

**ZnSe YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİNİN
KARAKTERİZASYONU**

EMEL YILDIRIM

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
TEMMUZ – 2013**

**ZnSe YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİNİN
KARAKTERİZASYONU**

EMEL YILDIRIM

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Doç. Dr. Hülya METİN**

**MERSİN
TEMMUZ – 2013**

Emel YILDIRIM tarafından Doç. Dr. Hülya METİN danışmanlığında hazırlanan "ZnSe Yarıiletken İnce Filmlerinin Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Doç. Dr. Hülya METİN

Yrd.Doç. Dr. Serdar YILMAZ

Yrd.Doç.Dr. Selma ERAT



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11/07/2013 tarih ve 2013.13/.../389 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN
Enstitü Müdürü



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ZnSe YARIİLETKEN İNCE FİMLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Emel YILDIRIM

ÖZ

Çinko selenür ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile cam alt tabanlar üzerine depolanmıştır. Bu filmlerin optiksel, yapısal ve elektriksel özellikleri ile hava ortamında farklı sıcaklıklarda tavlamanın bu özellikler üzerindeki etkileri XRD, SEM, EDX ve 4'lü Prop Yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnSe İnce Filmi, Kimyasal Depolama Yöntemi, Yasak Enerji Aralığı , 4'lü Prop Yöntemi

Danışman: Doç. Dr. Hülya METİN, Mersin Üniversitesi, Fizik Ana Bilim Dalı

CHARACTERIZATION of ZnSe SEMICONDUCTOR THIN FILMS

Emel YILDIRIM

ABSTRACT

Zinc Selenide thin films were deposited on the glass substrate by using Chemical Bath Deposition Method. The structural, optical and electrical properties of these films and the effect of annealing in air atmosphere at different temperatures were determined by using XRD, SEM, EDX and Four Point Prope Technique.

Key Words: ZnSe Thin Films, Chemical Bath Deposition, Optical Band Gap, Four Point Prop Technique.

Advisor: Doç. Dr. Hülya METİN, Department of Physics, University of Mersin

TEŞEKKÜR

Gerek ders aşamasında gerekse tez aşamasında bir anne gibi bana her türlü yardımı yapan sevgili tez danışmanım, değerli hocam Doç. Dr. Hülya Metin'e çok teşekkür ederim.

BAP-FBE FB (EY) 2012-2 YL nolu proje kapsamında gerçekleştirilen bu çalışma için Mersin Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

X-ışınımı enerji dağınımı (EDX) analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve 4'lü prop yöntemiyle elektriksel ölçümlerinde yardımcı olan Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM) çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

X-ışını kırınım deseni (XRD) analizinde yardımcı olan Erciyes Üniversitesi Fizik Bölümünden Prof. Dr. Mehmet Arı ve öğrencilerine teşekkürlerimi sunarım.

Yaptığım her işte arkamda değil hep yanımda olan, haklarını asla ödeyemeyeceğim çok güzel ve çok özel iki insana, canım annem ve babam Emine-Nejmi YILDIRIM'a; gönlü hep yanımda olan biricik canım kardeşim Elif YILDIRIM GÜNGÖR'e ve ilk gördüğümüz anda ailemize yürekten katılmasını dilediğimiz ikinci kardeşim Cengiz GÜNGÖR'e her türlü desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım. Sabahları erkenden kalkıp geç saatlere kadar benimle oturan, laboratuvarında hafta sonları benimle olan anne ve babama tekrar teşekkür ederim.

Çok sevgili teyzelerim, dayılarım, kuzenlerim, dedem ve anneanneme beni hep sevgiyle besleyip yaşam enerjimi yükselttikleri için teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrencisi sevgili arkadaşlarıma, MEİTAM'da filmlerin kesimini ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümlerini yapan arkadaşım Ersan HARPUTLU'ya ve laboratuvarında beni yalnız bırakmayan sevgili arkadaşım Ebru KIR'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
3. MATERYAL VE METOT	10
3.1. İNCE FİLM DEPOLAMA TEKNİKLERİ	11
3.1.1 Fiziksel Buhar Biriktirme Tekniği (PVD).....	11
3.1.2 Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği (CVD).....	12
3.1.3 Atmalı Katodik Vakum Ark Depolama Sistemi (PFCVAD).....	14
3.1.4 SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Tekniği.....	15
3.1.5. Elektrokimyasal Depolama Yöntemi.....	16
3.1.6. Kimyasal Depolama Yöntemi.....	18
3.2. KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE ZnSe İNCE FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ.....	19
3.3. OPTİKSEL ÖZELLİKLER.....	20
3.3.1. Optik Geçişler.....	20
3.3.2. Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	25
3.3.2.1. Soğurma Katsayısının Hesaplanması.....	25
3.3.2.2. Yasak Enerji Aralığının Bulunması.....	30
3.3.2.3. Film Kalınlığının Belirlenmesi.....	33
3.4.YAPISALÖZELLİKLER.....	35
3.4.1. X-Işınlarının Oluşması ve Özellikler.....	35
3.4.1.1. Karakteristik X-ışınları spektrumu.....	35
3.4.1.2. X-ışınlarının üretimi.....	38
3.4.2. X-Işınlarının Kırınımı.....	40

3.4.2.1. Bragg yansıma koşulu.....	42
3.4.2.2. X-Işınları kırınım yöntemleri.....	44
3.4.3. Miller İndisleri.....	47
3.4.4. XRF (X-Işını Kırınımı) Cihazı.....	50
3.4.4.1. XRF Spektrometri.....	50
3.4.4.2. EDXRF.....	51
3.4.5. X-Işını kırınım (XRD) cihazı.....	51
3.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	52
3.4.5.1. Çalışma prensibi.....	53
3.4.5.2. Demet numune etkileşimi ve sonuçları.....	54
3.5. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER.....	56
3.5.1. Ohm Yasası ve Elektriksel İletkenlik.....	57
3.5.2. İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı.....	59
3.5.3. 4'lü Prop Yöntemi.....	60
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	63
4.1. ZnSe FİMLERİNİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	63
4.2. ZnSe İNCE FİMLERİNİN BÜYÜME HIZLARININ BELİRLENMESİ.....	67
4.3. HAVA ORTAMINDA TAVLAMANIN ZnSe FİMLERİNİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	68
4.4. HAVA ORTAMINDA TAVLANAN ZnSe FİMLERİNİN X-IŞINI İLE KARAKTERİZASYONU.....	72
4.5. ZnSe FİMLERİNİN HAVA ORTAMINDA TAVLANMASININ TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	78
4.6. ZnSe FİMLERİNİN HAVA ORTAMINDA TAVLANMASININ X-IŞINI ENERJİ DAĞINIMI (EDX) ÖLÇÜMLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	82
4.7. HAVA ORTAMINDA TAVLAMANIN ZnSe FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	85
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	90
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ.....	99

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. Elektromanyetik spektrumda X-ışınlarının yeri.....	35
Çizelge 3.2. Önemli K serilerinin dalga boyları (Å cinsinden)	38
Çizelge 4.1. Farklı depolama sürelerinde farklı kalınlıklarda elde edilen ZnSe ince filmleri için enerji aralığının kalınlıkla değişimi.....	66
Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan ZnSe ince filmleri için enerji aralığı değişimi.....	71
Çizelge 4.3. Tavllanmış ve tavlansız filmlerin yarı maksimum genişliği , tanecik büyüklüğü , dislokasyon kusuru, birim alandaki kristallerin sayısı ve gerilmesi.....	77
Çizelge 4.4. Hava ortamında farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnSe filmlerinin elektriksel özellikleri için yapılan hesaplamaların sonuçları.....	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 3.1. Flat band ve $E(k)$ - k çizimi için değişik optik geçişlerin karakteristiği.....	21
Şekil 3.2. İnce bir tabakadaki soğurma.....	27
Şekil 3.3. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi.....	28
Şekil 3.4. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi.....	31
Şekil 3.5. Enerji düzeyleri. Sıkça gözlenen karakteristik X-ışınları spektral hatlara ait izinli elektron geçişleri oklarla gösterilmiştir. Altın atomunun K- ve L- serileri ve kuantum sayıları.....	37
Şekil 3.6. Yüksek vakumlu bir X-ışını tüpünde akkor halindeki katottan kopan elektronlar, yüksek gerilimin etkisiyle hızlanır ve içten soğutulan anot metaline çarpar.....	39
Şekil 3.7. Bir X-ışınları tüpünü şematik gösterimi.....	39
Şekil 3.8. 1 ve 2 numaralı ışın dalgalarının A) tam sönümlü B) tam destekleyici C) kısmen sönümlü hali.....	41
Şekil 3.9. Bir kristalin değişik düzlemleri tarafından yansıtılan X-ışınlarının, aynı fazda yayılabilmesi için, ışınlar arasındaki yol farkının (d), kullanılan X-ışını dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir.....	42
Şekil 3.10. Brag eşitliğinin şematik gösterimi.....	43
Şekil 3.11.(a). Filmin gelen demet ve toz kristale göre durumu ve konilerin oluşumu, (b) Filmin açıldığı vakit konileri belirleyen daire halkaları.....	46
Şekil 3.12. Miller İndisleri.....	49
Şekil 3.13. Miller İndisleri.....	49
Şekil 3.14. Miller İndisleri.....	50
Şekil 3.15: EDXRF.....	51
Şekil 3.16. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi.....	54
Şekil 3.17. Elektron demeti ve numune arasındaki etkileşim.....	55

Şekil 3.18. Elektrik alanda elektron ve deşiklerin hareketi. Akım ve taşıyıcı hızının yönleri gösterilmiştir.....	57
Şekil 3.19. Dörtlü Prop Yöntemi için şematik gösterim.....	61
Şekil 4.1. ZnSe filminin farklı depolama sürelerinde %T- λ grafiği.....	64
Şekil 4.2. Tavlanmamış ZnSe filminin farklı depolama sürelerinde $\alpha^2 - h\nu$ grafiği...65	
Şekil 4.3. ZnSe filminin kalınlık-zaman grafiği.....	67
Şekil 4.4. Hava ortamında tavlanan ZnSe filminin %T- λ grafiği.....	68
Şekil 4.5. Hava ortamında tavlanan ZnSe filminin $\alpha^2 - Enerji (h\nu)$ grafiği.....	69
Şekil 4.6. Hava ortamında tavlanan ZnSe filminin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi grafiği.....	71
Şekil 4.7. Tavlanmamış ZnSe filminin X-ışınımı kırınım desenleri.....	73
Şekil 4.8. 373K’de tavlanan ZnSe filminin X-ışınımı kırınım desenleri.....	73
Şekil 4.9. 473K’de tavlanan ZnSe filminin X-ışınımı kırınım desenleri.....	74
Şekil 4.10. 573K’de tavlanan ZnSe filminin X-ışınımı kırınım desenleri.....	74
Şekil 4.11. 673K’de tavlanan ZnSe filminin X-ışınımı kırınım desenleri.....	75
Şekil 4.12. 773K’de tavlanan ZnSe filminin X-ışınımı kırınım desenleri.....	75
Şekil 4.13. Tavlanmamış ZnSe filminin SEM görüntüsü	79
Şekil 4.14. 373 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin SEM görüntüsü.....	79
Şekil 4.15. 473 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin SEM görüntüsü.....	80
Şekil 4.16. 573 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin SEM görüntüsü.....	80
Şekil 4.17. 673 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin SEM görüntüsü.....	81
Şekil 4.18. 773 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin SEM görüntüsü.....	81
Şekil 4.19. Tavlanmamış ZnSe filminin EDX analizi.....	82
Şekil 4.20. 373 K’ de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin EDX analizi.....	83
Şekil 4.21. 473 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin EDX analizi.....	83

Şekil 4.22. 573 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin EDX analizi	84
Şekil 4.23. 673 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin EDX analizi	84
Şekil 4.24. 773 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin EDX analizi	85
Şekil 4.25. Hava ortamında farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnSe filminin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi	87
Şekil 4.26. Hava ortamında farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnSe filminin aktivasyon enerjisi grafiği	88

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

CBD	: Kimyasal Depolama Yöntemi
CdS	: Kadmiyum Sülfür
ZnS	: Çinko Sülfür
ZnSe	: Çinko Selenür
EDX	: X-Işını Enerji Dağılımı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınımı
RBS	: Rutherford Geri Saçılım Spektrometresi
XRF	: X-Işınları Floresans Spektroskopisi
TEM	: Geçirmeli Elektron Mikroskobu
TRMC	: Zamana Bağlı Mikrodalga İletkenlik
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
RHEED	: Yansımali Yüksek Enerjili Elektron Kırınımı
FWHM	: Yarı Maksimum Genişlik

YS	: Yüksek Sıcaklık
DS	: Düşük Sıcaklık
μ	: Mobilite
σ	: İletkenlik
α	: Soğurma Katsayısı
τ	: Yaşam Süresi
λ	: Dalga Boyu
E_g	: Yasak Enerji Aralığı
E_F	: Fermi Enerjisi
E_v	: Valans Bandı Enerjisi
E_c	: İletkenlik Bandı Enerjisi
E_a	: Aktivasyon Enerjisi

1. GİRİŞ

2000 yılında Fizik alanında Nobel ödülü kazanan Zhores I. Alferov'un "Şimdi artık modern katıhal fiziği yarıiletken heteroyapılar olmadan düşünülemez." sözü yarıiletkenlerin ve yarıiletkenlerle ilgili çalışmaların önemini en güzel şekilde açıklamaktadır. Günümüzde özellikle II-VI (IIB-VIA) elementlerinin oluşturduğu yarıiletken bileşikler, insanların hayatını kolaylaştıran uydulardan bilgisayarlara, fabrikalardan elektrikli ev aletlerine kadar teknolojinin temelini oluşturan diyotlarda, fotovoltaiklerde, ince film transistörlerde, güneş pillerinde, fotodedektörlerde, elektrolüminesans ve fotolüminesans cihazlar gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Yaygın olarak kullanılan fotoiletken filmler CdS, ZnS, CdSe, ZnSe, CdTe, GaAs, Ge, Si, PbS vb. ve bazı organik materyallerdir. Geniş band aralığıyla ($E_g=2,7$ eV) eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan II-VI bileşiği ZnSe; yaygın olarak optik, güneş enerjisi ve sensör materyallerinde, özellikle mavi-yeşil diyot lazerlerde kullanılır. Araştırmacılar son yıllarda ZnSe nanokristal uygulamaları için ince filmlerin daha da ince hazırlanma teknolojisi ve kristallerin özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde durmaktadırlar [1].

