlerin hol analizleri aynı aletle ölçüldü ve mobilite değerleri 80-350 cm^2/Vs olarak ölçülmüştür.

4.5. MnS İnce Filmlerin Soğurma Katsayısı (α) Değerlerinin Bulunması

27-40-50-60-70-80 ^{o}C büyütülen MnS yarıiletken ince filmlerin soğurma katsayısı değerleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı;

$$\alpha = -\frac{1}{t} In(\frac{T}{T_o}) \qquad (4.5)$$

Burada T_o gelen ışığın değerini, T geçen ışığın değerini ve t filmin kalınlığını göstermektedir. Filmlerin soğurma katsayısı değerlerinin gelen ışığın enerjisine karşı grafiği çizildi. Bu grafik şekil 4.15 te gösterilmektedir.



Şekil 4.15. Kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen MnS ince filmin soğurma katsayısının enerjiye bağlı değişimi.

Şekilde görüldüğü gibi soğurma değerleri yüksek enerji değerlerinde çok az iken enerjinin yükselmesi ile parabolik olarak artmaktadır.

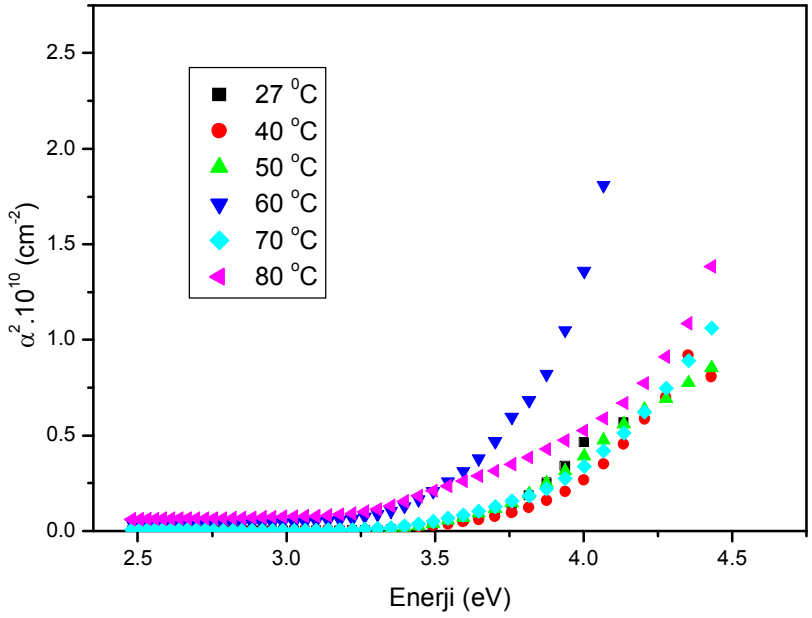
4.6. MnS İnce Filmlerin Yasak Enerji Aralığı (Eg) Değerlerinin Bulunması

MnS ince filmlerin yasak enerji aralığını bulmak için aşağıdaki temel eşitlik kullanıldı

$$\alpha h\nu = K\left(h\nu - E_g\right)^{1/2} \tag{4.6}$$

Burada, α soğurma katsayısı, K sabit bir sayı, hν foton enerjisi, E_g yarıiletkenin yasak enerji aralığını göstermektedir.

MnS ince filmlerin soğurma katsayısı değerleri bulunduktan sonra bu değerlerin kareleri alınarak enerjiye karşı grafiği çizildi. Bu grafik şekil 4.16 te görülmektedir. Bu grafiğin enerji eksenini kestiği nokta bize filmin yasak enerji aralığını vermektedir. MnS ince filmler için yasak enerji aralığı 3,70-3,88 eV bulunmuştur. Bulunan bu değerlerin literatürde verilen değerler ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

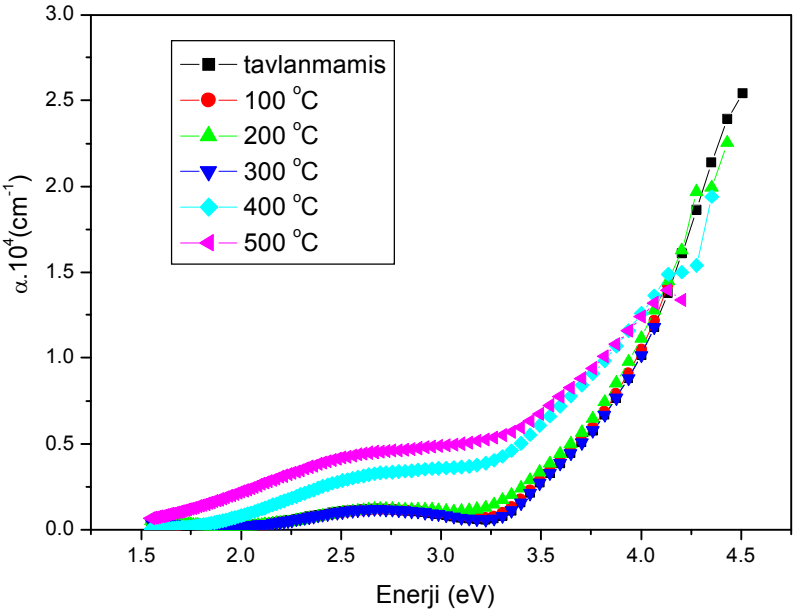


Şekil 4.16. Kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen MnS ince filmlerin α^2-E değişimi

4.7. Tavlanmış MnS İnce Filmlerin Soğurma Katsayısı (α) Değerlerinin Bulunması

Eşitlik (4.5) ten yararlanarak tavlanmış filmlerin soğurma katsayısı değerleri bulundu. Soğurma katsayısı değerleri yüksek enerji değerlerinde çok az iken enerjinin yükselmesi ile yaklaşık 3.5 eV değerinden sonra parabolik olarak

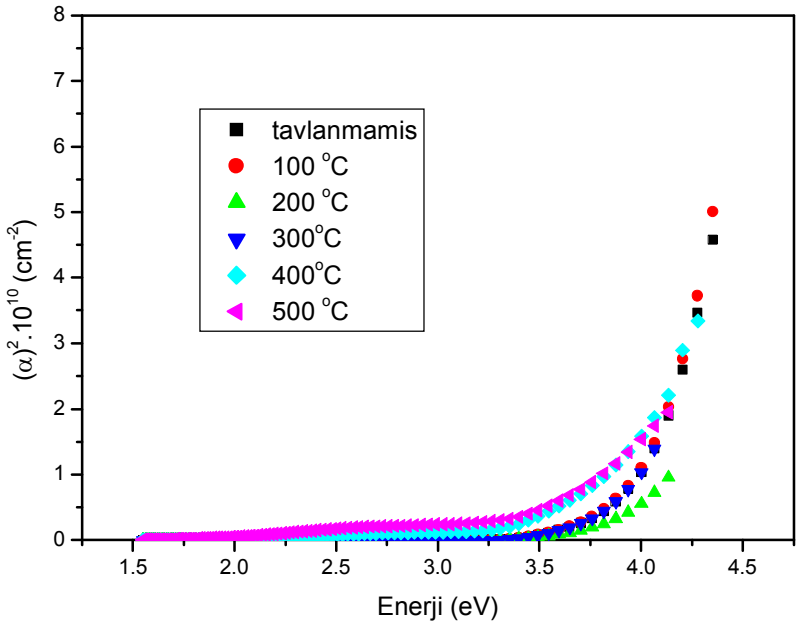
artmaktadır. Bir saat tavlama sonucunda soğurma katsayısının enerjiye karşı grafiği Şekil 4.17 de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Azot ortamında bir saat tavlanmış MnS ince filmin soğurma katsayısının enerjiye bağlı değişimi

4.8. Tavlanmış MnS İnce Filmlerin Yasak Enerji Aralığı (Eg) Değerlerinin Bulunması

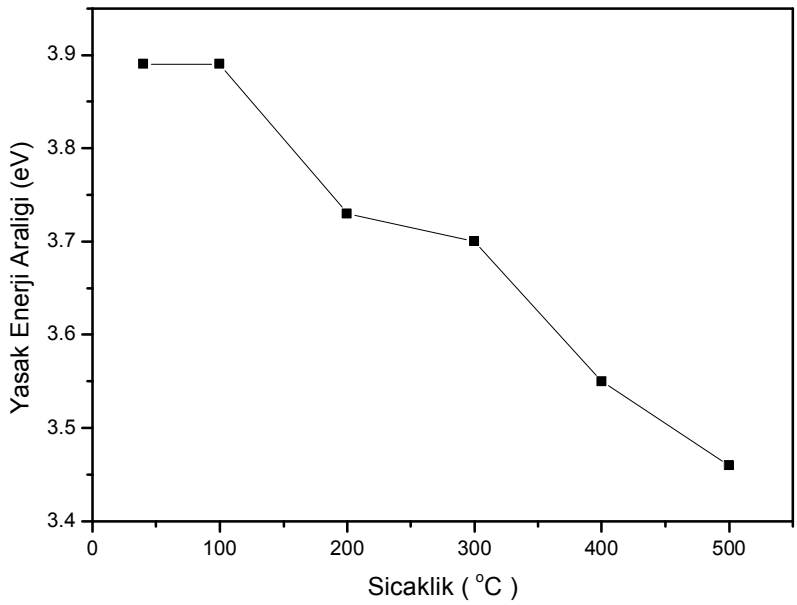
100 -200- 300- 400- 500 °C de bir saat tavlanmış filmlerin yasak enerji aralığı tavlanmamış filmlerde kullanılan yöntemle hesaplandı. Bir saat tavlanmış filmlerin $\alpha^2 - E$ değişimi şekil 4.18 de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Bir saat tavlanmış MnS ince filmin α^2-E değişimi

Çizelge 4.6. Bir saat tavlanmış MnS ince filmin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (°C)	Yasak Enerji Aralığı (eV)
40	3.89
100	3.89
200	3.73
300	3.7
400	3.55
500	3.46



Şekil 4.19. Bir saat tavlanmış MnS ince filmin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi

Tavlanmamış halde 3.89 eV yasak enerji aralığına sahip olan MnS yarı iletken ince filmi 100 ^{o}C tavlandığında yasak enerji aralığında değişiklik olmamış, 200 ^{o}C de ise azalarak 3.73 eV olarak hesaplanmıştır. 300 ^{o}C e tavlama sıcaklığında yasak enerji aralığı tekrar azalarak 3.7 eV düşmüş ve 500 ^{o}C tavlama sonunda yasak enerji aralığı 3.46 eV değerine düşmüştür. Bu değişim şekil 4.19 de gösterilmiştir.