II-VI grubu yarıiletkenlerinden CdS, Cu(In, Ga)(S,Se)₂ temel güneş pillerinde tampon tabaka olarak önemli bir rol oynar. Buna karşın Cd, endüstriyel üretim ve çevre kirliliği açısından toksik etkiye sahiptir. CdS'ün yerini toksik olmayan, mavi spektrum aralığında bir tampon tabakanın alması gereklidir. 2.70 eV'lik geniş band aralığıyla ve 21 meV'lik büyük eksiton bağlanma enerjisiyle n-tipi yarıiletken olan ZnSe, Cu(In, Ga)(S,Se)₂ ile heteroyapı oluşturur. Ayrıca ZnSe, toksik CdS'nin yerini almak için ümit verici bir adaydır [2].

Yarı iletken ince filmleri elde etmek için kullanılan yöntemler arasında Isıl Evaporasyon, Vakumlu Film Depolama, Elektrokimyasal Depolama, Püskürtme ve Kimyasal Depolama Yöntemi (CBD) vb. gibi birçok yöntem vardır.

Yukarıda belirtilen cihazların yaygın olarak kullanılabilmesi için yarıiletken malzemenin hem ekonomik hem de yüksek kaliteli olması gerekir. Kimyasal depolama yöntemi bu istekleri karşılamaktadır. Kimyasal depolama yöntemi; çok ucuz ve çok basit olmasıyla birlikte çok iyi sonuçlar veren bir yöntemdir. Ayrıca geniş yüzeylerde kolaylıkla uygulanabilmektedir.

Bu çalışmada amaçlanan Kimyasal depolama yöntemiyle elde edilen ZnSe yarıiletken ince filmlerinin optiksel, yapısal, elektriksel özelliklerinin ve tavlamanın bu özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesidir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

ZnSe filmlerinin Zn iyon konsantrasyonunun; depolama sıcaklığına, kalitesine ve kalınlığına etkisi çalışılmıştır. Filmlerin, X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM), X-Işını Enerji Dağılımı (EDX), optiksel soğurma ve Rutherford Geri Saçılım Spektrometresi (RBS) tekniğiyle; yapısı, bileşimi, elektronik ve optiksel özellikleri incelenmiştir. Cam alttabanlar üzerine depolanan (atomik oran olarak Zn:Se, 3:2) ZnSe ince filmlerinin yasak enerji aralığı $E_g=2.90$ eV elde edilmiştir. Amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. İnce filmler, çinko sülfat, hidrazin hidrat, amonyak ve selenoüre içeren alkali çözeltiyle depolanabilir. Filmler tamamlayıcı bir bileşen ve katalizör olan hidrazin hidrat olmaksızın depolanamaz. Filmler, 20-25 Å büyüklüğünde parçacıklardan oluşan nanokristallardır. ZnSe'nin TEM analizi kübik bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. TRMC (Zamana Bağlı Mikrodalga İletkenlik) ölçümü, ZnSe filmlerinde nanosaniye mertebesinde fazla üretilen elektronların yaşam süresinin ışık yoğunluğu azaldıkça arttığını göstermiştir. 2.70 eV geniş band aralığına sahip ZnSe ince filmleri, fotolüminesans, elektrolüminesans ve n-tipi pencere materyali olarak heteroeklem güneş pillerinde kullanılan önemli bir yarıiletkenidir [3].

Çinko Selenür (ZnSe) ince filmleri, basit ve pahalı olmayan Kimyasal Depolama Yöntemi (CBD) ile farklı alttabanlar üzerine depolanmıştır. Selenoüre, selenür iyon kaynağı olarak kullanılmıştır. ZnSe ince filmlerinin hazırlanmasında çinko sülfat, selenoüre, hidrazin hidrat ve amonyak çözeltisi ile hazırlanmıştır. Çinko sülfat, hidrazin hidrat çözeltisi ile sabit bir şekilde karıştırılmış ve bulanık bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltiye onu berrak ve saydam yapan, amonyak çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra bu çözeltiye saf su eklenmiştir. Banyo çözeltisinin sıcaklığı 80°C'ye yükseldikten sonra selenoüre çözeltisi eklenmiştir. Temizlenmiş alttabanlar sulu çözelti içine dikey olarak konulmuştur. Film kalınlığı Dektak 3030 profilometre kullanılarak ölçülmüştür. ZnSe ince filmleri XRD, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), TEM, Rutherford Geri Saçılım Spektrometresi (RBS), EDX ve optiksel soğurma analizleri ile karakterize edilmiştir. Filmlerin amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. ZnSe ince filminin optiksel enerji band aralığı, optiksel geçirme

spektrumundan 2.90 eV olarak hesaplanmıştır. Filmlerin ışığa duyarlı olduğu bulunmuştur [4].

ZnS, CdS, CdSe, ZnSe gibi ince filmler kimyasal depolama yöntemiyle elde edilmişlerdir. Enerji band değerleri optik soğurma ölçümleriyle ve aktivasyon enerjileri de direnç ölçümlerinden belirlenmiştir. Optik band aralıkları bu çalışmada ZnSe için 2.86 eV ve Aktivasyon enerjisi de 0.59 eV olarak bulunmuştur. Optik band aralığı değerleri çalışılan filmlerin tek kristal değerlerinden büyük bulunmuştur. Ayrıca safsızlık ve kusurlardan dolayı elde edilen filmlerin aktivasyon enerjileri de gerçek değerlerinden daha küçük olarak gözlenmiştir [5].

Kimyasal depolama yöntemi ile alt tabanı cam ve SnO₂ üzerine depo edilen ZnSe ince filmlerinin analizi X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile gerçekleştirilmiştir. Yüzeydeki ve alt yüzeydeki filmlerin kompozisyonu fotoelektronların açı çözümüyle XPS tespitiyle tanımlanmıştır. Filmler hava ortamında tavlansız olarak filmlerin analizi yapılmıştır. Filmlerin tavlansız zaman ZnSe ve ZnO karışımından oluştuğu gösterilmiştir. Filmlerin cam üzerindeki tanecik büyüklüklerinin SnO₂ üzerindeki daha büyük olduğu gözlenmiştir. [6].

Buharlaştırmayla cam alt tabaka üzerine depo edilen ZnSe filmlerinin, yapısal, optiksel ve morfolojik özelliklerinin depolama parametrelerine etkisi AFM, optiksel geçirgenlik ve XRD ölçümleriyle tanımlanmıştır. ZnSe filmlerinin morfolojisi ve optiksel bandı film kalınlığı tarafından önemli derecede etkilenmişlerdir. 2.48 eV dan 3.4 eV kadar optiksel band aralığı değişimleri, 70 ve 4200 nm arasındaki kalınlıklı örneklerde tanımlanmıştır. Filmlerin kübik yapıda oldukları belirlenmiştir [7].

Bu çalışmada, epitaksiyel büyütme üzerine özel bir odaklanma ile dimetil sülfür oksit (DMSO) çözeltilerden, ZnSe filmlerinin elektrodepolanma koşulları çalışılmıştır. Alttabakanın doğası, sıcaklık ve hidrodinamik durumlar gibi deneysel parametrelerin etkisi incelenmiştir. İncelenen alttabakalar, SnO₂:F, molibdenyum (111) ya da (100) n-InP ile kaplanmış cam alttabakalardır. Zn (II)-Se-DMSO sistemin

voltametik davranışı, ZnSe film oluşumunun mekanizması büyük ölçüde alttabakanın doğasına bağımlı olduğunu gösterilmiştir. Sabit potansiyelde hazırlanan filmler SEM, EDAX, AFM, Yansımali Yüksek Enerjili Elektron Kırınımı (RHEED) ve optiksel ölçümleri tarafından karakterizasyonu yapılmıştır. Se atomlarının kristal düzlemlerinin biçimlenmesine bağılı olarak farklı sertlikteki yüzeylere tutunmuşlardır. Bu yüzeye tutunma dikkate alınarak benzer bir davranış çinko iyonlarında da gözlenmektedir. RHEED analizleri yüzeye tutunan iyonların her ikisi arasındaki yüzey reaksiyonlarının çok ince ZnSe filmlerinin epitaksiyel büyümesine izin verdiğini doğrulamıştır. EDX analizi filmin hemen hemen bir sitokiyometrik kompozisyona sahip olduğunu göstermiştir. Elektrodepolanmış epitaksiyel ZnSe filmlerinin, III-V cihazlarının pasifleştirilmiş yüzey ve ara yüzey için faydalı olacağı gözlenmiştir. Aynı zamanda yüksek enerjili güneş pillerinde kullanılabilir [8].

Kimyasal depolama yöntemi kullanılarak, ZnSe nano kristal ince filmleri, amorf cam alttabanlar üzerine depolanarak büyütülmüştür. Filmler hava ortamında farklı sıcaklıklarda 4 saat tavlandıktan sonra optiksel, yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Depolanan ZnSe filmlerin bazı amorf fazlarla birlikte nanokristal kübik faz çizgilerinin olduğu bulunmuştur. Tavlama sonrası ZnSe filmler nanokristal kübik fazdan, polikristal hekzagonal faza, yüksek sıcaklıklarda da (673 K de) , ZnO 'e dönüştüğü gözlenmiştir. Depolanan filmlerin optik band aralığı, $E_g=2.85$ eV ve elektriksel öz direnci $10^6 -10^7 \Omega\text{-cm}$ ' dir. Tavlama sıcaklığına bağılı olarak optik band aralığında 0.15 eV, öz direnç ise $10^2 \Omega\text{-cm}$ kadar azalma olduğu görülmüştür. Bu azalmadan dolayı optiksel spektrum kırmızıya kaymıştır. Filmlerin SEM görüntülerine bakılmış ve EDX ölçümünden Zn:Se oranlarının hemen hemen 1:1 olduğu ölçümler sonucunda elde edilmiştir [9].

ZnSe ince filmleri vakum buharlaştırma yöntemi ile elde edilmiştir. Polikristal ZnSe filmlerinin, kompozisyonel, yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerine alttaban sıcaklığının etkisi, RBS, SEM, XRD, optiksel geçirgenlik ve DC iletkenlik çalışmaları kullanılarak incelenmiştir. Depolanan filmlerinin X-ışını kırınım desenleri kübik yapıda olduğunu göstermiştir. Tanecik büyüklüğü (28.41-50.24 nm), gerilme ($1.381-0.785 \times 10^{-3}$), ve dislokasyon yoğunluğu (1.285-

0.412×10^{15} çizgi/m²) gibi yapısal parametreleri değerlendirilmiştir. Optiksel geçirgenliği ölçümleri, 2.72-2.60 eV enerji aralığına karşılık gelen doğrudan izinli optiksel geçişin varlığını göstermiştir. Optiksel band aralığı alttaban sıcaklığı arttıkça azalmaktadır. DC iletkenlik çalışmalarında, iletkenlik mekanizmasının tuzak dağılımlarının eksponansiyel olduğu bulunmuştur. RBS analizi depolanan filmlerin kompozisyonel yapısını incelemek için kullanılmaktadır. Kristalliğin alttaban sıcaklığının artmasıyla arttığı görülmüştür [10].

Konsantrasyon, pH, depolama sayısı gibi parametrelerin, ZnSe ince film depolamasına etkisi optimize edilmiştir. Depolanan ZnSe ince filmlerin, soluk sarımsı renkte olup iyi bir yansıtıcı olduğu görülmüştür. Filmler 2 saat süreyle 473 K de hava ortamında tavlansmıştır. Depolanan ve 473 K de tavlanan filmler kullanılarak, filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektrik özellikleri karakterize edilmiştir. Hava atmosferinde tavlanan filmlerin kristalliklerinde hafif bir düzelme olduğu görülmüştür. Optik soğurma çalışmaları depolanan filmlerin optik band aralığının 2.85 eV olduğunu göstermiştir. Tavlama sonrası, band aralığının enerjisinde 0.13 eV azalma olmuştur. Filmlerin elektriksel ölçümlerine bakılarak yarıiletken özellik gösterdiği görülmüştür. Depolanan ve tavlanan filmlerin sırasıyla, oda sıcaklığındaki elektriksel özdirencin $10^6 - 10^7 \Omega\text{-cm}$ ve aktivasyon enerjisinin de düşük sıcaklıklar için 0.08 eV den 0.06 eV'a, yüksek sıcaklık bölgesi için de 0.63-0.64 eV arasında değiştiği gözlenmiştir [11].

ZnSe ince filmleri, çinkosülfat, sodyum selenosülfat ve sodyum hidrosit içeren sulu çözelti içerisinde cam alttabanlar üzerine kimyasal depolama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Depolanan ince filmlerin kırmızı renkte olduğu gözlenmiştir. Filmler 1 saat 473 K de fırında ve 5 dakika 333 K de açık havada ısıtıcı tablada tavlansarak, filmlerin optiksel ve morfolojik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Filmlerin geçirgenlik ve absorbands ölçümleri kullanılarak, soğurma katsayısı (α) ve sönüm katsayısı (k) gibi optiksel özellikleri tanımlanmıştır. Filmlerin VIS-NIR bölgesindeki geçirgenliklerinin % 26 ve % 87 arasında değiştiği gözlenmiştir. Geçirgenlik ve absorbands spektrumundan, depolanan örneklerin enerji band aralığı 1.60 eV ve 1.75 eV arasında olduğu ve tavlanan örneklerin band aralığı 0.15 eV

kadar değiştiği gözlenmiştir. Açık hava ortamında tavlanan filmin optik spektrumunda 0.10 eV - 0.20 eV aralığında kırmızıya kaydığı görülmüştür [12].

Geniş band aralığına sahip eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip II-IV yarıiletken materyal ZnSe, yaygın olarak optik materyallerde, güneş enerjisi materyallerinde, sensör materyallerinde ve özellikle mavi-yeşil diyot lazerlerde kullanılır. Son yıllarda hazırlama yöntemleri, performans ve ZnSe nanokristal uygulamaları ve ince katı filmler üzerinde çok önemli başarılar elde edildi. Son günlerde araştırmacılar ince filmlerin hazırlanma teknolojisi ve kristallerin özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde durdu [1].

ZnSe ince filmleri titanyum ve iletken cam tabanlar üzerine 30-80°C arasında değişen farklı sıcaklıklarda depolanmıştır. Depolanan akım yoğunluğu 100 mA-cm⁻²’de sabit olmayı sürdürmüştür. Her durumda kübik fazla ilgili önemli pikler gözlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda depolanan filmler için optiksel özellikler 2.64-2.68 eV aralığındaki band boşluğu verimliliklerini göstermektedir. AFM çalışmaları, kristal genişliğinin artan sıcaklıkla 43 nm den 76 nm’ye kadar arttığını göstermiştir. Filmlerin öz direncinin artan alttaban sıcaklığıyla azaldığı bulunmuştur. Bu çalışma sonuçları açıkça göstermiştir ki bakırla kaplandıktan sonra öz direnci 100 ohm-cm olan yalnızca kübik fazdaki ZnSe filmleri 80 °C depolama sıcaklığında elde edilebilir [13].

ZnSe ince filmleri cam alttabanlar üzerine basit ve pahalı olmayan CBD tekniği ile depolanmıştır. ZnSe filmlerinin yapısal optiksel ve elektriksel özellikleri; XRD, EDX, optik absorpsiyon spektroskopisi, 4’lü nokta prob tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir. Tavlama sıcaklığıyla optiksel band aralığının 3.08 eV’den 2.45’e düştüğü gözlenmiştir. Depolanmış ve tavllanmış filmler tipik bir yarıiletken davranışı göstermiştir. İlginçtir ki, 373, 473, 573 K’de tavlanan filmlerde, elektriksel direncin iki farklı sıcaklığa bağlı olduğu gösterilmiştir. Ki bunlar, düşük sıcaklık bölgesinde lineer, yüksek sıcaklık bölgesinde ise eksponansiyel değişim göstermiştir. Eksponansiyel bölgeden lineer bölgeye geçiş sıcaklığı tavlama sıcaklığına bağlıdır. Zn yönünden, zengin kimyasal depolanan ZnSe filmleri karakterize edilmiştir.

Tavlamanın fiziksel özelliklere etkileri araştırılmıştır. Depolanan ve Ar'de tavlanan filmler kübik ve hezagonal karışık faz göstermektedir. Filmlerin elektriksel direnç değerleri artan sıcaklıkla azalır. Tavlanmamış, 673 ve 773 K'de tavlanan bazı filmler tipik yarıiletken davranışı gösterirken 373 ve 473 K'de tavlanan diğerleri yüksek sıcaklıklarda eksponansiyel, düşük sıcaklıklarda lineer olarak iki farklı direnç davranışı gösterir [14].

Yarıiletken nano materyaller bazı yeni optik ve iletim özellikleri ile teknoloji alanına potansiyel olarak yararlı piezoelektrik cihazlar, özellikle ışık yayan diyotlar ve fotodetektörler için pek çok fiziksel olay sergiler. n-tipi geniş band aralığına (2.7 eV) sahip çinko selenür (ZnSe) yarıiletken ince filmi, kırmızı, mavi ve yeşil ışık yayan diyotlar, fotovoltaik, lazer ekranlar, ince film transistörler, fotoelektrokimyasal hücreleri, vb. için uygun bir malzemedir. Bu günlerde, ZnSe ince filmleri ince film heteroeklem güneş pilleri için n-tipi pencere materyali olarak kullanılmaktadır. Doğrudan geniş band aralığı (2,7 eV) olan ZnSe özellikle de mavi ışık diyotlarının imalatı için, aynı zamanda kalkojenit tabanlı ince bir tampon / pencere katmanı gibi davranan ince film güneş pilleri optoelektronik uygulamalar için son derece ilginç bir malzemedir [15].

II-VI grubu yarıiletkenlerinden CdS, Cu(In,Ga)(S,Se)₂ temel güneş pillerinde tampon tabaka olarak önemli bir rol oynar. Buna karşın Cd, endüstriyel üretim ve çevre kirliliği açısından toksik etkiye sahiptir. CdS'ün yerini toksik olmayan, ek olarak mavi spektrum aralığında bir tampon tabakanın alması gereklidir. 2.7 eV'lik geniş band aralığıyla ve 21 meV'lik büyük eksiton bağlanma enerjisiyle n-tipi yarıiletken olan ZnSe, Cu(In, Ga)(S,Se)₂ ile çok iyi bir örgü eşi ve toksik CdS'nin yerini almak için ümit verici bir adaydır. Bu ilhamla çeşitli gruplar solvothermal yöntemi (Yang ve ark. 2009), kimyasal olarak buhar biriktirme (CVD) (Philipose ve ark. 2007), metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) (Zhang ve ark. 2005), moleküler demet epitaksi (MBE) (Aichele ve ark. 2008), darbeli lazer birikimi (PLD) (Zhang ve ark. 2007), lazer ablasyon birikimi (ALD) (Solanki ve ark. 2002), püskürtme (Morales ve ark. 2007), şablon yöntemi (Karanikolosve ark. 2005), termal buharlaştırma (Ashraf ve ark. 2011), kimyasal depolama yöntemi (CBD)

(Lokhande ve ark.1998), vb. gibi çeşitli metodlar kullanarak bir dizi ZnSe nano yapıları hazırladı. Bunlar arasında CBD; basitliği, pratikliği, büyük çaplı kontrol edilebilirliği nedeniyle gelecek vaad eden bir seçenektir [2].

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışma kimyasal depolama yöntemiyle elde edilen ZnSe yarıiletken ince filmlerinin optiksel, yapısal, elektriksel özelliklerinin ve tavlamanın bu özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada filmlerin yasak enerji aralıkları, soğurma spektrumlarından yararlanarak elde edildi. ZnSe filmlerinin farklı kalınlıktaki optiksel özellikleri incelendi. Bu filmler farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlandı ve tavlamanın filmlerin optiksel, elektriksel ve yapısal özelliklerine etkisi belirlendi. Elektriksel ölçümler için dörtlü prop yöntemi kullanılarak, yüksek sıcaklıklarda filmlerin iletkenliği daha ayrıntılı bir şekilde ölçüldü. İletkenlik ölçümleri sonucunda özdirençleri belirlendi. Bu özdirenç verilerinden yararlanılarak düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjileri belirlendi.

Filmlerin optiksel özellikleri, dalgaboyu 190–1100 nm aralığında olan UV-visible spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Filmlerin kalınlığı, MEİTAM'da 190-1100 nm dalgaboyu olan UV-VIS (Analytik Jena, Specord 210 Plus) çift ışınlı spektrometresine takılan özel aparat ile ölçülmüştür.

Filmlerin elektriksel özellikleri 4'lü prop yöntemi ile yapılan elektriksel ölçümleri için Nabertherm tipi P320 ısıtıcısı kullanılmıştır. Isıtıcının sıcaklığı örneğin yanına yerleştirilen 0.5 mm'lik standart bir K tipi ısısal çift (thermocouple) ile kontrol edilmiştir. Akım Keithley 2400 tipi elektrometre ile gerilim ise Keithley 2700 multimetresi ile ölçülmüştür. Ölçümlerde 0.5 mm yarıçaplı platin proplar kullanılmıştır. Örneklerin elektriksel iletkenlikleri ve özdirençlerinin ölçümleri DC 4'lü prop kullanılarak 36.0 mm²'lik tipik dikdörtgen biçimli örnekler üzerinden 300 K-650 K sıcaklık aralığında ölçülmüştür. 4'lü prop ölçümü örnek yüzeyine dört elektriksel kontaklar yapılarak gerçekleştirilmiştir [16].

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi XRD Laboratuvarında Philips marka X-ışını difraktometresi ile X-ışını kırınım desenleri (XRD) ölçümleri yapılmıştır.

X-ışını enerji dağınım (EDX) analizi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri MEİTAM’da belirlenmiştir.

3.1. İNCE FİLM DEPOLAMA TEKNİKLERİ

3.1.1. Fiziksel Buhar Biriktirme Tekniği (PVD)

PVD tekniğinin en önemli özelliği fiziksel yardımla buharın kaynaktan altlığa geçmesidir. Aslında bu, katkılmadan ortaya çıkan bir vakum ortamındaki gaz moleküllerinin ortalama serbest yolunun büyüklüğünün depolama haznesinin boyutundan ve kaynak altlık uzaklığından daha büyük olmasıyla başarılır. Böyle düşük basınç ortam şartları altında molekül hazneleri olarak malzemenin kaynaktan altlığa geçişi gerçekleşir. Katı bir malzemenin buhar türleri hem ısısal buharlaştırmayla hem de mekaniksel olarak enerjik ağır parçalar kullanarak yüzeyden atomları ya da molekülleri düşürerek yaratılabilir. Bu teknik de kendi içinde ikiye ayrılır;

a) Vakumla Buharlaştırma;

Vakumda buharlaştırma en geniş şekilde kullanılan tekniklerden biridir. İsminden de anlaşıldığı gibi bu teknik katı malzemenin yeterince yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla buharlaştırılması ve bir film oluşması için daha soğuk olan altlık üzerine yoğunlaşmasından oluşur.

Vakumda buharlaştırmının diğer çok önemli türü molekül haznesinin tabakalaştırılmasıdır (MBE). İsminden de anlaşıldığı gibi MBE, bir yüksek vakum (UHV) sistemi içinde kontrollü olarak her bir nokta kaynaktan ortaya çıkan bir veya daha fazla atomik ya da molekül demetlerinin yönlendirilmesiyle epitaxial (tabaka) filmleri büyütme içerir. MBE, çok karmaşık ve pahalı bir işlemdir. Özellikle bileşikli malzemeler örneğin II-VI ve III-V bileşikli yarıiletkenler epitaxial büyütme çalışmaları için önemlidir.

b) Püskürtme;

Isısal buharlaştırma yanında, buhar türleri mekaniksel olarak bir katı malzemenin yüzeyinin reaksiyona girmeyen enerjik iyonlarla bombardıman edilerek atomların ya da moleküllerin düşürülmesiyle de yaratılabilir. Püskürtme olarak bilinen bu dışarı atma işlemi bombardıman edilen iyonların hedef atomlarla etkileşerek momentum transferi yapması sonucunda oluşur. Püskürtülen türler bir ince film formu oluşturmak için bir altlık üzerine yoğunlaştırılır. Bir katkılama tekniği olan püskürtme işleminin özellikleri şu şekilde özetlenebilir: Genellikle, püskürtülen türlerin çoğunluğu nötrdür. Her bir çarpışan iyon basına kaçan türlerin sayısı olarak tanımlanan püskürtülen ürün, bombardıman edilen iyonların kütlesiyle ve enerjisiyle birlikte artar. Hedef altlık sisteminin geometrisine ve iyon geçiş yoluna (tarzına) bağlı olarak çok çeşitli püskürtme şekli vardır.

- Parlamalı boşalım püskürtme
 - Diyod Püskürtme
 - Ön gerilim püskürtme
 - İyonların anot olarak tutulmasıyla püskürtme
 - Gaz giderici püskürtme
 - Magnetron püskürtme
 - Triod püskürtme

- İyon-hazne püskürtme [17].

3.1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) istenen malzemenin ince film halinde kaplanmasını kimyasal reaksiyonlar yoluyla gerçekleştiren bir kaplama metodudur. İsmindeki buhar kelimesinden de anlaşılacağı gibi CVD kaplamasında kaynak olarak gazlar kullanılır. Çoğu zaman bu gazlar gaz tüplerinde sıkıştırılmış gazlar olarak bulunurlar. Bazı durumlarda ise bu gazlar aslında sıvı halde bulunan kimyasalların buharları ile taşıyıcı gazların karıştırılmasından oluşan buharlardır.

CVD metodunun en önemli özelliklerinden bir tanesi ise kimyasal kaplama reaksiyonlarının kaplanacak yüzey üzerinde gerçekleşmeleridir. Aksi durumda ise reaksiyon gazın içinde gerçekleşir ve gaz içinde oluşan katı parçacıklar aşağı doğru pulun üzerine yağar. Bu durum fiziksel bir kaplama yöntemine daha çok benzer ve daha düşük kalite filmlerin oluşmasına sebep olur.

Saçtırma gibi fiziksel kaplama yöntemlerinde hedeften küçük parçalar koparılıp pulun yüzeyine kaplanırlar. Bu parçaların şekilleri rastgele olduğundan birbirleriyle uyumlu değildir ve kaplama sırasında aralarında boşluklar kalır. Bu gözenekler ise filmin kalitesini düşürürler. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde ise kaplama yüzeyde ve kimyasal reaksiyon aracılığıyla gerçekleşir. Bu sebeple fazla boşluk oluşmaz ve film kalitesi artar [18].