4.9. MnS İnce Filmlerin Oda Sıcaklığındaki Optik Özellikleri

4.9.1. MnS İnce Filmin % T (geçirgenlik) Değerlerinin Bulunması ve Kalınlık Değerlerinin Hesaplanması

MnS ince filmleri Kimyasal Depolama Yöntemi kullanılarak, değişik sıcaklıklarda (27-40-50-60-70-80 ^{o}C) ardışık daldırmalar yapılarak cam alttabanlar üzerinde elde edildi. Filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri Perkin Elmer UV/VIS Lamda 2S spektrofotometresi ile (λ=190-1100 nm) yapıldı. Sistemin önce zemin düzeltmesi yapılarak camdan geçen ışınım %100 olarak normalize edildi. Böylece örnekler (MnS) üzerinden okunacak optik geçirgenlik değerleri alttaban(cam)

soğurmasından bağımsız hale getirildi. Filmlerimizin her daldırma sonucunda optiksel geçirgenlik değerlerinin dalga boyuna karşılık ölçümleri alınarak grafikleri (% T-λ) oluşturuldu. Elde edilen filmlerin kalınlık (t) değerleri, elde edilmiş olan grafiklerinden yararlanılarak hesaplandı. Elde edilen grafiklerde girişim saçakları oluşmuştur. Işığın birbirini desteklediği yerde tepe, birbirini yok ettiği yerde çukur noktaları meydana gelmektedir. Görünür bölgedeki ardışık iki tepe, iki çukur veya bir tepe bir çukur arasındaki dalga boyları λ_1, λ_2 ve bu bölgedeki kırılma indisi değerleri kullanılarak kalınlık değerleri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır. İki ardışık tepe veya iki ardışık çukur için,

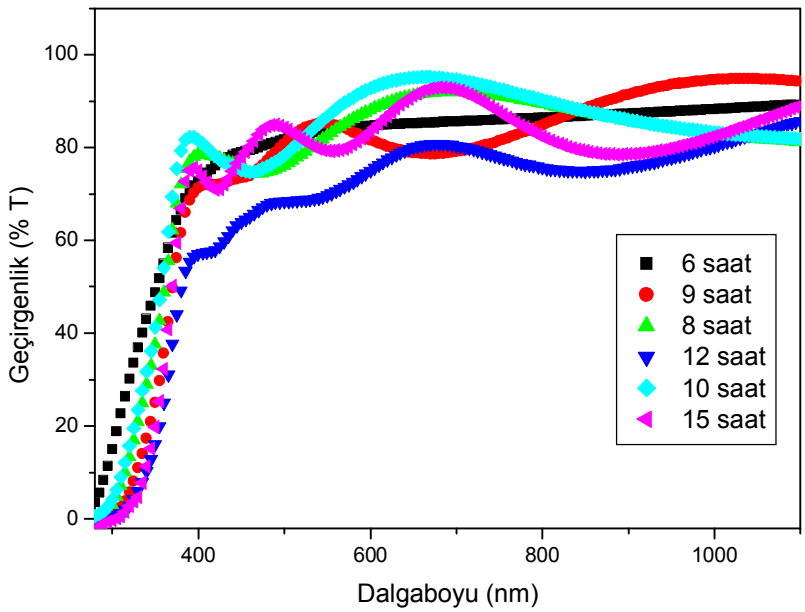
$$t=\left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1}-\frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2}\right]^{-1} \tag{4.7}$$

Bir tepe-çukur için,

$$t=\left\{2\left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1}-\frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2}\right]\right\}^{-1} \tag{4.8}$$

eşitlikleri kullanıldı.

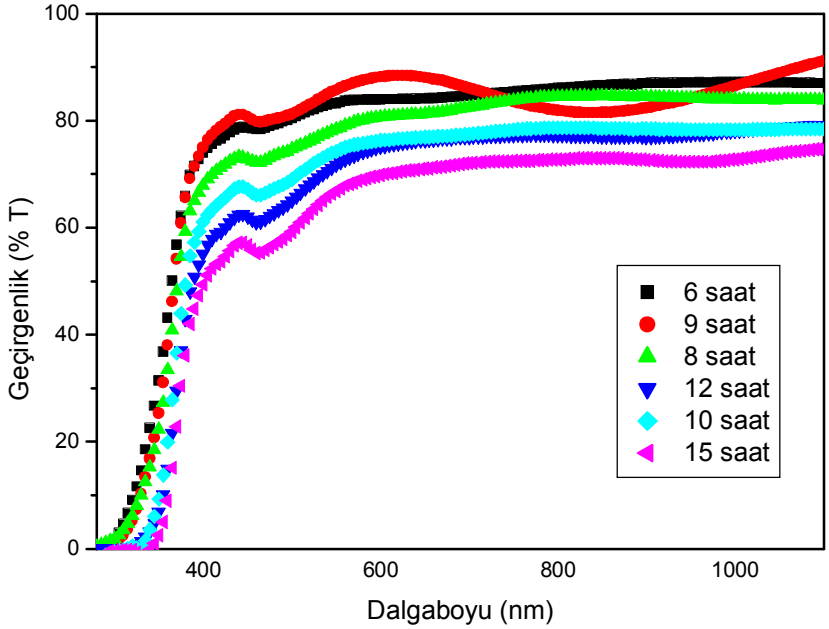
40 ^{o}C de MnS yarıiletken ince filmleri 3 saat tutularak ardışık olarak üç daldırma gerçekleştirilmiştir. Her daldırma sonucunda (%T-λ) eğrisi elde edilmiştir. Benzer olarak 4 saat ve 5 saatte ardışık olarak üç daldırma gerçekleştirilmiştir. 3-4-5 saat sürede ardışık üç daldırma sonucunda elde edilen (% T-λ) değerleri şekil 4.20. de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. 40 ^{o}C de elde edilen MnS yarıiletken ince filmlerin % T-λ değişimi

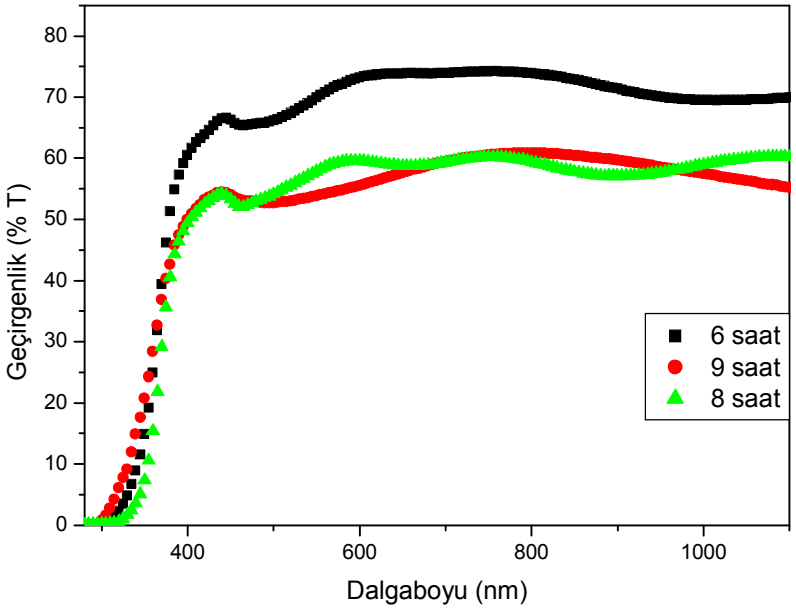
Şekilden görüldüğü gibi elde edilen MnS ince filmlerin yaklaşık olarak % 85 oranında geçirgenliğe sahip oldukları görülmektedir.