CVD tekniğinin en önemli avantajları;

- 1) Genellikle, düşük vakum içeren tesisler istenir ve böylece nispeten basit düzenekler kurulur ve hızlı geri dönüşüm mümkün olur.
- 2) Yüksek $\sim\mu\text{m}/\text{min}$ katkılama oranı mümkündür.
- 3) Katkılama bileşiklerini stokiometri ile kolayca kontrol etmek mümkündür.
- 4) Safsızlıkların miktarı kontrol edilerek katkılanmaları nispeten kolaydır.
- 5) Çoklu bileşik alaşımları katkılamak mümkündür.
- 6) Kırılgan malzemeler vakumda buharlaştırma ile kıyaslandığında nispeten daha düşük sıcaklıkta katkılanabilir.
- 7) Çok iyi ve düşük safsızlıklar içeren epitaxial tabakalar kolaylıkla büyütülebilirler [19].

CVD kimyasal bir reaksiyon olduğundan gerçekleşmesi için belli bir eşik enerjisinin aşılması gerekir. Eşik enerjisinin üstünde enerjiye sahip moleküller kimyasal reaksiyonu gerçekleştirip yüzeye kaplanabilirler. Her reaksiyonun kendine has eşik enerjisi vardır. Bu sebeple kaplanması istenen her malzeme için farklı enerji

seviyeleri gerekir. Ayrıca bir malzeme için farklı reaksiyonlar mümkünse onlar içinde farklı enerji seviyeleri mümkündür.

Eşik enerjisi geçilince reaksiyonlar hem gaz ortamında hem de yüzeyde gerçekleşmeye başlar. Fakat reaksiyon tipleri öyle bir şekilde seçilmelidir ki herhangi bir enerji seviyesinde yüzey reaksiyonları gaz reaksiyonlarına göre daha tercih edilebilir olsun.

3.1.3. Atmalı Katodik Vakum Ark Depolama Sistemi (PFCVAD)

Atmalı filtreli katodik vakum ark depolama yöntemi (Pulsed Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition (PFCVAD)), ince film depolama yöntemleri içinde, plazma yardımcı işlemlerden oluşan, en iyi fiziksel buhar depolama (PVD) tekniğidir.

PFCVAD işlemi diğer iyonla kaplama işlemlerine göre daha yüksek iyonizasyon ve daha yüksek parçacık enerjisine sahiptir. Katodik ark işlemi değişik metallerin, bileşik filmlerin ve diğer alaşım filmlerin farklı aşınma direnci, korozyon direnci gerektiren uygulamalar ve dekoratif uygulamalar için kullanılır.

Katodik ark işlemi sırasında, ark spot oluşturulur, katot aşındırılır ve yüksek dereceli iyonizasyona sahip olan plazma üretilir. Yüksek iyon yoğunluğu; film morfolojisinin kontrolü, yüksek tutunma, bileşiklerin etkin reaktif depolanmasını ve değişik yapılarda da düzgün depolanma olmasını sağlar. Alaşımlar, bileşimler genelde kaynaktan alt tabakaya taşınır. Depolama oranları dakikada mikrometreden nanometreye kadar değişen geniş bir aralığı kapsar.

Ark, katot ve anot arasında elektron akışı ile sürdürüldüğü için anodun elektron toplayıcı yeteneği ark tasarımı için önemli bir unsurdur. Literatürde pek çok anot türleri vardır. Bizim sistemde anot katot yarıçapından daha büyüktür ve katodun çevresine koaksiyel olarak yerleştirilmiştir. Ayrıca anot ve güç kaynağı arasında

makro parçacık filtre bağlanmıştır. Anot tarafından toplanan akım istenen manyetik alanı üretmek için selonoid filtre arasından geçirilmiştir.

Yerleştirilmiş bir makro parçacık filtre ile anot verimini karşılaştırabiliriz. Katot yüzeyinin önünde uzanan anot aralığı anot verimi veya verimsizliğini belirlemede çok önemlidir.

PFCVAD sisteminin temel elemanları:

1. Turbo moleküler pompa sistemi
2. Reaksiyon odası
3. Atmalı plazma ark kaynağı
4. Gaz akış – basınç kontrol sistemi
5. Kalınlık kontrol sistemi
6. Hidrojen, azot jeneratörü
7. Oksijen, argon, metan tüpleri
8. Katot ve alt tabaka [20].

3.1.4. SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Tekniği

Geçtiğimiz son yirmi, otuz yıl süresinde sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi çeşitli bileşik malzemelerin ince film formunda çökeltmesi için bir çözüm yolu olarak ortaya çıkmıştır. SILAR metodu ucuz, basit ve geniş bir aralıkta çökeltme yapmak için elverişlidir. Reaksiyon oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için yalıtkan, yarıiletken, metal ve sıcaklığa duyarlı (polyester gibi) çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. Bir düşük sıcaklık işlemi olduğu için taban malzemenin oksidasyonu ve korozyonu da önlenir. SILAR yöntemiyle iyi kalitede ince filmler elde etmek için asıl gerekli olan şey, öncüllerin konsantrasyonu, karmaşık araçların doğası, öncül çözeltilerin pH'sı ve adsorpsiyonu, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartlarını düzenlemektir. İnce film çökeltmesi için en yeni çözüm metotlarından bir

tanesi olan SILAR metodu, modifiye edilmiş kimyasal banyo çökeltmesi yöntemi olarak da bilinir. Basitliğine rağmen SILAR yöntemi birçok avantaja sahiptir [21].

3.1.5. Elektrokimyasal Depolama Yöntemi

Elektro depolama bir elektrolitik çözeltiden metal iyonlarının katot üzerinde indirgenerek depolanması olayıdır. Elektrokimyasal depolama yöntemi, elektrokimyasal mikro fabrikasyon diye genelleştirebileceğimiz bir dizi işlem grubundan biridir. Elektrokimyasal mikro fabrikasyon, kendisine alternatif diğer teknolojiler üzerine bazı avantajlara sahiptir.

19. yüzyılın ortalarında, elektrolizle şekillendirme banknotlar için yazma düzlemlerinin üretimi için uygulanıyordu [22]. Elektrokimyasal teknoloji elektronik endüstrisine düşük sonlu yazı devre tahtaları uygulamaları için 50 yıl önce girdi. Elektrokimyasal depolama yöntemi, sert magnetik maddelerin üretilmesi için çok uygun bir yöntemdir. CoNi, CoNiP, CoW, CoWP, CoMnP, CoPtP ve CoP gibi teknolojik uygulamaya sahip magnetik maddelerin yapımında kullanılır. Bu yüzden mikro sistem ve elektronik endüstrisinde hızla artan bir şekilde kullanılmaktadır [23]. Elektro depolamayı oluşturan banyo kompozisyonu, pH, akım yoğunluğu, sıcaklık, çalkalama gibi parametreler magnetik özellikleri değiştirebilir. Elektrokimyasal mikrofabrikasyon teknolojisinin ucuzluk avantajı ve yüksek bir doğruluk oranıyla yapılabilmesi nedeniyle, elektronik ve mikro sistem endüstrisinde artan bir şekilde gittikçe rol oynamaktadır[24].

Bugün elektrokimyasal teknoloji geniş bir şekilde ileri mikro elektronik makinelerin yapımında kullanılmaktadır. Bakır çipler dâhil, yüksek uç kaplamaları ve iç bağlantılar, ince film magnetik kafalar ve mikro-elektro-mekanik sistemler yapılmaktadır [23].

Elektrokimyasal mikro fabrikasyon işlemlerinin temel prensiplerinin (akım dağılımı, kütle transferi, elektrot kinetikleri, büyütme oranları, asitlik dereceleri, elektro depolamanın yapıldığı altlık özellikleri) teorik olarak anlaşılması ve aynı

zamanda madde bilimi ve mühendislik, deneysel ve teorik aletleri elektrokimyasal bir şekilde üretilen maddelerin özellikleriyle ilişkilendirilmesine izin vermesidir. Elektrokimyasal mikro fabrikasyon teknolojisinin ucuzluk avantajı ve yüksek bir kesinlik oranıyla başarılabilmesi sayesinde, elektronik ve mikro sistem endüstrisinde artan bir şekilde rol oynayacağı bilinmektedir. Ek olarak elektro depolama işlemi çevre dostu olarak israfı minimize etme açısından tercih edilmektedir. Etkili bir elektrokimyasal depolama sisteminin gelişmesi, elektrot yüzeyinde arzulanan akım dağılımı ve kütle transferini sağlayan bir tasarımın dikkatlice dizayn ve üretimini gerektirir. Elektro depolamanın en önemli aşamasında arzu edilen filmin üretilmesini sağlayacak elektrolit kompozisyonunun oluşturulması gelir. Çok çeşitli elektrokimyasal depolama sistemleri mevcuttur. Bunların en çok kullanılanlarından bazıları; kanal akışlı, elektrolitik jet, yarılmış jet, çok ağızlı sistemlerdir. Numune yönlendirme, filtreleme koşulları, elektriksel kontak, elektrolitin ısıtılması, kararlı durum banyo kontrolü elektro-depolama aleti dizayn ederken hesaba katılması gereken önemli ayrıntılardır. Asit baz ve tuzların sudaki çözeltilerine elektrolit denir. Elektrolitler elektriği ileten ortamlardır. Elektrolit içerisinde cereyan eden olaylara elektrot reaksiyonları adı verilir. Elektrot reaksiyonlarının metallerin yüzey işlemlerinde önemli bir rolü vardır. Bu reaksiyonların kullanıldıkları alanlar;

- Bir metalin yüzeyinin doğasını kontrol etme, örneğin depolanan metalin tabakaları farklı şekillerde, elektronik veya mühendislik özelliklerinde olabilir. Bir oksit veya diğer bir inorganik bileşen anodize edilmiş yeni fiziksel özellikleri olan ürün elde edilmesine yarar.

- Metallerin yeniden kullanıma hazırlanması için tamiri veya temizlenmesi, istenmeyen bir oksit filmin kaldırılması veya mikron boyutta aşındırma yapılmasını sağlar.

- Uygun ve kontrollü bir kaynak sağlayarak elektro depolama banyosundaki çözülmemiş metal seviyesinin korunmasına yardım eder.

- Seçici bir şekilde iç parçalarından metali açık devre çözeltilisi veya anodik yolla kaldırarak bakır kaplı yolların oluşturulmasında kullanılır.

- Aşınan veya oksitlenen parçaların yeniden üretilmesinde kullanılır.

Elektrokimyasal depolama hücresinin temel parçaları bir elektrolitle kontak kurabilen bir anot ve bir katottur. Katotta, elektron kazanımı ile reaksiyona giren maddenin indirgenmesi gerçekleşir. Diğer bir deyişle elektronlar katottan maddeye elektrolit içinde transfer olurlar. Anotta, elektron kaybıyla reaksiyona giren maddenin oksidasyonu söz konusudur. Elektronlar elektrolit içinde anoda doğru transfer olurlar. Her iki elektrotta etkili elektron ileticisi ve genelde metal olmalıdır. Karbon, özel seramikler, iletken polimerler ve yarı iletkenlerde olabilir [20].

3.1.6. Kimyasal Depolama Yöntemi

Çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntem, uygun stokiometriye sahip sulu çözeltisi hazırlanan kimyasal maddeleri kullanarak uygun sıcaklıkta uygun altlıklar üzerinde film elde etme yöntemi olarak tanımlanabilir. Bu yöntem ilk kez 1869 da tanımlanmış ve birçok yarıiletken maddenin ince film olarak üretilmesinde kullanılmıştır [25]. Temizlenmiş cam alt tabanlar, hazırlanmış çözelti içerisinde belirli bir zaman daldırılarak ince filmler oluşturulur. İnce filmi hazırlamak için kullanılan teknikler arasında Isıl Evaporasyon, Vakum Buharlaşması, Ardarda İyonik Tabaka Absorpsiyon Reaksiyonu, Kimyasal Püskürtme, Elektro Depolama ve Püskürtme Tekniği vb. vardır. Tüm metodlar arasında Kimyasal Depolama Yöntemi (CBD) basitlik, karmaşık araçlara ihtiyaç duyulmaması, minimum materyal israfı, geniş depolama alanının en ekonomisi olması ve zehirli gazlara elle dokunma ihtiyacı olmaması gibi birçok avantajı olan bir yöntemdir. Kimyasal depolama yöntemi sırasında pH, sıcaklığı ve çözeltideki konsantrasyon ilişkileri kontrol edilebilir [26]. Bu yöntem özellikle bazı sülfütlü ve selenidli filmlerin üretilmesinde başarı ile kullanılmıştır [27].

3.2. KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE ZnSe İNCE FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

ZnSe ince filmleri, çinko sülfat, amonyak, hidrazin ve sodyum selenosülfat çözeltileri ile saf su karışımından oluşan çözeltiden elde edildi. Sodyum selenosülfat çözeltisi hazırlanırken 100 ml'lik bir cam balon içine 2,8359 g sodyum sülfat, 1,7769 g selenyum tozu ve 100 ml saf su konuldu. Bu karışım geri soğutucuda 85°C de, 6 saat süreyle manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Soğuduktan sonra süzülde. Derişimi 0,225 M olacak şekilde hazırlanan bu çözelti daha sonraki işlemlerde Se⁻² iyon kaynağı olarak kullanıldı.

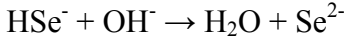
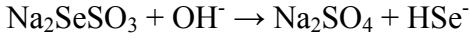
Bir ZnSe ince filmi eldesi için 100 ml'lik bir çözelti;

- 1M çinko sülfat
- %80 hidrazin hidrat
- % 25'lik amonyak
- 0,225 M sodyum selenosülfat
- saf su

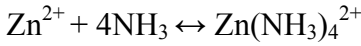
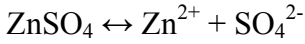
bileşenlerinden oluşturuldu. Çinko sülfat , hidrazin, amonyak ve saf su ; 100 ml'lik temiz bir behere temiz bir cam çubukla sürekli karıştırılarak sırasıyla konuldu. Bu beher , ısıtıcının üzerinde içinde sıcak su bulunun 500 ml'lik başka bir beherin içine konuldu. Çözeltinin sıcaklığı 80°C'ye ulaştığında sodyum selenosülfat eklendi. Alt taban olarak 76 mm x 26 mm boyutlarındaki cam lameller kullanıldı. Bu lameller deterjan ve suyla yıkandıktan sonra kromik asitle dağlanarak saf suyla durulandı. Kurutulan lameller 3'er dakika kadar propanol, etanol ve metanol içinde bekletildi, hava ortamında kurutuldu. Film eldesi için iyice temizlenen lamel dik olacak şekilde beherdeki çözeltiliye daldırıldı. Böylece film üzerinde düzensiz parçacık çökmesi ile film kalitesinin bozulması önlenmiş oldu. Filmler 80°C'de 1 saat bekletilerek oluşturuldu. Bu işlem en iyi 6 film için 8 kez tekrarlandı. Böylece 8 saatlik filmler elde edildi. Daldırma işleminde film büyütme koşullarının tekrarlanabilirliğine dikkat edildi. Hazırlanan ZnSe ince filmlerinin optik özelliklerinin ölçülebilmesi için cam

alt tabanların iki yüzeyinde oluşan filmlerin bir tarafı özel olarak hazırlanan % 38'lik hidroflorik asit (HF) ile 1-8 saatlik her film oluşumu sırasında temizlendi. Filmler saf su ile durulandı ve kurutuldu.

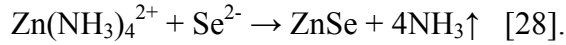
Film oluşumu sırasında meydana gelen kimyasal tepkimeler aşağıda gösterilmiştir.[28]



Çinko sülfatın (ZnSO_4) hızlı çökmesini engellemek için Zn^{2+} iyonları amonyakla karıştırılır.



$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ bileşiği, istenen ürünün toptan çökmesini önlemeye yardım eden serbest Zn^{2+} iyonlarının konsantasyonunu sırasıyla azaltır.



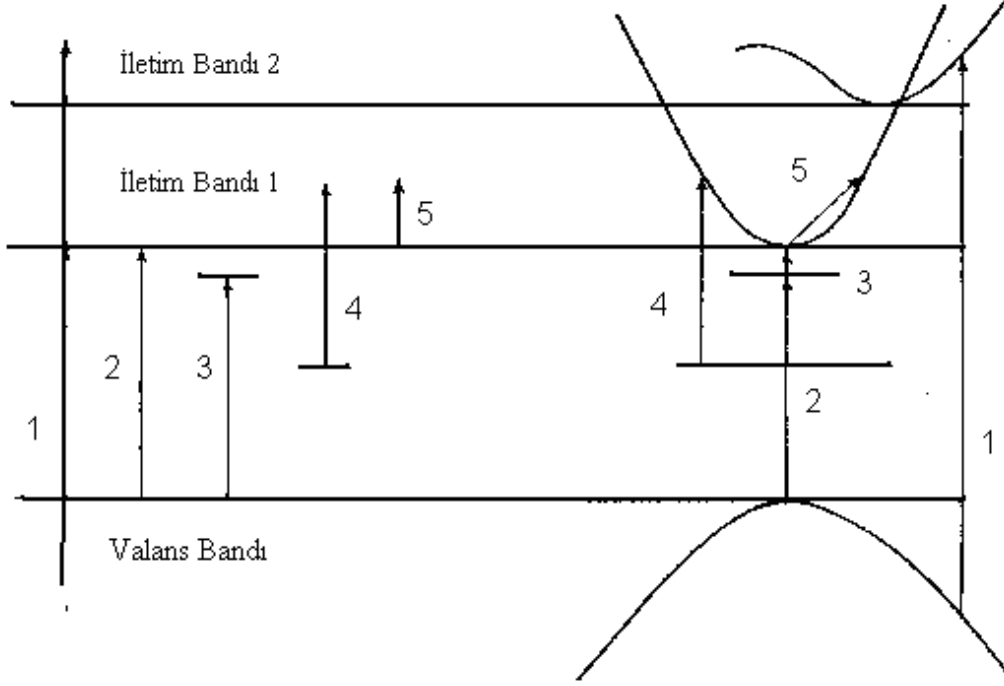
3.3. OPTİKSEL ÖZELLİKLER

Işık düşürülen bir kristal katı içinde değişik optik olaylar gerçekleşir, bunlar; yansımaya, soğurma, kırılma ve geçirgenliktir. Bu olaylara değişik elektronik geçişler katkıda bulunur. Yüksek enerjiden düşük enerjiye geçtikçe karşılaşılan olaylar değişiklik göstermektedir[29].

3.3.1. Optik Geçişler

Kristallerde gözlenen farklı optik soğurma işlemleri altı ana başlıkta toplanmaktadır. Bu olaylardan bir tanesi elektronik soğurma içermediği için üzerinde

durulmayacaktır. Diğer beş elektronik soğurma işlemleri bant ve enerji-k diyagramı aracılığı ile açıklanacaktır.



Şekil 3.1. Flat band ve E(k)-k Çizimi İçin Değişik Optik Geçişlerin Karakteristiği. (Bube, 1972.a) [30].

(1) Valans bandındaki elektronun iletim bandının yüksek enerjili bir seviyesine geçişi göstermektedir. Derin geçişlerde durum perdelemesi (state screening) şeklinde adlandırılan etki görülür. Bu etki, geçişe uygun birçok grup enerji düzeylerinin bulunmasından kaynaklanır ve enerji büyüdükçe etkisi artar.

(2) Bu geçişler materyalin temel soğurma kenarından kaynaklanır. 2 geçişi bandtan banda doğrudan geçiştir. Doğrudan geçişlerde sadece foton enerjisi gereklidir. Geçişlerin dolaylı geçiş olması durumunda fonon enerjisi de gerekli olmaktadır. Doğrudan geçiş olarak adlandırılan optiksel soğurma işlemi enerji korunumu gerekir. Bu enerji korunumu

$$\hbar\omega_{pt} = E_g + \hbar^2 k_o^2 / 2m_r^* \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilir. $\hbar\omega_{pt}$ foton enerjisi, E_g yasak enerji bant aralığı, k_0 optiksel geçişin yapıldığı \vec{k} değeri, m_r^* indirgenmiş kütlelerdir. İndirgenmiş kütle şu şekilde

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (3.2)$$

yazılabilir. Momentum korunumu ise k dalga vektörünün korunumuna karşılık gelir. Foton momentumu (Δk) $\omega r/c$ ya da $\hbar\Delta k = \hbar r\nu/c$ şeklindedir ve sıfır kabul edilebilecek kadar küçüktür. $\Delta k = K_{pt} \cong 0$ olarak kabul edilir. K_{pt} foton dalga vektörüdür. c/r ışığın madde içindeki hızıdır, r ise yansıma katsayısıdır. Δk ile k_{max} nicelikleri Brillouin bölgesinin kıyısında karşılaştırılırsa

$$\frac{\Delta k}{k_{mak}} = \frac{2r\pi\nu/c}{\pi/a} = \frac{2raE_g}{hc} \quad (3.3)$$

ifadesi elde edilir. $E - k$ diyagramında doğrudan geçişler valans bandından iletkenlik bandına bir dik çizgi çizilerek gösterilir. Şekil 3,1'de gösterilen 2 nolu geçiş $k=0$ için minimum enerji geçiştir. Eğer doğrudan geçişin geçiş olasılığı kuantum teorisi kullanılarak hesaplanırsa, karakteristik bağımlılığı;

$$\alpha^2 \propto (\hbar\omega_{pt} - E_g) \quad (3.4)$$

ile bulunur. Bundan dolayı α^2 'nin $\hbar\omega_{pt}$ ye karşı grafiği düz bir çizgi verir ve enerjile kesiştiği nokta E_g 'yi verir. Doğrudan geçiş işlemi birinci dereceden bir işlemdir ve bu sebeple yüksek soğurma katsayısına karşılık gelir. Foton enerjisi yasak enerji bant aralığından daha büyük olduğunda soğurma katsayısı hızlı bir şekilde artar, $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. (3.4) denklemini E_g 'den biraz büyük olan foton enerjilerinin küçük bir bölümü için geçerlidir. E_g 'den büyük enerjili fotonlar

için soğurma katsayısı sabit hale gelir ve küçük değişimler bandların üst üste gelmesinden ve durum yoğunluklarının değişmesinden kaynaklanır.

Valans bandından iletim bandına doğrudan optik geçişler optik soğurmayı iletim ve valans bandlarının ekstremumları k uzayındaki aynı noktada direkt geçiş yapar. Bu iki ekstremum farklı noktalarda olabilir. Böylece valans bandının en altında olan geçiş hem enerjinin hem de dalga vektörünün değişmesini gerektirir. Eğer geçiş olasılığı dolaylı geçiş için tanımlanırsa karakteristik bağımlılığı;

$$\alpha \propto \left[\frac{\hbar\omega_{pt} + \hbar\omega_{pn} - E_g}{\exp(\hbar\omega_{pn} / kT) - 1} + \frac{(\hbar\omega_{pt} - \hbar\omega_{pn} - E_g)^2 \exp(\hbar\omega_{pn} / kT)}{\exp(\hbar\omega_{pn} / kT) - 1} \right] \quad (3.5)$$

şeklinde elde edilir. Burada 1. terim foton ile fononun birlikte soğurulmasına, 2. terim ise foton soğurulmasıyla fonon yayınımına karşılık gelir.

Dolaylı geçişler için $\alpha^{1/2} - \hbar\omega_{pt}$ grafiği çizilirse, enerji eksenini kesen iki farklı nokta elde edilir. Bu noktalar $\hbar\omega_1$ ve $\hbar\omega_2$ 'dir. Dolaylı bant aralığı $E_g = (\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2)$ ile, fonon enerjisi ise $\hbar\omega_{pn} = (\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1)$ ile ifade edilir.

Dolaylı geçişler ikinci sıradaki işlemlerdir. Bundan dolayı direkt geçişlerdeki soğurma katsayılarından daha küçük soğurma katsayılarına sahiptirler. Dolaylı optik soğurma grafiklerinden ve fonon dağılım eğrisi yardımıyla Brillouin bölgesindeki iletkenlik bandının minimumunu belirlemek mümkündür. $\hbar\omega_{pn}$ ve dağılım eğrisi yardımıyla K_{pn} belirlenebilir.

Eğer serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerjili durumlarını doldurursa, optik soğurma kenarı yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olur. Böylesi bir olay safsızlık yoğunluğu çok fazla olursa meydana gelir. Bir yarıiletkenin dejenere olması Fermi enerji seviyesinin bant içinde yer alması demektir. Bundan dolayı bant içi durumların doldurulması Boltzmann kuyruğu ile değil tamamen Fermi fonksiyonu

ile tanımlanmalıdır. İletkenlik bandının bu doldurulmuş hali serbest elektron modeline yaklaşır. Fermi enerji seviyesi

$$E_F = (\hbar^2 / 2m)(3\pi^2 n)^{2/3} \quad (3.6)$$

denklemleri yardımıyla belirlenir.

Böylesi durumlarda çok küçük foton enerjisi bile elektronları valans bandından iletkenlik bandına geçirmek için yeterlidir. Bu geçişler dolaylı geçişlerdir. $(E_F - E_c)$ serbest elektron yoğunluğu ile değiştiği için serbest elektron yoğunluğu değiştikçe materyalin soğurma kenarı da kayar. Bu durumda doğrudan geçişler valans bandının daha derin seviyelerinden olurken Şekil 3.1 de görüldüğü gibi dolaylı geçişler valans bandının tepesinden olmalıdır.

(3) Eğer serbest elektron-deşik çifti oluşturacak kadar enerji yoksa bu durumda bağlı elektron-deşik çifti oluşur. Bağlı elektron- deşik çiftine eksiton denir. Eksitonlar hiçbir net yüke sahip olamadan kristal boyunca enerji taşırlar. Eksitonu oluşturan elektron ve deşik termal yolla serbest elektron ve deşiğe dönüşebilir. Ya da foton yayınlayarak yeniden birleşebilirler.

(4) Eğer kristalde kusurlar ve düzensizlikler varsa bunlar bandlar arası yasak enerji bölgesinde yeni ara geçiş seviyeleri oluştururlar. Böylelikle band aralığı enerjisinden daha küçük enerjilerde bile elektronlarla doldurulan kusur seviyelerinden iletim bandına veya valans bandından boş kusur seviyelerine elektronları uyararak mümkün olur. Her iki işlem optik soğurmanın artmasını sağlar. Foton enerjisi kusur seviyesinden iletkenlik bandına geçmek için gerekli olan enerjiden ya da valans bandından kusur seviyesine geçmek için gerekli olan enerjiden küçük olduğu zaman soğurma işlemi biter.

(5) Serbest elektron foton soğurması, aynı bandta daha yüksek enerji seviyelerine veya daha yüksek bandlara geçişe yardımcı olur. Bu işlem geniş bir foton enerjisi aralığında gerçekleşir. Bu uyarılma işlemi sırasında hem enerji hem de

k (dalga vektörü) değişeceği için hem foton hem de fonon soğurulmalıdır. Ayrıca plazma rezonans soğurması da gerçekleşebilir. Bir çeşit elektron gazı gibi davranan serbest yüklerden dolayı oluşan optiksel soğurma plazma rezonans soğurması olarak bilinir [30].