50 ^{o}C de MnS yarıiletken ince filmleri 40 ^{o}C de üretilen filmlere benzer olarak 3-4-5 saat süreler tutularak ardışık olarak üç daldırma gerçekleştirilmiştir. Her daldırma sonucunda (% T-λ) eğrisi elde edilmiştir. Daldırmalar sonucunda elde edilen (% T-λ) değerleri şekil 4.21. de gösterilmiştir. Daldırma sayısına bağlı olarak kalınlık değerinde artma meydana gelmektedir. Bunun sonucunda da optiksel geçirgenlik azalmaktadır. 9 saat sürede elde edilen MnS ince filmlerin optiksel geçirgenliği % 80 dolayında iken 15 saat süre sonunda bu oran % 70 oranına inmiştir.

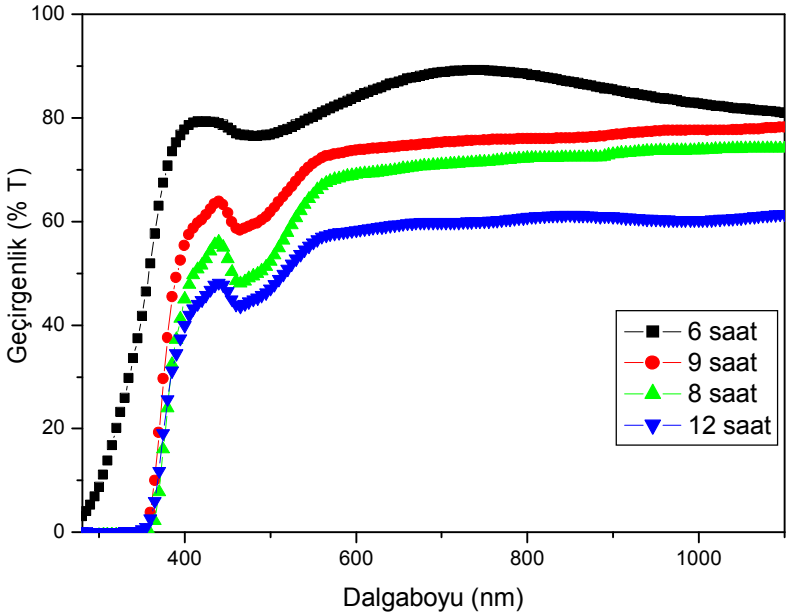


Şekil 4.21. 50 ^{o}C de elde edilen MnS yarıiletken ince filmlerin % T-λ değişimi

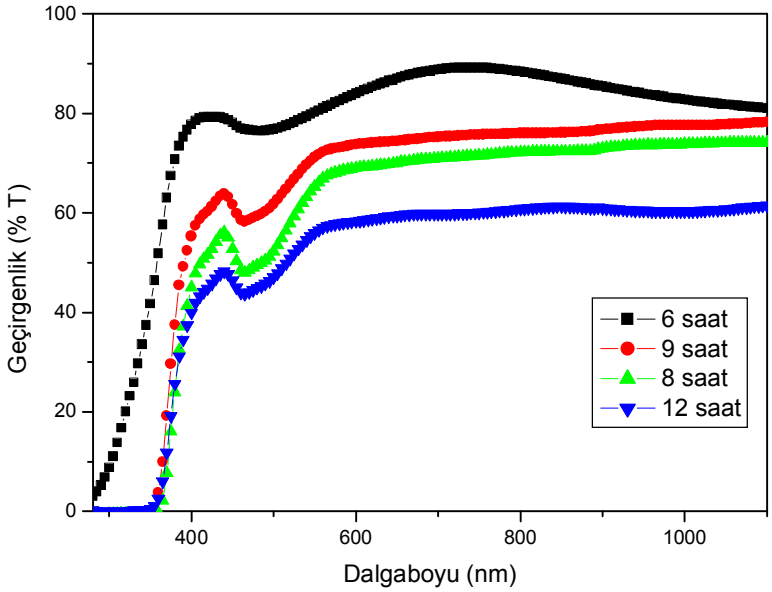
60-70-80 ^{o}C de 3-4 saat süreler tutularak ardışık olarak üç daldırma gerçekleştirildi. 40 ^{o}C ve 50 ^{o}C de yapmış olduğumuz gibi bu sıcaklık değerlerinde de her daldırma sonucunda % T-λ grafikleri elde edilmiştir. 60-70-80 ^{o}C de farklı daldırma sayısında ve sürelerinde elde edilen MnS ince filmlerin (% T-λ) değişimleri şekil 4.22, şekil 4.23 ve şekil 4.24 de gösterilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi diğer sıcaklık değerlerinde elde edilen optik geçirgenlik değerlerindeki değişimlere benzer olarak kalınlık değerinin artması ile optiksel geçirgenlik azalmaktadır.



Şekil 4.22. 60 ^{o}C de elde edilen MnS yarıiletken ince filmlerin % T-λ değişimi



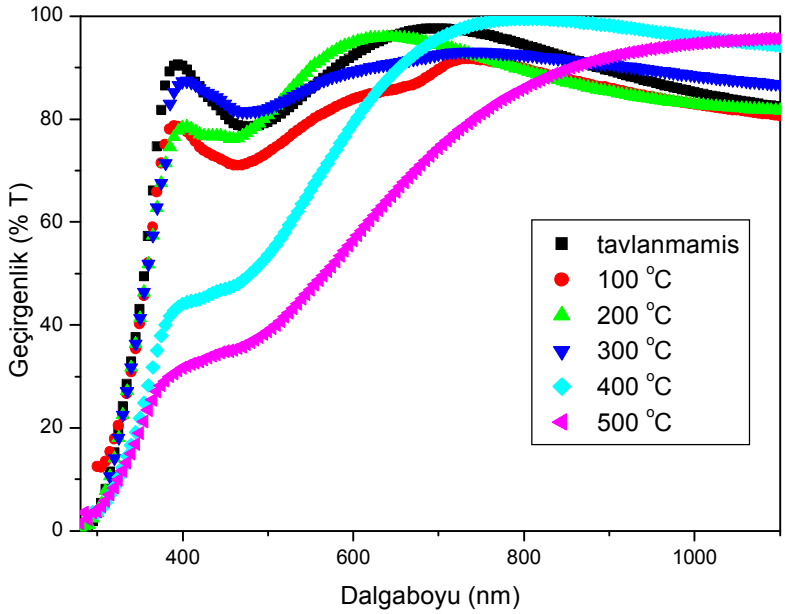
Şekil 4.23. 70 ^{o}C de elde edilen MnS yarıiletken ince filmlerin % T-λ değişimi



Şekil 4.24. 80 ^{o}C de elde edilen MnS yarıiletken ince filmlerin % T-λ değişimi

4.9.2. Tavlamış MnS İnce Filmin % T (geçirgenlik) Değerlerinin Bulunması

40 ^{o}C de elde edilmiş MnS yarıiletken ince filmi 100 -200-300-400-500 ^{o}C de azot ortamında ardışık olarak bir saat tavlamaya maruz bırakıldı. Bir saat tavlama sonucunda elde edilen MnS yarıiletken ince filmin % T-λ değişimi şekil 4.25. de verilmiştir. 40 ^{o}C de elde edilen filmin geçirgenlik değeri ortalama % 95 dolayında iken 100 ^{o}C tavlama sonucunda % 90, 200-300 ^{o}C de % 95 değerine çıkmış, 400-500 ^{o}C de ortalama geçirgenlik değeri şekilde görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla görünür bölgede bir miktar azalmıştır.



Şekil 4.25. Bir saat tavlanmış MnS yarıiletken ince filmlerin % T-λ değişimi

4.10. MnS İnce Filmin Kırılma İndisi Hesabı

Kimyasal depolama yöntemi ile 40 ^{o}C de cam alttabanlar üzerinde elde edilen MnS yarıiletken ince filmi sırası ile 100–200–300–400-500 ^{o}C de bir saat süreyle ardışık olarak tavlandı. Kırılma indisi değerleri ve tavlama sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri zarf yöntemi kullanılarak hesaplandı. Elde etmiş olduğumuz % T- λ optik geçirgenlik spektrumun girişim deseni bir zarf içine alındı. Zarfın üst kısmı $T^{+}(\lambda)$ ile alt kısmı $T^{-}(\lambda)$ ile belirtildi. Bu değerler dalga boyuna bağlı olarak bulund**u** ve aşağıdaki eşitlikte yerine yazılarak MnS filmin her tavlama sonucunda kırılma indisi değerleri hesaplandı.

$$n_{film} = \frac{1}{2}\left\{ \left[8n_{alt}C(\lambda) + (n_{alt}+1)^2\right]^{\frac{1}{2}} + \left[8n_{alt}C(\lambda) + (n_{alt}-1)^2\right]^{\frac{1}{2}} \right\} \qquad (4.9)$$

Burada; n_{film} filmin kırılma indisi, n_{alt} alttaban olarak kullanılan camın kırılma indisi ve C (λ) ise aşağıdaki eşitlikle tanımlanır;

$$C(\lambda) = \frac{T^{+}(\lambda) - T^{-}(\lambda)}{2T^{+}(\lambda)T^{-}(\lambda)} \tag{4.10}$$

dir.

Çizelge 4.7. 40 ^{o}C de tavlanmamış MnS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi

λ (nm)	% $T^{+}(\lambda)$	% $T^{-}(\lambda)$	n_{film}
400	92,47	74,11	2.110708
450	95,44	78,23	2.047764
500	9723	80	2.032167
550	98,44	81,17	2.022748
600	99,05	82,35	2.002537
650	99,67	82,94	1.998312
700	99,7	83,52	1.983737
750	1	84,11	1.9739
800	99,76	84,7	1.95414
850	99,79	84,7	1.954702
900	99,92	84,7	1.95713
950	99,26	84,11	1.960153
1000	98,7	84,41	1.941553
1050	98,73	84,41	1.942134
1100	98,17	84,41	1.931182

Çizelge 4.8. 100 ^{o}C de tavlanmış MnS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi

λ (nm)	% $T^{+}(\lambda)$	% $T^{-}(\lambda)$	n_{film}
400	80,64	67,02	2.084318
450	83,33	69,73	2.053872
500	86,02	71,89	2.044295
550	88,17	72,97	2.057638
600	89,78	74,59	2.041413
650	90,86	75,67	2.031158
700	92,47	77,02	2.02415
750	94,89	76,34	2.091114
800	94,91	76,88	2.076057
850	95,48	77,95	2.056406
900	96,05	78,49	2.051929
950	95,54	79,03	2.027181
1000	95,56	79,57	2.012429
1050	95,05	79,57	2.002428
1100	94,54	80,1	1.977134

Çizelge 4.9. 200 ^{o}C de tavlanmış MnS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi

λ (nm)	% $T^{+}(\lambda)$	% $T^{-}(\lambda)$	n_{film}
400	88,97	76,34	1.968454
450	90,86	79,57	1.912166
500	92,47	81,72	1.884834
550	93,01	82,25	1.881626
600	94,08	83,33	1.874543
650	94,62	83,87	1.871193
700	95,16	84,4	1.868176
750	95,69	84,94	1.864698
800	96,23	85,48	1.861492
850	95,69	85,48	1.84944
900	95,16	85,48	1.837321
950	95,16	86,02	1.821794
1000	94,62	86,02	1.808907
1050	94,08	86,02	1.795671
1100	94,08	86,02	1.795671

Çizelge 4.10. 300 ^{o}C de tavlanmış MnS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi

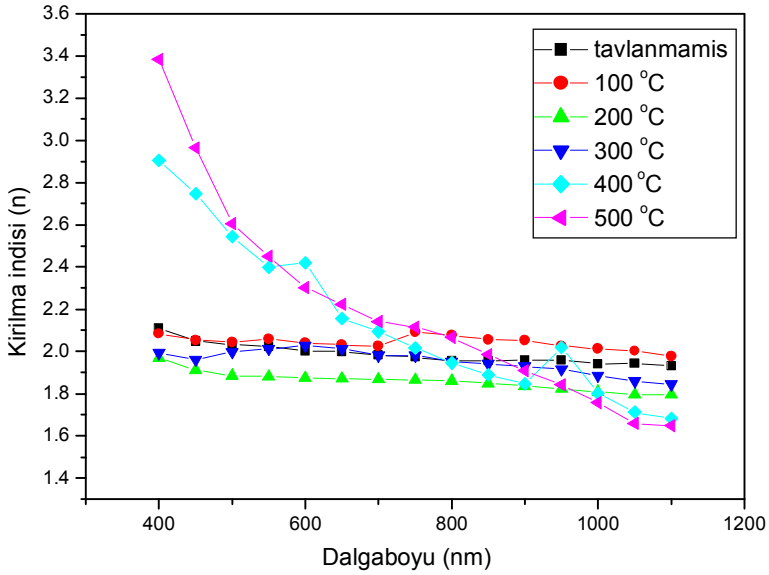
λ (nm)	% $T^{+}(\lambda)$	% $T^{-}(\lambda)$	n_{film}
400	82,94	71,17	1.992944
450	88,82	76,47	1.960831
500	92,94	78,23	1.998203
550	95,29	79,41	2.011661
600	97,05	80	2.028833
650	97,94	81,17	2.013593
700	97,05	81,76	1.9808
750	97,05	81,76	1.9808
800	96,47	82,35	1.953217
850	95,88	82,35	1.941244
900	95,29	82,35	1.928986
950	94,7	82,35	1.91643
1000	94,11	82,94	1.886518
1050	92,94	82,94	1.859531
1100	92,35	82,94	1.845358

Çizelge 4.11. 400 ^{o}C de tavlanmış MnS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi

λ (nm)	% $T^{+}(\lambda)$	% $T^{-}(\lambda)$	n_{film}
400	53,24	36,29	2.903846
450	67,29	44,97	2.746769
500	76,75	53,38	2.543644
550	83,24	60,17	2.398529
600	88,64	62,3	2.420862
650	93,51	73,21	2.156968
700	97,83	78,11	2.094423
750	100	82,47	2.016448
800	100	85,2	1.945671
850	100	87,4	1.888625
900	100	89,05	1.845588
950	100	82,35	2.019568
1000	100	90,71	1.801848
1050	100	94,02	1.712211
1100	100	95,13	1.681011

Çizelge 4.12. 500 ^{o}C de tavlanmış MnS ince filmin dalga boyuna bağlı kırılma indisi

λ (nm)	% $T^{+}(\lambda)$	% $T^{-}(\lambda)$	n_{film}
400	35.135	23.784	3.383711
450	43.243	30.811	2.963931
500	50.811	38.649	2.60502
550	57.838	44.865	2.451758
600	64.324	51.351	2.302851
650	70.27	56.757	2.222755
700	75.676	62.162	2.142175
750	82.703	67.568	2.115517
800	87.027	71.892	2.067272
850	90.27	76.757	1.985037
900	92.703	81.081	1.909175
950	94.595	84.865	1.841923
1000	95.676	88.64	1.758243
1050	96.216	92.432	1.658338
1100	95.135	95.135	1.647834

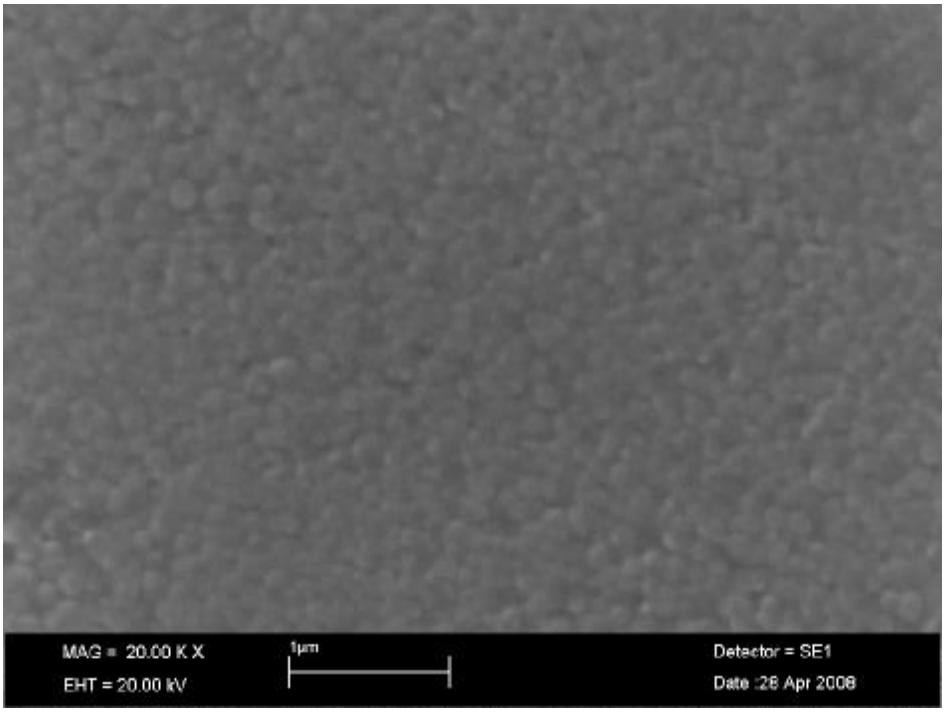


Şekil 4.26. Tavlama ile kırılma indisi dalga boyuna karşı grafiği

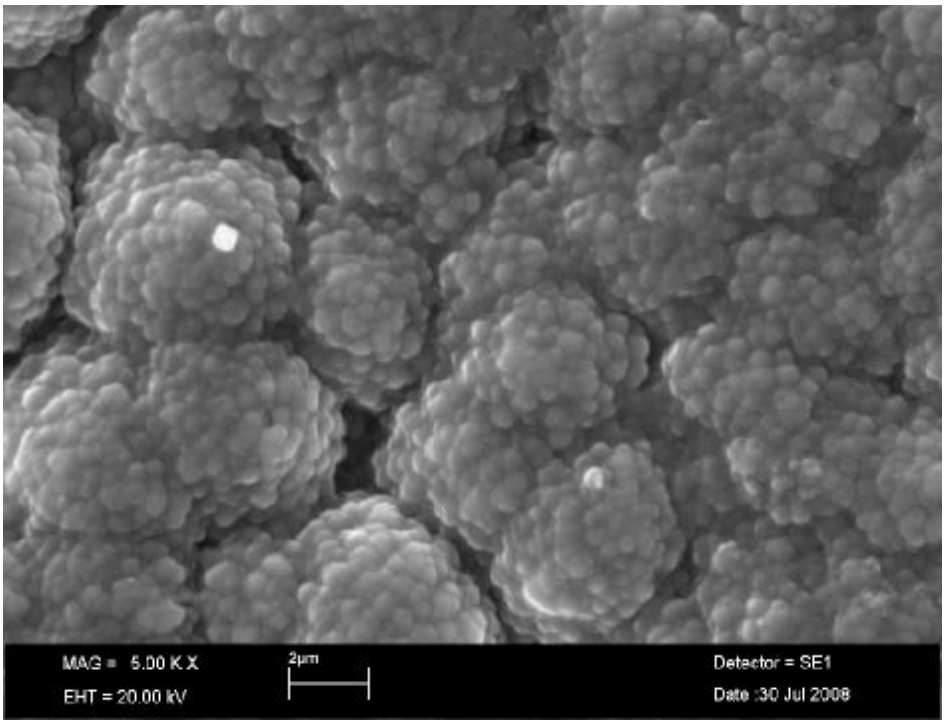
40 ^{o}C de üretilen MnS ince filmin görünür bölgede (400-700 nm) arasında kırılma indisi değeri 300 ^{o}C de tavlamaya kadar 2-2.04 aralığında değiştiği hesaplanmıştır. Bulunan bu değerlerin literatürde verilen MnS ince filmin kırılma indisi değeri (2.03) ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür(Oidor-Juarez ve ark, 2002). 400 ^{o}C tavlamada görünür bölgedeki kırılma indisi 2.24 ya 500 ^{o}C deki tavlamada ise bu değerin 2.54 çıktığı görülmüştür.