3.3.2. Filmlerin Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi

3.3.2.1. Soğurma katsayısının hesaplanması

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 [26]. 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 kalınlıktaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti $-\Delta I$ kadar azalır, azalma ilk şiddet ve Δx 'e bağlıdır.

$$-\Delta I = I_T - I_0 = I_0 \alpha \Delta x \quad (3.7)$$

α sabiti soğurma katsayısıdır ve soğurucu ortamın ve ışığın dalgaboyunun karakteristiğini gösterir. Işığın şimdi iki ya da daha fazla ince Δx kalınlığındaki tabakalardan geçtiğini düşünelim. Soğurma katsayısı, verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışığın 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 olacağından daha az kayıp olacaktır. Fakat mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır. Bu N tabaka olsa da geçerli olur.

$$\Delta I = -I_0 \alpha \Delta x \quad (3.8)$$

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I_0 \Delta x} \quad (3.9)$$

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 soğurulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan $\frac{dI}{I_0}$ oranı böylece;

$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha dx \quad (3.10)$$

şekline gelecektir.

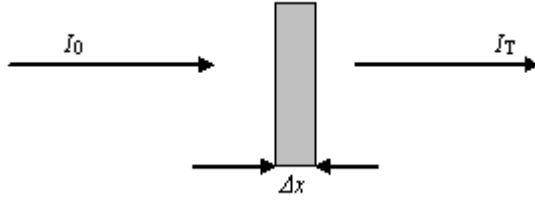
Toplam x kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade, $x=0$ da I_0 ve $x = x$ te I_T olmak üzere integral alınır;

$$\int_{I_0}^{I_T} \frac{dI}{I_0} = -\alpha \int_0^x dx \quad (3.11)$$

$$\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\alpha x \quad (3.12)$$

$$I_T = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.13)$$

Elde edilen bu eksponansiyel soğurma yasasıdır ve Lambert tarafından geliştirilmiştir.



Şekil 3.2. İnce bir tabakadaki soğurma [26].

Buradan gördüğümüz gibi soğurma için Beer- Lambert yasası;

$$\alpha = \frac{I}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} \quad (3.14)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $I(\lambda)$ ışık şiddetini, x ortam içinde gidilen yolu ve α soğurma katsayısını göstermektedir.

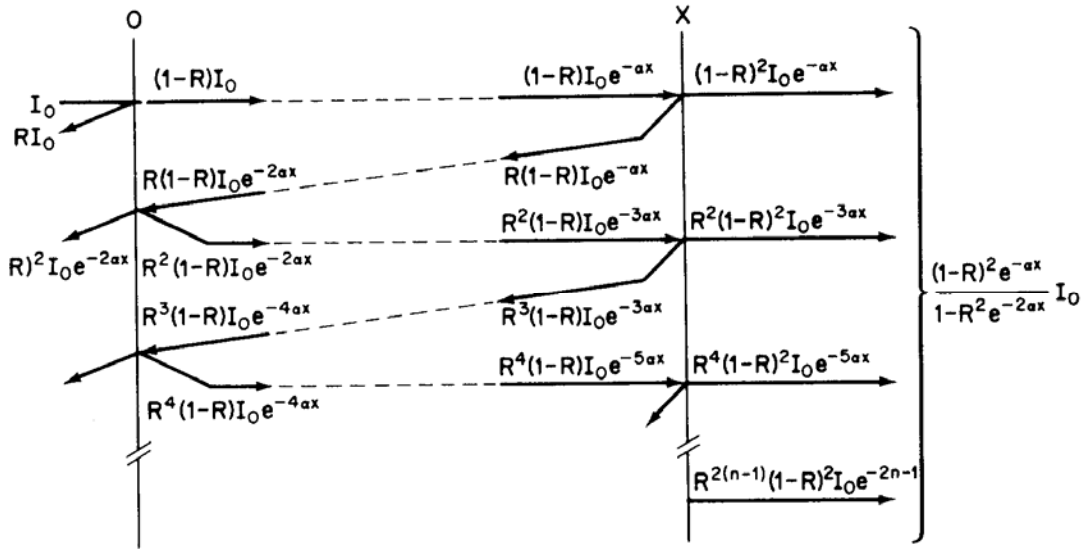
Yansıma (R);

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (3.15)$$

şeklinde verilebilir. n ve k kırılma indisinin gerçek ve sanal kısımlarıdır. Görünür bölgede k , n 'den çok küçük olduğundan Denklem (3.15);

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (3.16)$$

şekline gelir. Toplam geçirgenliği yarıiletken (CdS, ZnS, ZnSe vb.) ince film için bulmak için şekilde gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz.



Şekil 3.3. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi [26].

Girişim ihmal edildiği zaman d kalınlığındaki bir ince filme I_0 şiddetinde tek renkli ışık düşürülürse film içine giren ışık miktarı I ;

$$I = (1 - R)I_0 \quad (3.17)$$

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise;

$$I = I_0 (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (3.18)$$

dır. Filmden geçen ışık miktarı;

$$I = I_0 (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3.19)$$

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

$$I = R^{2n} (1 - R)^2 I_0 e^{-(2n+1)\alpha d} \quad (3.20)$$

terimi kadar artığı görülür. Bu artış göz önüne alınırsa filmin toplam ışık geçirgenliğinin;

$$I = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \left(\sum_r R^{2n} e^{-2n\alpha d} \right) \quad (3.21)$$

olduğu görülür. Bu geometrik bir seridir. Böylece toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı şeklinde tanımlanır.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.22)$$

Bu iç yansımalar şekilde gösterildiği şekilde devam ettirilirse toplam geçirgenlik;

$$T = \frac{(1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.23)$$

şekline indirgenir. Soğurma birçok kaynakta optik yoğunluk olarak alınıyor bu değişik yoğunluk tanımlarından kaynaklanmaktadır. Optik yoğunluk;

$$\text{Optik Yoğunluk} = O.Y. = \log \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (3.24)$$

şeklinde tanımlanır. Bunu geçirgenlik cinsinden yazarsak;

$$T = 10^{(-O.Y.)} \quad (3.25)$$

elde edilir ve Denklem (3.16) kullanılarak;

$$IR^2 e^{-2\alpha d} + (1 - R)^2 e^{-\alpha d} - T = 0 \quad (3.26)$$

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

$$TR^2 y^2 + (1 - R)^2 y - T = 0 \quad (3.27)$$

ve son olarak α ;

$$y = \frac{-(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2 T^2}}{2TR^2} \quad (3.28)$$

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

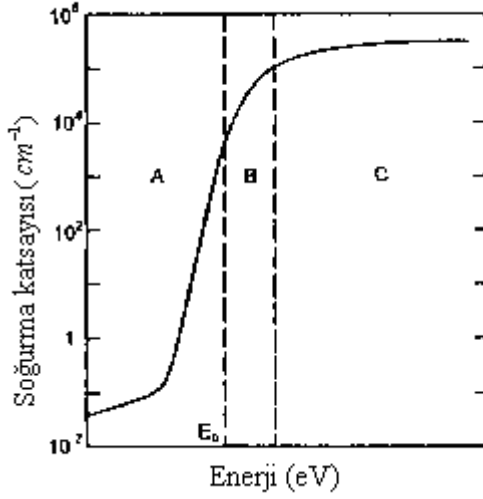
elde edilir. Böylece optik yoğunluk yardımıyla geçirgenlik belirlenebilir. Denklem (3.28) yardımıyla soğurma katsayısı hesaplanır ve optik karakterizasyonda kullanılabilir.

3.3.2.2. Yasak enerji aralığının bulunması

Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerjiye göre değişimi Şekil 3.4'de görülmektedir. Burada işaretlenen A bölgesi enerji aralığındaki yapı kusurlarının oluşturduğu elektron enerji durumlarına bağlı soğurma olup $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ dir. B bölgesi Urbach kuyruğu denen valans ve iletkenlik bandı elektron enerji durumlarının uzantılarının oluşturduğu ($1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) bölgedir [26]. Bu bölgeler arasındaki sınırlar kesin değil, iç içe girmiş haldedir. Yarıiletkenin yasak enerji aralığı B bölgesine düşer. Ölçülen soğurma katsayısından E_g (optik yasak enerji aralığı) aşağıdaki yöntem ve yaklaşımlar kullanılarak hesaplanabilir. C bölgesi ise bandtan banda geçişlerin oluşturduğu bölge olup fotoiletkenlik yöntemiyle bile tamamı ölçülemeyen $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bölgesidir.

Davis ve Mott 1970 deki çalışmalarında soğurma katsayısını çıkarmak için iki varsayım yaptılar:

- 1) Türetmenin yapıldığı foton enerjileri aralığında elektron geçiş matrisleri sabittir.
- 2) k dalga vektörü korunumu ya da geçiş kuralı burada geçerli değildir. Amorf yarıiletkenlerde k' da ki belirsizliğin değeri, k' ya yaklaşır.



Şekil 3.4. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi [26].

Bu yaklaşımlarla ω frekansındaki iletkenlik;

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \Omega \hbar^2}{m^2 \omega} \int N_i(E) N_f(E + \hbar\omega) |D|^2 dE \quad (3.29)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $N_i(E)$, başlangıç enerji durumları sayısı, $N_f(E)$, $N_i(E)$ 'ye $\hbar\omega$ kadar enerji uzaklığındaki elektron enerji durumlarının sayısı; D , geçiş matrisi; Ω , örneğin hacmi; \hbar , Planck sabiti; m , elektron kütlesidir. Buna karşılık gelen soğurma katsayısı;

$$\alpha = \frac{4n}{n_0} \sigma(\omega) \quad (3.30)$$

dır. n_0 , kırılma indisini, c ışık hızını göstermektedir. D matrisi bandtan banda geçişin matrisi olduğundan;

$$D = n \left(\frac{a}{n} \right)^{1/2} \quad (3.31)$$

dir. Burada a ortalama bağ uzaklığıdır. Bu tanımlarla (3.29) eşitliğinden soğurma katsayısı;

$$\alpha(\omega) = \frac{8\pi^4 e^2 \hbar a}{n_0 c m} \int \frac{N_i(E) N_f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} dE \quad (3.32)$$

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

$$N_i(E) = N_v(E) = C_1(E_B - E)^P, N_f(E) = N_c(E) = C_2(E - E_A)^S \quad (3.33)$$

şeklinde yazılabildiği varsayılırsa ve $y = \frac{E_A - \hbar\omega - E}{E_A - \hbar\omega - E_B}$ değişken değişimi yapılırsa

Denklem (3.32);

$$\alpha(\omega) = Sabit \left\{ \int_0^1 (1-y)^P y^S dy \right\} \frac{(\hbar\omega - E_0)^{P+S+1}}{\hbar\omega} \quad (3.34)$$

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

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{(S+1)} \Gamma_{(P+1)}}{\Gamma_{(S+P+2)}} \quad (3.35)$$

dir. Valans bandının üst kısmıyla iletkenlik bandının alt kısmındaki elektron enerji durumları parabolik ise ($s = p=1/2$) soğurma katsayısı integrali;

$$\alpha(\omega) = \frac{\text{Sabit}(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega} \quad (3.36)$$

halini alır. Amorf malzemelerin birçoğu eksponansiyel 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 optik yasak enerji aralığıdır [31].

3.3.2.3. Film kalınlığının belirlenmesi

Bir boyutta +x yönünde ilerleyen bir elektromanyetik dalga;

$$E = E_0 e^{i2\pi\nu(t - \frac{x}{v})} \quad (3.37)$$

ile verilir. Burada E , E_0 elektrik alanı, v , elektromanyetik dalganın ortam içindeki hızını, ν , frekansını, t ise zamanı göstermektedir. Elektromanyetik dalga n kırılma indisli, x kalınlıklı bir film içine girdiğinde film çıkışındaki düzlem dalganın faz değişimi;

$$\theta = \frac{n}{c} 2\pi\nu x = 2\pi \frac{n}{\lambda} x \quad (3.38)$$

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

$$x = \frac{(2m+1)\lambda}{2n} \quad (\text{yapıcı girişim}) \quad (3.39)$$

$$x = \frac{(2m+1)\lambda}{4n} \quad (\text{yıkıcı girişim}) \quad (3.40)$$

Böylece ince bir filmde çıkan elektromanyetik dalganın şiddeti $\cos\theta$ gibi bir faz farkıyla modüle edilmiş olur [26].

İki ardışık tepe değerlerinin gözlemlendiği λ_1 ve λ_2 dalga boylarının farkı alınırsa Denklem (3.39) dan;

$$n = \frac{1}{\left(\frac{1}{\Delta\lambda}\right)^x} \quad (3.41)$$

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

$$x = \left\{ 2 \left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right] \right\}^{-1} \quad (3.42)$$

3.4. YAPISAL ÖZELLİKLER

3.4.1. X-Işınlarnın Oluşması ve Özellikleri

X-ışınları, 1985 yılında Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiş ve bu yüzden Röntgen ışınları olarak adlandırılmıştır. Röntgen metal levhaları yüksek enerjili katot ışınları ile bombardımana tutmuştur ve bir ışınımın ortaya çıktığını keşfetmiştir [38]. X-ışınları (X-ray) ismi, bugün hala birçok ülkede yaygın olarak kullanılmaktadır. X-ışınları elektromanyetik spektrumun bir kısmını oluşturmakta ve dalga boyları yaklaşık 10^{-6} cm ile 10^{-11} cm arasında değişmektedir. Hem UV- hem de γ -ışınları yönündeki sınırları kesin değildir [32]. X-ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri, Çizelge 3.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Elektromanyetik spektrumda X-ışınlarının yeri

Dalgaboyu [Å]	Tanım
7.700 – 4.000	Görünür bölge ışınları
4.000 – 2.000	Yakın UV bölgesi ışınları
2.000 – 100	Uzak UV bölgesi ışınları
100 – 0,02	X-ışınları
< 0,02	γ -ışınları

X-ışınları kırınımı ile yapılan incelemelerde, dalgaboyu 0,2 Å ile 2,5 Å arasında değişen ışınlar kullanılmaktadır.