4.11.MnS ince Filmin SEM görüntüleri

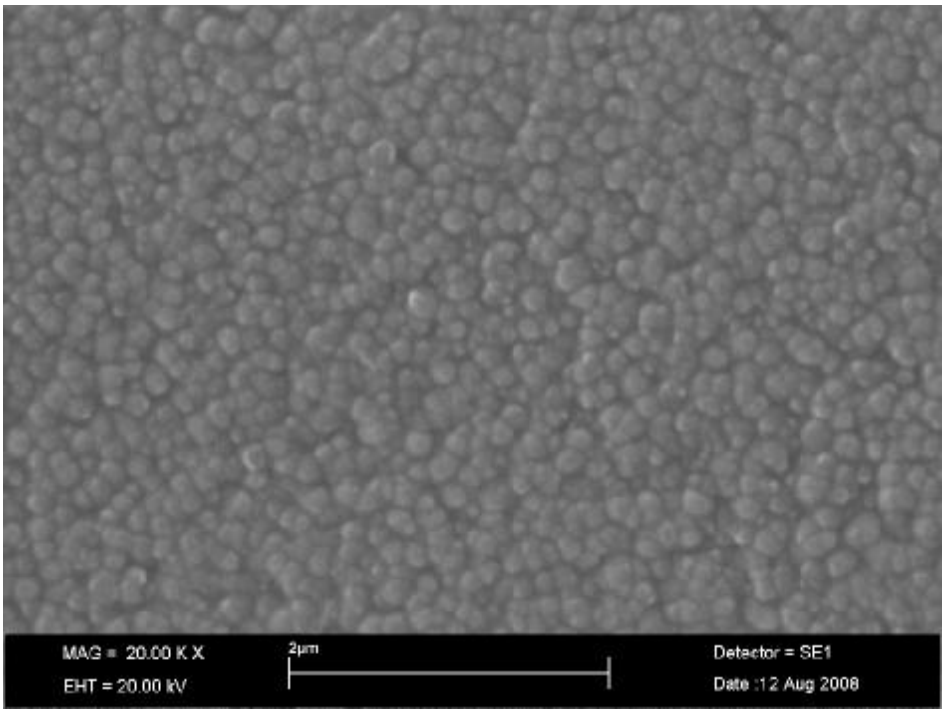
Tavlanmış filmlerin morfolojik yapısının tayini için Erciyes Ünivesitesi Fizik Bölümünde bulunan LEO-440 dijital bilgisayar kontrolü taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Filmlere çeşitli büyütme kapasitelerinde bakıldı. Tavlanmamış MnS filmin SEM görüntüsü şekil 4.27. de görülmektedir, şekilden de görüldüğü gibi MnS filmin homojen yapıda büyüdüğü ve küresel simetriye sahip olduğu görülmektedir. Çeşitli tavlama sıcaklıklarında filmin SEM görüntüleri şekil 4.27-4.32 de verilmiştir. Şekillerden filmler düzgün ve simetrik yapıya sahiptir.



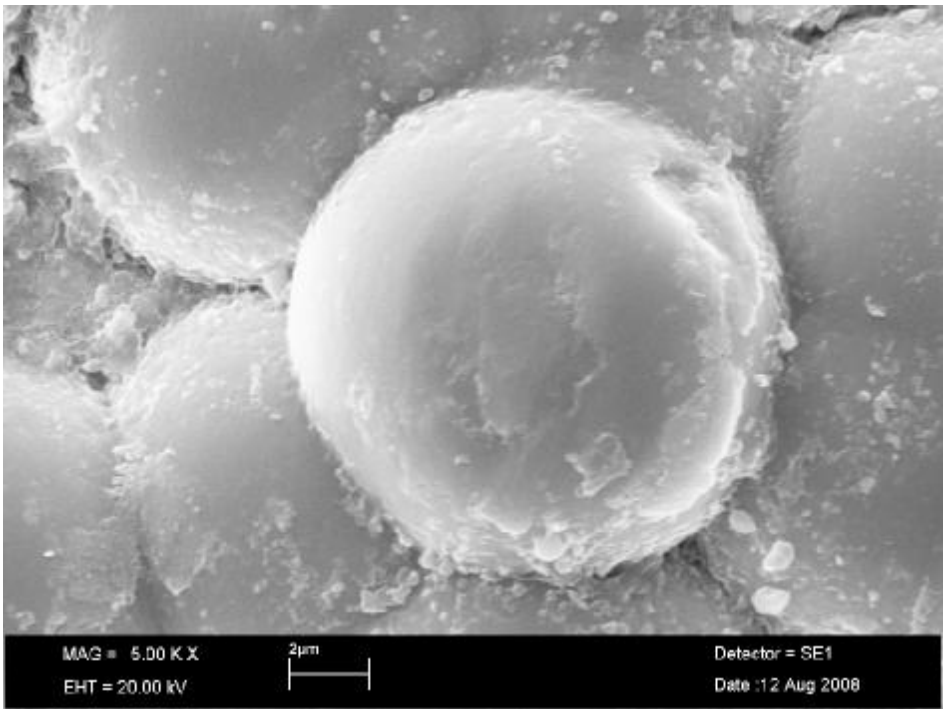
Şekil 4.27. 27 ^{o}C de elde edilmiş MnS yarıiletken filmin SEM görüntüsü



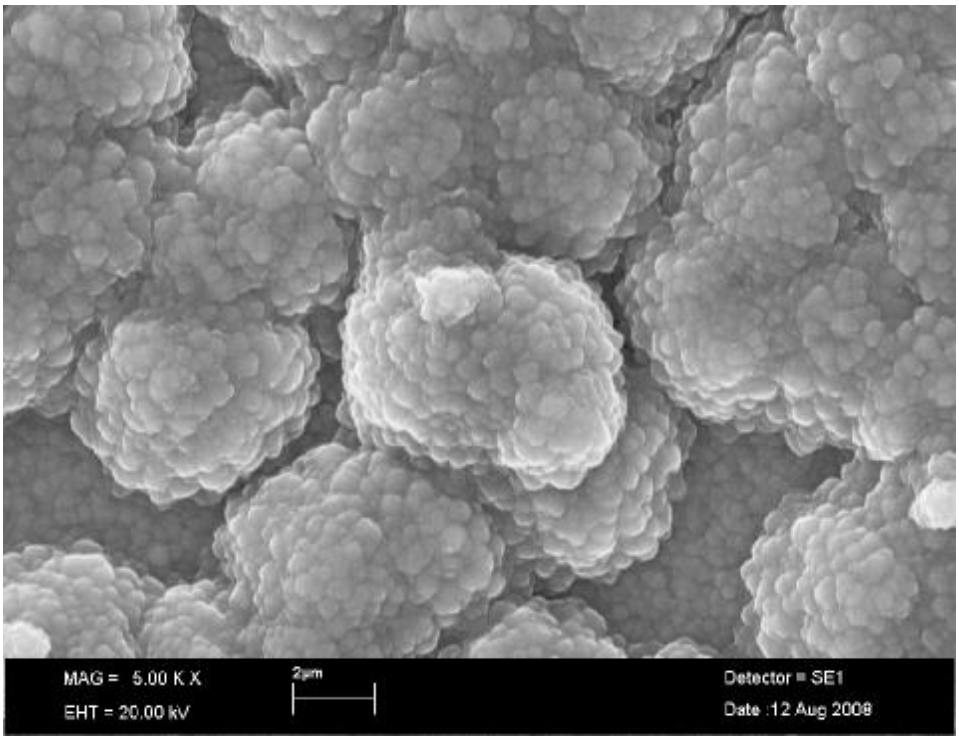
Şekil 4.28. 100 ^{o}C de bir saat tavlanmış MnS yarıiletken filmin SEM görüntüsü