3.4.1.1. Karakteristik X-ışınları spektrumu

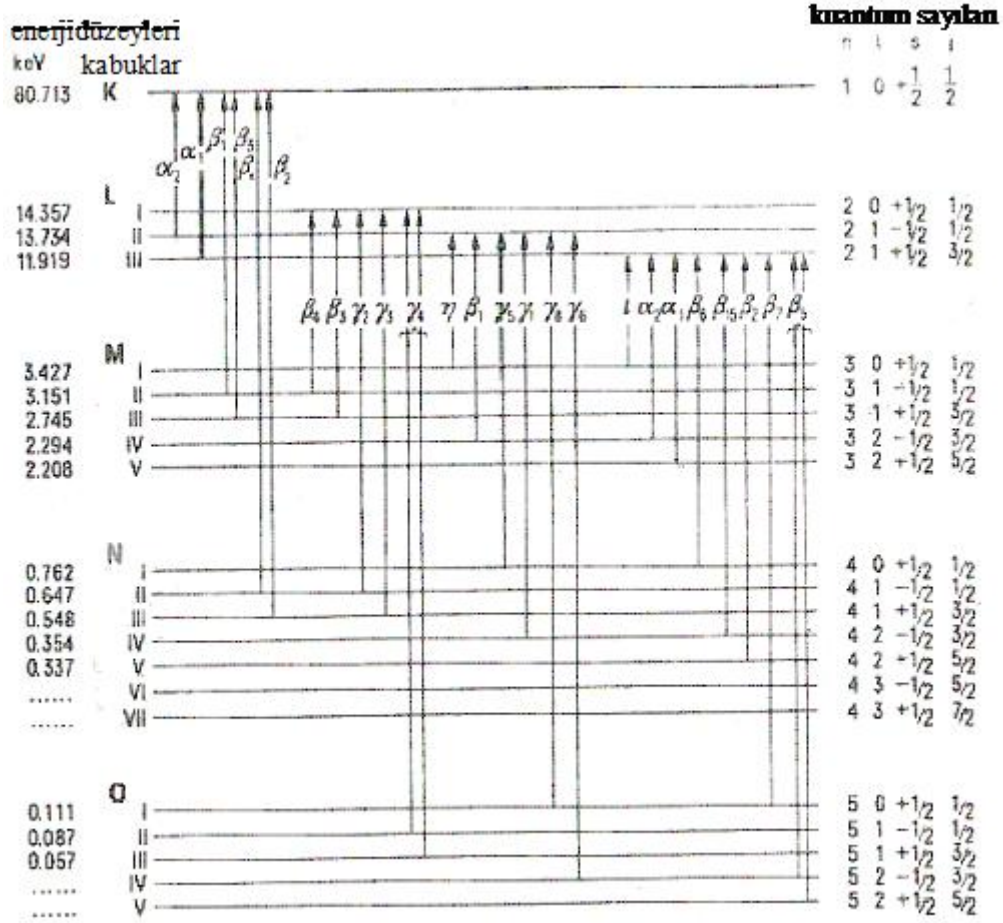
X-ışınlarının şiddeti, yüksek gerilimin aynı kalması koşulu ile anot metalinin atom numarası arttıkça artış göstermektedir. Fakat meydana gelen ışınların dalgaboyu, anot metalinin cinsinden bağımsızdır. Bu şekilde meydana gelen ve çok

değişik dalga boylu ışınları içeren X-ışınları spektrumu, kesintisiz X-ışınları spektrumu veya beyaz spektrum veya fren ışınları olarak adlandırılmaktadır. Görünür bölge ışınlarına benzetilerek, bu ışınlara beyaz X-ışınları da denir.

X-ışınları tütünün anot ve katodu arasına uygulanan yüksek gerilim değeri, elektronların enerjisi, anot metalinin çekirdeğe en yakın yörüngesindeki bir elektronu söküp atomun dışına atacak kadar yükseltilecek olursa, beyaz spektrumun yanında onunla çakışan bir dizi yeni spektral hatlar ortaya çıkar. Bu spektral hatların dalga boyları anot metali için karakteristiktir ve bu yüzden bunlar karakteristik X-ışınları olarak adlandırılmaktadır.

Karakteristik X-ışınlarının meydana gelişi, atom modeli yardımı ile açıklanabilir. Hızlandırılmış bir elektron çekirdeğe yakın bir yörüngedeki bir elektrona çarparsa, onu atomun dışına fırlatabilir. Böylece atomun enerjisi artmış ve uyarılmış olur. Dışarı atılan elektron K yörüngesine aitse K-hali, L-yörüngesine aitse L-halinden, v.s. söz edilir. K-elektronları atoma L-elektronlarından daha güçlü bağlanmış olması nedeniyle, bir atomun K-ışınlarının enerjisi, L-ışınlarının enerjisinden daha yüksektir.

Şekil 3.5’de bir atomun değişik enerji düzeyleri şematik olarak gösterilmiştir. Eğer bir atom bir K-elektronunu kaybetmişse, o zaman atom K-halindedir denir. Böyle bir durumdaki atom kararsızdır ve daha üst kabuklardaki elektronlar K-kabuğundaki boş yerlere düşerek onları doldururlar. Boşluklar en büyük olasılıkla L-III kabuğundaki elektronlarca doldurulur. Böylece atom daha düşük enerjili bir hale geçer (L-hali); L-haline aynı şekilde bu kabuktan bir elektron koparılabilir de ulaşılabilirdi. K ve L-III halleri arasındaki enerji farkı, belirli bir dalgaboyuna sahip bir ışına ($K\alpha_1$) karşılık gelen, bir X-ışını olarak verilir. Değişik enerji düzeyleri arasındaki bu elektron geçişleri, her defasında farklı dalgaboyunda bir ışın yayınlanarak sürer.



Şekil 3.5. Enerji düzeyleri. Sıkça gözlenen karakteristik X-ışınları spektral hatlara ait izinli elektron geçişleri oklarla gösterilmiştir. Altın atomunun K- ve L- serileri ve kuantum sayıları [32].

Şekil 3.5’den görüleceği gibi, karakteristik X-ışınları serilere ayrılmış ve her serideki ışınlarda kendi aralarında Yunan harfleri ile simgenerek birbirinden ayrıştırılmışlardır. Uygulanan yüksek gerilimin belirli bir değere ulaşması halinde, aynı serinin tüm ışınları aynı anda uyarılırlar. Enerjisi daha yüksek bir ışının uyarılmış olması, onun yanında daha az enerjili ışınların uyarılmasına paralel olarak devam eder. Benzer şekilde simgenelenen düzeyler arasındaki geçişlerin (izinli geçiş kuralları) yasaklanmış olması nedeniyle, bazı geçişlere karşılık gelen spektral hatlar gözlenmez (izinsiz geçişler). X-ışınları kırınımlarında özellikle K-serisi ışınlarından yararlanılır.

Karakteristik X-ışınları spektrumu her element için farklıdır. Bu yüzden anot metalinin farklı şekilde seçimi ile çok farklı dalga boylarını elde etmek olanaklıdır. Ancak uygulamada sınırlı sayıda elementin işe yaradığı bilinmektedir; çünkü atom numarası küçük olan elementlerde karakteristik ışınların dalgaboyu çok uzun ($BeK\alpha = 115 \text{ \AA}$) ve atom numarası çok büyük elementlerde fren ışınları baskın hale geldiği için karakteristik ışın üretme verimi çok düşüktür. Çizelge 3.2’de teknik uygulamalarda kullanılan bazı anot metalleri ve bunların karakteristik dalga boyları birlikte verilmiştir.

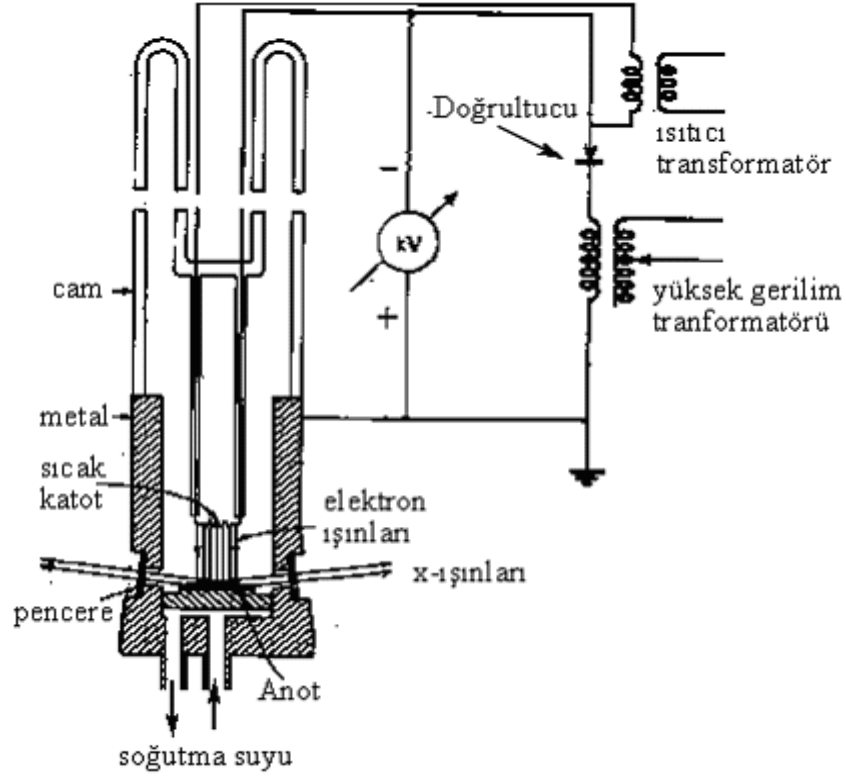
Çizelge 3.2. Önemli K serilerinin dalga boyları (\AA cinsinden)

Atom numarası	Element	$K\alpha$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta$
24	Krom	2.29092	2.28962	2.29351	2.08480
26	Demir	1.93728	1.93597	1.93991	1.75653
27	Kobalt	1.79021	1.78892	1.79278	1.62075
28	Nikel	1.65912	1.65784	1.66169	1.50010
29	Bakır	1.54178	1.54051	1.54433	1.39217
42	Molibden	0.71069	0.70926	0.71354	0.63225
47	Gümüş	0.56083	0.55936	0.56378	0.49701
74	Wolfram	0.21060	0.20899	0.21381	0.18436

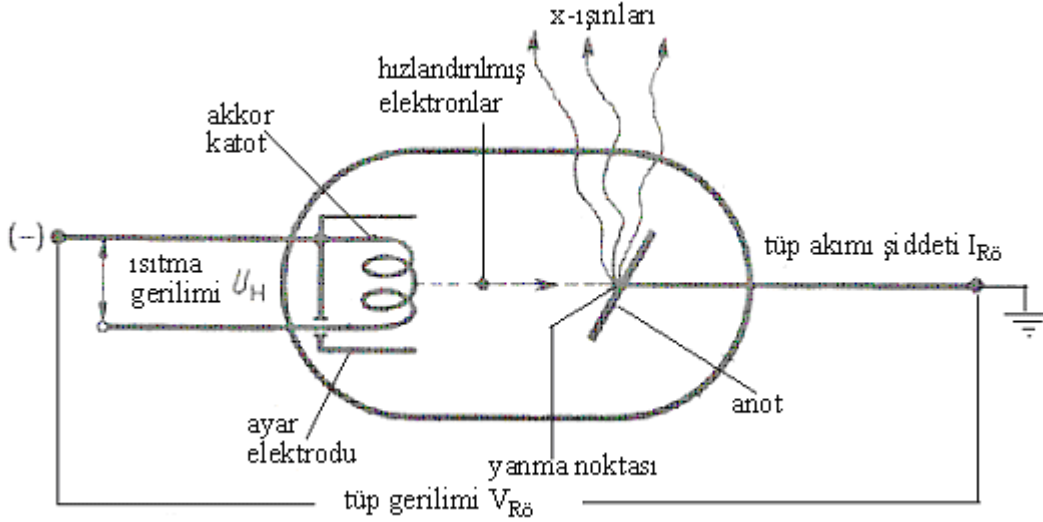
3.4.1.2. X-ışınlarının üretimi

Bugün artık kristal yapı analizlerinde, yüksek vakumlu tüplerde akkor halindeki katotlarda üretilen X-ışınları kullanılmaktadır.

Şekil 3.6.’da (*Coolidge tüpü* tipinde) yüksek vakumlu X-ışını tüplerinin bir örneği görülmektedir. Elektron kaynağı olarak elektrikle $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ile $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ ’a kadar ısıtılabilen bir wolfram tel sargı kullanılmaktadır. Koparılan termik elektronlar, katot ve anot arasına uygulanan yüksek bir gerilim (yaklaşık 50.000 V) altında hızlandırılır ve yüksek bir enerji ile anot (antikatot) olarak bağlanan bir metal yüzeyine çarpar. Yüksek enerjili hızlandırılmış elektronların anot metali yüzeyinde frenlenmesi sırasında X-ışınları meydana gelir; üretilen ışınların dalgaboyu ve şiddeti, uygulanan yüksek gerilimin değerine (beyaz spektrum) ve kullanılan anot metalinin cinsine (karakteristik ışınlar) bağlıdır



Şekil 3.6. Yüksek vakumlu bir X-ışını tüpünde akkor halindeki katottan kopan elektronlar, yüksek gerilimin etkisiyle hızlanır ve içten soğutulan anot metaline çarpar [32].



Şekil 3.7. Bir X-ışını tüpünün şematik gösterimi [32].

Katottan kopan termik elektronların sayısı, uygulanan yüksek gerilimden bağımsız olarak, volfram sargı telinin ısınma derecesine bağlı olarak değiştirilebilir. Böylece meydana gelen X-ışınlarının şiddeti belirli sınırlar içinde değiştirilebilir.