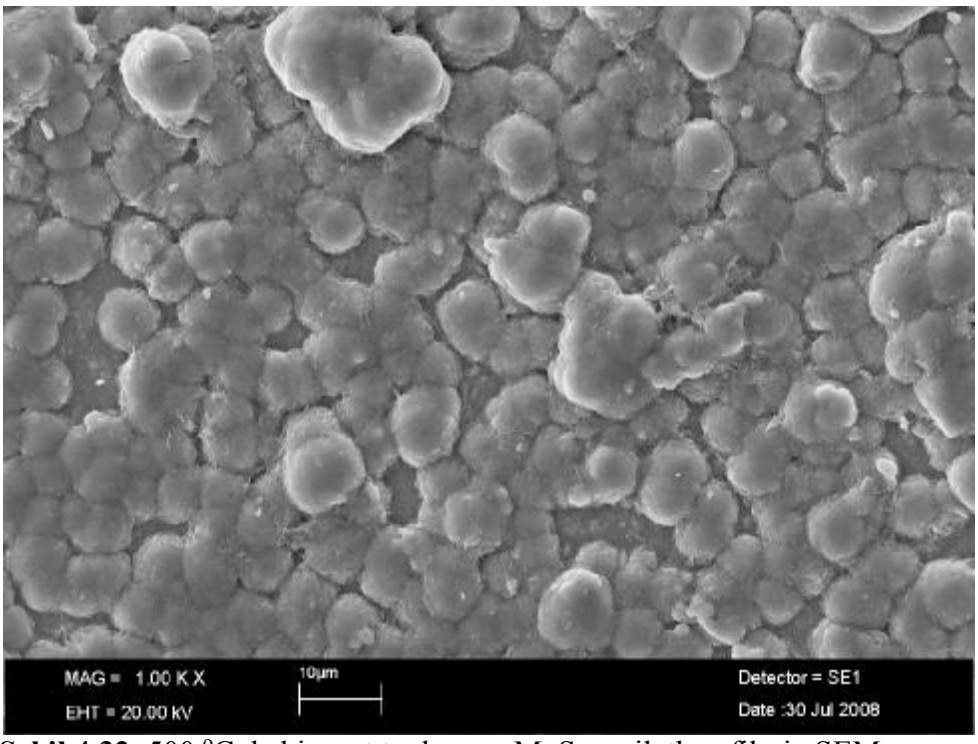
Şekil 4.29. 200 ^{o}C de bir saat tavlanmış MnS yarıiletken filmin SEM görüntüsü



Şekil 4.30. 300 ^{o}C de bir saat tavlanmış MnS yarıiletken filmin SEM görüntüsü



Şekil 4.31. 400 ^{o}C de bir saat tavlanmış MnS yarıiletken filmin SEM görüntüsü



Şekil 4.32. 500 ^{o}C de bir saat tavlanmış MnS yarıiletken filmin SEM görüntüsü

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

MnS ince filmleri Kimyasal Depolama Yöntemi kullanılarak 27-40-50-60-70-80 ^{o}C de cam alttabanlar üzerinde elde edildi. Filmlerin elde edilmesi için 27 ^{o}C de bir kez daldırma için 24 saat tutuldu. Daldırma işlemine film büyütme koşulları aynı olacak şekilde üç defa devam edildi**.** 40-50-60-70- 80 ^{o}C de elde edilen filmlerde ise 3, 4 ve 5 saat tutularak 3 daldırma gerçekleştirildi. Elde edilen filmler ardışık olarak 100-200-300-400-500 ^{o}C de azot ortamında bir saat süreyle tavlandı.

Kimyasal Depolama Yöntemi ile 27-40-50-60-70-80 ^{o}C de cam alttabanlar üzerinde elde edilen MnS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri % T-λ grafiklerinden elektromagnetik spektrumun görünür bölgesinde (400-700 nm) % 85-90 dolaylarında olduğu görüldü. Filmlerin yansıma katsayısı değeri görünür bölge için ortalama %10.86 civarında bulundu. İnce filmlerin bu yüksek geçirgenlik ve düşük yansıma değerlerinden dolayı güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılması çok uygundur. Tavlama ile filmlerin elektromagnetik spektrumun görünür bölgesinde (400-700 nm) geçirgenlik değerleri 300 ^{o}C tavlamaya kadar yaklaşık %10 oranında azalma gösterirken 400 ^{o}C den sonra gözle görülür bir oranda azalma gösterdi.

27-40-50-60-70-80 ^{o}C de elde edilen MnS ince filmlerin soğurma katsayısı grafiklerinde düşük enerjilerde soğurma katsayısı değerleri düşük olmakta enerjinin artışı ile soğurma bant içinde doğru artmaktadır. Filmlerin yasak enerji aralığı değerleri soğurma değerleri yardımı ile 3.70-3.90 eV civarında bulundu bu değerler hegzagonal yapıdaki MnS filmlerin yasak enerji aralığı ile uyum içinde olduğu görüldü. Tavlanmamış filmin yasak enerji aralığı 3.89 eV değerinde iken tavlama sıcaklığına bağlı olarak yasak enerji aralığı azalmış 500 ^{o}C de tavlama sonunda 3.46 eV değerine düşmüştür.

Filmlerin kırılma indisi (n) değerleri % T-λ eğrisi ve envelope (zarf) yöntemi kullanılarak bulundu. 40 ^{o}C de üretilen MnS ince filmin görünür bölgede (400-700 nm) arasında kırılma indisi değeri 300 ^{o}C de tavlama sıcaklığına kadar 2-2.04 aralığında değiştiği hesaplanmıştır. Bulunan bu değerlerin literatürde verilen MnS

ince filmin kırılma indisi değeri (2.03) ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. 400 ^{o}C tavlamada görünür bölgedeki kırılma indisi değeri 2.24, 500 ^{o}C deki tavlamada ise bu değerin 2.54 e çıktığı görülmüştür.

Kimyasal depolama yöntemi ile 27-40-50-60-70-80 ^{o}C sıcaklık değerlerinde cam alttabanlar üzerinde elde edilen MnS filmlerin X-ışını kırınım desenleri $2\theta=10^{o}$-80° arasında çekildi ve elde edilen filmlerin hepsinde çok keskin bir pik gözlendi. Yapılan hesaplamalardan sonra filmlerin kristal γ-MnS hegzagonal(wurtzite) yapıda c yönünde (002) düzlemi boyunca büyüdükleri görüldü. Elde edilen MnS yarıiletken ince filmleri azot ortamında ardışık olarak bir saat süreyle 100-200-300-400-500 ^{o}C de tavlandı. Tavlanan filmlerin kırınım deseni de $2\theta=10^{o}$-80° arasında çekildi. 300 ^{o}C ye kadar elde edilen filmlerde gözlenen keskin tek pik devam etmesine rağmen 400 ^{o}C itibaren küçük pikler görülmeye başlanmıştır. Filmler 300 ^{o}C' ye kadar hegzagonal doku içinde büyürken 400 ^{o}C tavlamadan sonra bir miktarının kübik yapıya dönüştüğü görülmüştür. 500 ^{o}C tavlamadan sonra kristal yapı polikristal bir yapıya dönüşmüştür. Filmlerin tanecik büyüklüğü tavlama sıcaklığına bağlı olarak 281-323 Å arasında hesaplanmıştır.

Elde edilen filmlerin kalınlık (t) değerleri, oda sıcaklığında spektrofotometre ile elde edilen optik geçirgenlik-dalga boyu (%T-λ) eğrisinden yararlanılarak hesaplandı. Filmlerin aynı koşullarda tekrarlanabildiği görüldü. Çözelti sıcaklığı, pH, konsatrasyon ve miktarının, alttaban ve alttaban sıcaklığın film üretiminde çok önemli yer tuttuğu yapılan deneyler sonucunda gözlendi. Filmlerin aktivasyon enerjisi yüksek sıcaklık bölgesinde 0.58 eV, düşük sıcaklık bölgesinde 0.2 eV olarak ölçüldü. İletkenlik $(1\text{-}8)\cdot10^{-6}$ $(\Omega.cm)^{-1}$ olarak ölçüldü. 27 ^{o}C de üretilen MnS ince filmlerin mobilite ölçümlerinden mobilite 80-350 cm^2/Vs, özdirenç $(0.1\text{-}2.3)\cdot10^{6}$ Ω.cm olarak ölçüldü.

MnS filmlerini oluşturmak için kullanılan Mn ve S elementlerinin atomik yüzdeleri EDAX analizi yapılarak bulundu. Çeşitli sıcaklıklarda üretilen MnS ince filmlerdeki % Mn ve % S ortalama olarak 1:0.83 oranında bulundu. Bu değer MnS ince filmin çok iyi sitokyometrik olduğunu göstermektedir. Ardışık olarak yapılan

tavlamalar sonucunda yapılan EDAX analizlerinden bu sitokyometrikliğin devam ettiği görüldü.

Filmlerin morfolojik yapısının tayini için dijital bilgisayar kontrolü taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Filmler çeşitli büyütme kapasitelerinde bakıldı. MnS filmi homojen ve düzgün yapıda büyüdüğü görüldü. Kristal taneciklerin küresel bir simetriye sahip olduğu görüldü. Filmlerin tanecik büyüklüğünün tavlama sıcaklığına bağlı olarak (281-323 Å) arasında değiştiği hesaplandı.

5.1. Öneriler

Bu çalışmada, Kimyasal Depolama Yöntemi ile 27-40-50-60-70-80 ^{o}C de cam alttabanlar üzerinde elde edildi. MnS filmlerinden elde ettiğimiz sonuçların (optiksel ve yapısal) literatürdeki birçok sonuçtan daha iyi olduğunu gördük. Bundan sonraki çalışmalarımızda farklı pH değeri, farklı mangan ve kükürt kaynağı kullanarak MnS ince filmleri elde edilecektir. Bu ince filmleri oda koşullarında tavlayarak optiksel, yapısal ve elektriksel özelliklerin nasıl değiştiği araştırılacaktır. MnS ince filmlerinin oda sıcaklığındaki yüksek optik geçirgenliğinden dolayı güneş pili yapımında pencere(n-tipi) materyali olarak kullanmayı düşünüyoruz.

KAYNAKLAR

ACHOUR, G,S., TALAT, H., 1986. Effect of thermal annealing on the cathodoluminescence of evaporated CdS films. Thin Solid Films, 144:1-6.

ADLER, R.J., PICRAUS, S.T., 1985. Repetitively Pulsed Metal Ion Beams for Ion Implantation, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, 6, 123.

AFIFI,H.H., MAHMOUD, S.A., ASHOUR,A.,1995. Structural study of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis. Thin Solid Films,263:248-251.

AL-DOURI, A.A.J., HEAVENS, O.S., 1983. The Influence Of Deposition Parameters On The Optical Properties And Growth Of ZnS Films, Thin Solid Films,100:273-281.

AN, C., TANG, K., LIU, X., LI, F., ZHOU, G., QIAN, Y., 2003. Hydrotermal Preparation of α-MnS Nanorods from Elements. Journal of Crystal Growth, 252: 575-582.

BEN NASR, T.., KAMOUN, N., GUASCH, C., 2006. Structure surface compositin and electronic properties of Zinc Sulphide Thin Films. Materials Chemistry and Physics, 96:84-89.

_____, 2008. Physical properties of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition. Applied Surface Science, 254: 5039–5043.

BHATTACHARYYA , D., CARTER,M.J., 1996. Effect of substrate on the structural and optical properties of chemical-bath-deposited CdS films. Thin Solid Films, 288:176-18.

BLAKMORE, J.S., 1985. Solid State Physics (2nd Edition). Cambridge Uni. Pres, London, UK, p: 506.

CAFEROV, T., 1998. Yarıiletken Fiziği. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul, 200s.

_____, 2000. Katıhal Elektroniği. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul, 234s.

CHAVHAN,S.D., SENTHILARASU,S., LEE,S.H.,2008 .Annealing effect on the structural and optical properties of a Cd1-xZn_xS thin film for photovoltaic applications. Applied Surface Science, 254: 4539–4545.

CHIKOIDZEA, B, E., DUMONTA,Y., VON BARDELEBENC,H.J., GLEİZED,J., GOROCHOVA, O., 2007. Effect of oxygen annealing on the Mn^{2+} properties in ZnMnO Films.Solid State Communications, 143: 562-565.

ÇETİNÖRGÜ, E., GÜMÜŞ, C., ESEN,R.,2006.T Effects of deposition time and temperature on the optical propertiesof air-annealed chemical bath deposited CdS films.Thin Solid Films, 515:1688–1693.

DİKİCİ, M., 1993.Katıhal Fiziğine Giriş.Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun,276 s.

DURLU, T., 1992. Katıhal Fiziğine Giriş. Set ofset Ltd, Ankara, 313s.

El-WAHABB, E.A, FARID, A.M., (Baskıda). Electrical conductivity and optical absorption of (Ge2S3)1(Sb2Te3)1 amorphous thin films. Journal of Alloys and Compounds.

ENGİN, R.,1995.Güneş pilleri, Van 1995,152s.

ERAT, S., METİN,H., ARI,M.,2008. Influence of the annealing in nitrogen atmosphere on the XRD, EDX, SEM and electrical properties of chemical bath deposited CdSe thin films. Materials Chemistry and Physics, 111: 114–120.

ERDİK, E., SARIKAYA, Y., 1984. Temel Ünversite Kimyası. Hacettepe-Taş Kitabevi, Ankara,1165s.

ESEN, R., 1986. Amorf Silisyum Karbür Filmlerin Hazırlanması ve Çeşitli Fiziksel Özelliklerin Ölçümü. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 1-107.

FAN, D., WANG, H., ZHANG, T., CHENG, J., YAN. H., 2003. Direct fabrication of Oriented MnS Thin Films by Chemical Bath Deposition. Surface Reviw and Letters, 1: 27-31.

FAN, D., YANG, X., WANG, H., ZHANG, Y., YANG, H., 2003. Photoluminescence of MnS thin films prepered by Chemical Bath Deposition. Physica B, 337: 165-167.

FAN, D., WANG, H., ZHANG, Y., CHENG, J., YAN, H., 2003. Preparation of Crystalline MnS Thin Films by Chemical Bath Deposition. Material Chemistry and Physics, 80: 44-47.

FUH, A., GALLİİNGER,R. P., SCHUSTER, P., ADOLPH AND O, J., 1992. The effects of post-deposition annealing on ZnS: Mn film crystalline structure and electroluminescent characteristics. Thin solid Films, 207: 2202-205.

GÖDE, F., 2007. Kimyasal Çözeltidepolama Yöntemiyle Elde Edilen ZnS Yarıiletken Filmlerinin Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Fizik Bölümü, 115s.

GREEN, M.A., 1982. Solar Cells operating principles technology. Üniversty of new South wales,Australia, 272s.

GÜMÜŞ, C.,1998. ZnS:Mn İnce Film Elektrolüminans Çalışması. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora tezi,145s.

HANKARE,P.P.,CHATE,P.A.,SATHE,D.J.,ASABE,M.R.,JADHAV,B.V(2008). Comparative study of zinc selenide photoelectrode annealed at different temperatures. Solid State Sciences, 10(12*):*1970-1975.

HARI, P., BAUMER,M., TENNYSON,W.D., BUMN.L.A., 2008. ZnO nanorod growth by chemical bath method. Journal of Non-Crystalline Solids, 354 2843–2848.

HIGUCHI, S., USHIO, M., NAKANISHI, Y., TAKAHASHI, K., 1988. The Structural Changes of ZnS:Mn Thin Films With Post- Deposition Annealing.Appication Surface Science, 33-34: 667-676.

HIIE, J., DEDOVA, T., VOLDNA, V., MUSKA, K., 2006. Comparative study of CBD and Spray Pyrolsis: annealing effect. Thin Solid Films, 511-512:43-447.

HOLLERMAN,W.A., BERGERON, N.P., GOEDEKE, S.M., ALLİSON, S.W., MUNTELE, C.I., ILA,D., MOORE, R.J., 2007. Annealing effects of triboluminescence production on irradiated ZnS:Mn. Surface Coatings technology, 201:8382-8387.

KABAK, M., 2004. X-Işınları Kristalografisi. Bıçaklar Kitabevi, Ankara, 234s.

KALE,R.B., LOKHANE,C.D., 2004. Influence of air annealing on the structural, optical and electrical properties of chemically deposited CdSe nano-crystallites. Applied Surface Science, 223 :343–351.

_____ , 2005. Influence of air annealing on the structural, morphological, optical and electrical properties of chemically deposited ZnSe thin film. Applied Surface Science, 252: 929–938.

KAO, K.C., HWANG, W., 1979. Electrical Transport in Solids. International Series in The Science of The Solid State. Pergamon Press, Manitoba, Canada, 345s.

KITTEL, C., 1986. Introduction to Solid State Physics. Library of Congress Cataloging in Publication in Canada, 646s.

KOLHE,S., KULJARNİ, S.K., NİGAVEKAR, A.S., 1984. Effects of air annealing on chemincally deposited CdS films exmained by XPS and XRD. Solar Energy Materials, 10:47-54.

KOUTSOGEORGİS,D.C., MASTIO, E.A., CRANTON, W.M., THOMAS, C.B., 2001. Pulsed KrF laser annealing of ZnS:Mn laterally emitting thin film electroluminescent displays. Thin Solid Films, 383:.31-33.

KÖROĞLU, G., 2005.Bileşik Yarıiletken Filmlerde Fotoiletkenlik Ölçümleri. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 94s.

LOKHANDE,C.D., 1990. Chemical deposition of CdS thin films from an acidic bath.Materials Chemistry and Physics, 26:405-409.

LOKHANDE, C.D., GADAVE, K.M., 1994. Chemical Deposition of MnS Films from Thiosulphate Bath. Tr. J. of Physics, 18: 83-87.

LOKHANDE, C.D., ENNAOUI, A., PATIL, P.S., GIRSING, M., MULLER, M., DIESNER, K., TRIBUTSCH, H., 1998. Process and characyerisation of Chemical Bath Deposited Mangahez Sulphide (MnS) Thin Films. Thin Solid Films, 330: 70-75.

LOKHANDE, C.D., MANE, R.S., 2000. Chemical Dposition Method for Metal Chalcogenide Thin Films. Material Chemistry and Physics, 65: 1-31.

LONG.F, WANG,W.M., CUI,Z.K., FAN,L.Z., ZOU,Z.G., JİA,T.K., (Baskıda).An improved method for chemical bath deposition of ZnS thin films.Chemical Physics Letters .

LOZADA-MORALES,R., RUBÍN-FALFÁN,M.,ZELAYA-ANGEL,O., RAMÍREZ-BON,R.,1998. Characterızatıon Of Cubıc CdS Thin Films Annealed İn Vacuum. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 59:1393-1398

MANSUR, F., 2005. Püskürtme Yöntemi ile Hazırlanan SnO_2 İnce Filmlerin Özellikleri. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans tezi, 81s.

MÁRTIL., G. GONZÁLEZ-DÍA,G., SÁNCHEZ-QUESADA , F., 1984. Temperature and bias effects on the electrical properties of CdS thin films prepared by r.f. sputtering. Thin Solid Films,144:327-334.

MASTIO,E.A.,CRANTON,W.M., THOMAS, C.B., FOGARASSY, E., DE UNAMUN, S., 1999. Pulsed KrF laser annealing of RF sputtered ZnS:Mn thin films.Applied Surface Science 138–139:35–39

MAYEN-HERNANDEZ,A.S., JIMENEZ-SANDOVAL, S., CASTENADO-PEREZ, R., TORRES-DELGADO, G., S. CHAO, B., JIMENEZ-SANDOVAL, O., 2003. Preparation and Characterization of poycrystalline MnS Thin Films by the Rf-Sputtering Technique above Room Temparature. Journal of Crystal Growth, 256: 12-19.

MAYÉN-HERNÁNDEZA, S.A., TORRES-DELGADOA, G., CASTANEDO-PÉREZA, R., MÁRQUEZ MARÍNA, J., GUTİÉRREZ-VİLLARREALB, M., ZELAYA-ANGEL, O., 2007. Effect of the sintering temperature on the photocatalytic activity of $ZnO+Zn_2TiO_4$ thin films. Solar Energy Materials and Solar Cells, 91 :1454-1457.

MEYER,R.J., 1972. Indroduction to Classial and Modern Optics.Prentice-Hall, 471-478.

MOTT, N. F., DAVIS, E. A., 1979. Electronic Process in Noncrystalline Materials. Clarendon Press, Inc. Oxford, pp 273-274.

MURGATROYAD, P.N., 1970. Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel Effect. J. Phys. D: Appl. Phys, 3, 151-156.

MU,J., DANYING GU,D., XU,Z., 2005. Effect of annealing on the structural and optical properties of non-coated and silica-coated ZnS:Mn nanoparticles. Materials Research Bulletin, 40:2198-2204.

NAIR, M.T.S., MATA, C.L., GOMEZDAZA, Q., NAIR, P.K., 2003. Copper Tin Sulfide Semiconductor Thin Films Producted by Heating SnS-CuS Layers Deposited from Chemical Bath. Semiconductor Science Tecnology, 18: 755-759.

NAIR, P.K., NAIR, M.T.S., GARCÍA, V.M., ARENAS, O.L., PEÑA, Y., CASTİLLO, A., AYALA, I.T., GOMEZDAZA, O., SÁNCHEZ, A., CAMPOS, J., HU, H., SUÁREZ, R., RİNCÓN,M.E., 1998. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. Solar Energy Materials and Solar Cells, 52:313-344.

NKUM, R.K., ADIMADO, A., and TOTOE, H., 1998. Band Gap Energies of Semiconducting Sulphides and Selenides. Materials Science and Engineering.B55: 102-108.

OIDOR-JUA'REZ, I., GARCIA-LIMENEZ, P., TORES-DELGADO, G., CASTENADO-PEREZ, R., JIMENEZ-SANDOVAL, O., CHAO, B., JIMENEZ-SANDOVAL, S., 2002. Substrate Temparature Effects on the Growth and Properties of γ-MnS Thin Films Grown by Rf Sputtering. Materilas Research Bulletin, 37: 1749-1754.

OUMOUS,H., HADIRI,H., 2001. Optical and electrical properties of annealed CdS thin films obtained from a chemical solution. Thin Solid Films,386:87-90.

ÖZKAN, Ş., 2007. Ultrasonik Kimyasal Puskurtme Tekniği ile Elde Edilen CdS Filmlerinin Bazı Fiziksel Ozelliklerinin İncelenmesi. Eskisehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitusü, Doktora Tezi, Fizik Bölümü, Eskişehir, 248s.

PANKOVE, J. I., 1971. Optical Process in Semiconductors. Dover Publications, Inc. New York, 422s.

P.PROPONİK, M.A., P.K. BASU, A., 1998. A solition growth teehmakie forthe deposition of MnS thin films. Thin solid films, 158: 271-275.

RAMI, M., BENAMAR,E., FAHOUME, M., CHRAİBİ, F., ENNAOUİ , A., 1999. Effect of the cadmium ion source on the structural and optical properties of chemical bath deposited CdS thin films. Solid State Sciences, 1:179-18.

RAMOHAN, N., SZPUNAR, J.A., 2000. Monte-Carlo simulation of Goss texture development in silicon steel in the presence of MnS particles. Materials Science and Engineering A, 289: 99–108

RAN, F., MIAO, L., TANEMURA ,S., TANEMURA ,M., CAO, Y., TANAKA ,S., SHIBATA,N., 2008. Effect of annealing temperature on optical properties of Er-doped ZnO films prepared by sol–gel method. Materials Science and Engineering B, 148: 35–39.

R.B. KALE A, LOKHANDE,C.D., 2005. A Influence of air annealing on the structural, morphological, optical and electrical properties of chemically deposited ZnSe thin films. Applied Surface Science, 252: 929–938.

SARTALE, S.D., SANKEPAL, B.R., LUX-STEINER, M., ENNARUİ, A., 2005. Preporation of nanocrystalline ZnS by a new chmical bath deposition route. Thin Solid Films, 40-481:168-172.

SEGHAIR, S., KAMOUN, N., BİRİNİ, R., AMARA A.B., 2006. Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition. Materials Chemisry and Physics, 97:71-80.

SIMMONS, J.G., 1965. Richardson-Schottky Effect in Solids. Pyhs. Rev. Lett, 15: 967-968.

SHINDE, V.R., LOKHANDE, C.D., MANE,R.S., HAN,S.H., 2005. Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemicalbath deposition: annealing effect. Applied Surface Science, 245: 407–413.

STREETMAN, B.G.,1980. Solid State Electronic Devices. Prentice Hall Int., New Jersey.

TANUSEVSKI, A., 2003. Optical and Photoelectric Properties of SnS Thin Films Prepared by C.B.D. Semiconductor Science and Technology, 18: 501-505.

VIDALES-HURTADO,M.A., ENDZA-GALY'AN,A., 2008. Optical and structural characterization of nickel oxide-based thin films obtained by chemical bath deposition. Materials Chemistry and Physics, 107: 33–38.

YU, Z., DU, ., GUO, S., ZHANG, J., MATSUMOTO, Y., 2002. CoS Thin Films Prepared with Modified Chemical Bath Deposition. Thin Solid Films, 415: 173-

YUE,G.H., W. WANG,W.,WANG,L.S., WANG,X., YANG,P.X., CHEN,Y., PENGA,D.L., (Baskıda). The effect of anneal temperature on physical properties of SnS films. Journal of Alloys and Compounds.

ZHAN,Y., JIANGUO LU,J., CHEN,L., YE,Z., 2007. Properties of N-doped ZnO thin films in annealing process. Solid State Communications, 143 :562-565.

ZHANG, Y., WANG, H., WANG, B., YAN, H., YOSHIMURA, M., 2002. Low-Temparature Hydrotermal Synthesis of Pure Metastable γ(?)-Manganese Sulfide (MnS) Crystallites. Journal of Crystal Growth, 243: 214-217.

ZHANG,Y., WANG, H., WANG, B., XU, H., YAN, H., YOSHIMURA, M., 2003. Hydrotermal Synthesis of Metastable γ-Manganese Sulfide Crystallites. Potical Materials, 23: 433-437.

ZOR, M., 1991. Modern Fizik Maddenin Elektriksel İletkenlik Özellikleri. Anadolu Universitesi Yayınları, 99S.

WANG, S., 1989. Fundamentals of semiconductor theory and devicess physics. PrenticeHall, NJ / USA, p: 864.

WEI,X.Q., ZHANG,Z., LİU, M., CHEN,C.S., SUN, G.,XUE, C.S, ZHUANG, H.Z., MAN, B.Y., 2007. Annealing effect on the microstructure and photoluminescence of ZnO thin films. Materials Chemistry and Physics 101: 285–290

WILSON, J.I.B., WOODS, J., 1973. The electrical properties of evaporated films of cadmium sulphide. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 34:171-181.

htt://host.niğde.edu.tr

ÖZGEÇMİŞ

Kayseri ilinin Sarız ilçesinde 7 Temmuz 1978 tarihinde doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Sarız ilçesinde tamamladım. 1995 yılında İnönü Üniversitesi Fizik Bölümünü kazandım. Bu bölümden 1999 yılında mezun oldum. Aynı yıl Zonguldak ilinde öğretmenlik mesleğine başladım. Daha sonra 2000-2001 Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünün açmış olduğu Yüksek Lisans sınavını kazandım. 2004 yılında Yüksek Lisans Eğitimimi tamamladım. 2005 Yılında Doktora öğrenimine başladım. Halen Mutlu İlköğretim Okulun da öğretmen olarak görev yapmaktayım.