Modern X-ışını tüpleri, Şekil 3.6.'da görüldüğünden daha karmaşıktırlar. X-ışınlarının üretim verimi çok düşüktür; yani kullanılan enerjinin yalnızca % 0.2'lik bir kısmı yararlanılabilir X-ışınlarına dönüşür. Enerjinin geriye kalan % 99.8'lik kısmı, anot üzerinde ısı enerjisine dönüşür ve anot metalinin deformasyon ve erimeye karşı korunması için soğutma ile bu ısı uzaklaştırılmalıdır. Bu nedenle X-ışını tüplerinin verimli bir şekilde kullanımında, anot metalinin bir soğutma suyu devresi ile etkili bir şekilde soğutulması esastır.

Olabildiğince yüksek şiddette bir ışın elde etmek için, hızlandırılmış elektronlar, (örneğin 1 mm x 10 mm boyutunda) küçük bir kare şeklinde anot üzerine odaklanır. Bu şekilde hareket edilerek, X-ışınları 6°-10°'lik bir açı ile alınır, tüpten ikisi nokta şeklinde 1 mm² boyutunda ve diğer ikisi de çizgi şeklinde *ışın lekeleri* elde edilir. Elektron ışınlarının daha da güçlü odaklanması ile, anot üzerinde daha dar bir ışın lekesi (0.1 mm x 10 mm) elde edilebilir. Böylece X-ışınları tüpünün zorlanması daha da azaltılmış olur ve spektral hatların daha da incilmesi ile (*ince odaklı tüpler*) yapı analizlerinin ayırma gücü de yükseltilmiş olur.

X-ışını tüpleri, ışın kaçağına karşı güvenli olmalıdır; yani ışın yalnızca öngörülen konumlardan dışarı çıkmalıdır. Modern X-ışını tüpleri, birbirine 90° açı yapacak şekilde düzenlenmiş dört ayrı pencereden dışarı çıkar. Vakum ortamından X-ışınlarının dışarı çıkabilmesi için, pencerelerin gaz girişine karşı korumalı olması sağlanmalıdır. Ayrıca pencerelerin ışınları soğurma gücü olabildiğince düşük olmalıdır. Bunun için pencerelerde tercihen berilyum kullanılır.

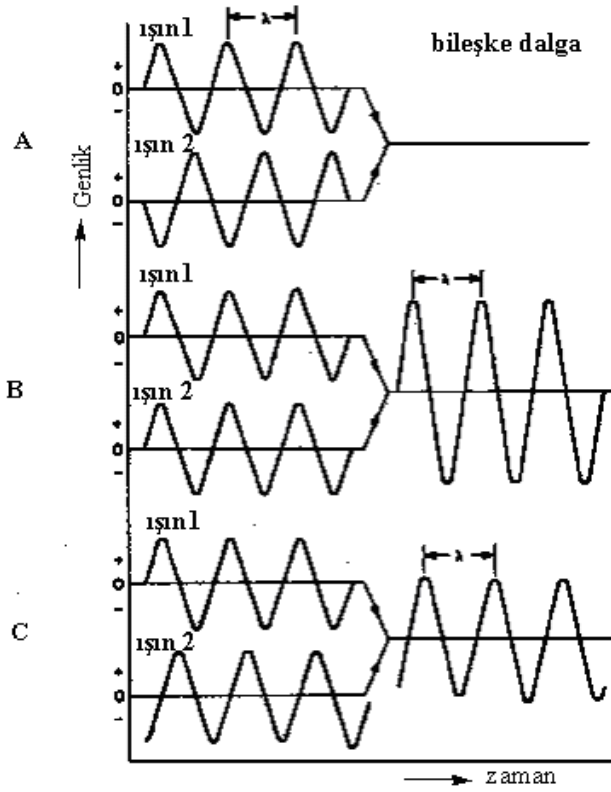
3.4.2. X-ışınlarının Kırınımı

Kristal içinde düzenli bir yerleşime sahip atomların elektronları, X-ışını fotonları ile periyodik bir titreşime zorlanırsa, o takdirde her bir elektron bir ışın

kaynağı haline gelir ve uyarıcı X-ışını fotonu ile aynı frekans ve dalga boyunda bir ışın yayımlamaya başlar. Titreşime geçen her bir elektrondan küresel bir dalga yayılmaya başlar; işte bu dalgalar çakışarak dalga girişimlerine yol açar; aynen su dalgaları örneğinden bilindiği gibi. Bazı yönlerde dalgalar birbirini güçlendirirken, diğer bazı yönlerde sönüme uğrarlar.

Şekil 3.8.'de iki ayrı dalga görülmektedir. Her iki dalganın da aynı fazda olması nedeniyle, bunlar birbiri ile çakışınca birbirlerine eklenir ve bileşke dalganın şiddeti yükselir (tam destekleyici girişim, faz farkı =0); bu dalgaların arasındaki faz farkı π kadar ise tam sönümlü girişim, $0 < \text{faz farkı} < \pi$ ise, kısmi sönümlü girişim meydana gelir.

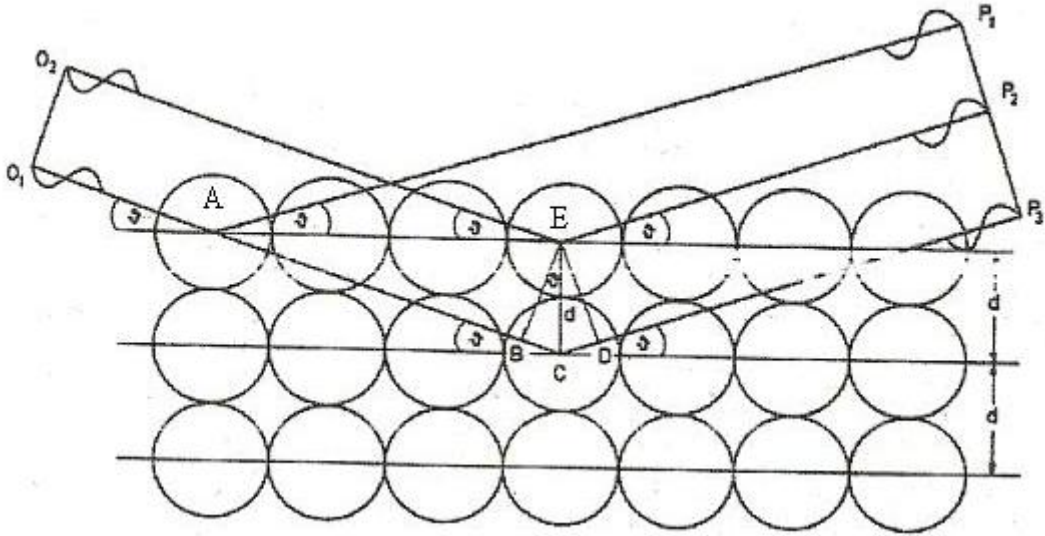
Dalgaların, bir kristal örgüsünde kırınımı halinde, destekleyici bir girişimin meydana gelebilmesi için, belirli geometrik koşulların sağlanması gerekir.



Şekil 3.8. 1 ve 2 numaralı ışın dalgalarının A) tam sönümlü B) tam destekleyici C) kısmen sönümlü hali [32].

3.4.2.1. Bragg yansıma koşulu

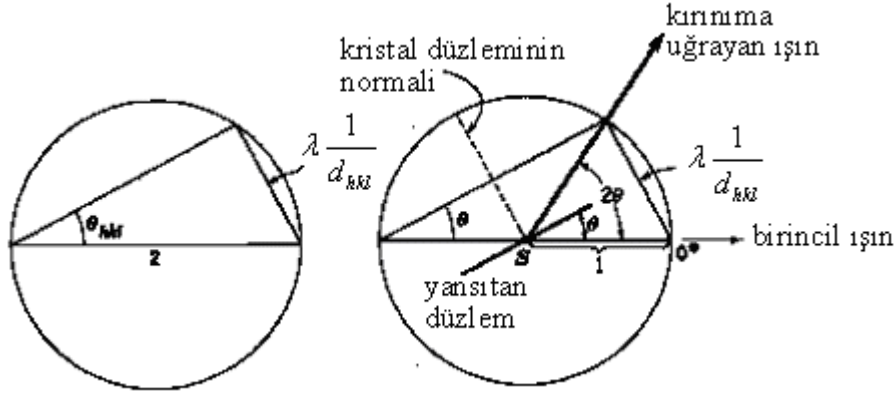
Bragg, kristallerin, az veya çok yoğun olarak atomlarla bezenmiş ve aralarındaki mesafenin (d) eşit ve sabit olduğu düzlemlerden meydana geldiğini farz etmiştir. X-ışınları kristal içindeki bir örgü düzlemi üzerine düşerse, meydana gelecek kırınım, bir yansıma olayı gibi düşünülebilir. Burada yansıma daha çok kırınımın yerine kullanılmaktadır; ayrıca X-ışını kırınımı ve X-ışını yansıması kavramları aynı şeyi ifade etmektedirler. Ancak burada kastedilen yansıma, görünür bölge ışınları yansımasından oldukça farklıdır. X-ışınları tamamen soğuruluncaya kadar milyonlarca örgü düzleminde içeri sızar. Bu sırada her bir örgü düzleminde kısmen yansımaya uğrar. Böylece ışın dalgaları çakışır; ancak bu çakışma geometrik koşulların sağlandığı belirli yönlerde destekleyici girişimle sonuçlanırken, koşulların sağlanmadığı tüm diğer yönlerde sönmümlü bir girişimle sonuçlanır.



Şekil 3.9. Bir kristalin değişik düzlemleri tarafından yansıtılan X-ışınlarının, aynı fazda yayılabilmesi için, ışınlar arasındaki yol farkının (d), kullanılan X-ışını dalgaboyunun tam katlarına eşit olması gerekir [32].

Şekil 3.9.'da, kristalde, dairelerin örgü noktalarını (atomlar) temsil ettiği, üç ayrı atom konumu (örgü düzlemi) çizilmiştir. O_1 ve O_2 kaynaklarından gelen paralel X-ışınlarının fazları aynıdır ve kristal yüzeyi ile yaptıkları açı θ kadardır. Bunlar A ve E noktalarında yansıtılırlar. O_1AP_1 ve O_2EP_2 mesafelerinin eşit olması nedeniyle,

dalgalar P_1 ve P_2 noktalarına eşit fazlı olarak ulaşır ve aralarında destekleyici bir girişim yaparlar. Bir düzlem üzerindeki destekleyici girişimin, yasaları optik kurallarından bilinmektedir. Ancak X-ışınlarının yansımada daha alttaki örgü düzlemleri için bazı ek koşullar dikkate alınmalıdır.



Şekil 3.10. Bragg eşitliğinin şematik gösterimi [32].

İkinci örgü düzlemindeki yansımada, O_1C ışını, CP_3 yönünde yansıtılmaktadır. EB doğru parçasının P_2P_3 doğru parçasına paralel olması nedeniyle, O_1CP_3 yolu O_2EP_2 yolundan Δ kadar daha uzundur. Δ yol farkı, BC ve CD doğru parçalarının birbirine eşit olması nedeniyle, BCD ya da $2BC$ kadardır.

$$D = BC + CD = 2BC \quad (3.43)$$

BC uzunluğu geometrik bağıntılar yardımı ile hesaplanabilir:

$$BC = d \sin \theta \quad (3.44)$$

İkinci ve birinci örgü düzleminde yansıtılan ışınlar arasındaki Δ yol farkı için

$$\Delta = 2BC = 2d \sin \theta \quad (3.45)$$

eşitliği yazılabilir.

Şekil 3.10.'dan da görülebileceği gibi, X-ışınları, ışınlar arasındaki Δ yol farkının, ışının dalgaboyunun tam sayılı katlarına eşit olması halinde ancak aynı fazda yansıtılabilir. Böylece Bragg yansıma koşulu da ifade edilmiş olmaktadır:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.46)$$

Eğer Denklem 3.46'daki koşul sağlanıyorsa, o zaman her bir n tam sayısı için yansıyan ışınlar arasında destekleyici bir girişim meydana gelir. X-ışınları dalgaboyunun sabit olması halinde, θ yansıma açısının değeri yalnızca örgü düzlemleri arasındaki mesafeye (d) bağlıdır. Yansıma açısının değerini, kristalin örgü düzeni belirler.

Toz desenleri değerlendirilirken, dalgaboyunun tamsayı katları ile çalışmak pek yarar sağlamamaktadır; bunun yerine n sayısı örgü düzlemlerinin indisleri içinde dikkate alınmalıdır. Bir (hkl) örgü düzleminde yansıtılan n- mertebesindeki bir X-ışını, gerçekte kristal içinde var olmayan bir (nh nk nl) düzleminde yansıyan 1. mertebeden bir yansıma gibi düşünülür. Bu yüzden Bragg bağıntısı çoğu zaman

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.47)$$

şeklinde yazılır.

3.4.2.2. X-İşınları kırınım yöntemleri

Bragg yasasının gerçekleşebilmesi için λ ve θ nın birbirleri ile uyum içinde olmaları gereklidir. Böylece kırınım oluşabilir. Verilen herhangi bir kristal için λ ve θ 'nın değerleri üzerinde sınırlayıcı koşullar bulunur. Üç boyutlu bir tek kristalin bir X-ışınları demeti içine keyfi olarak konulması durumunda genel olarak hiçbir kırınım deseni oluşmaz. Kırınımın oluşabilmesi için deney boyunca ya λ 'yı ya da θ 'yı

sürekli olarak değiştirmek gereklidir. λ ve θ 'nın değiştirme durumu için üç esas kırınım yöntemi vardır [26].

	λ	θ
1) Laue Yöntemi	Değişken	Sabit
2) Döner Kristal Yöntemi	Sabit	Değişken
3) Toz Yöntemi	Sabit	Değişken

Bu çalışmada Toz Yöntemi kullanılmıştır.

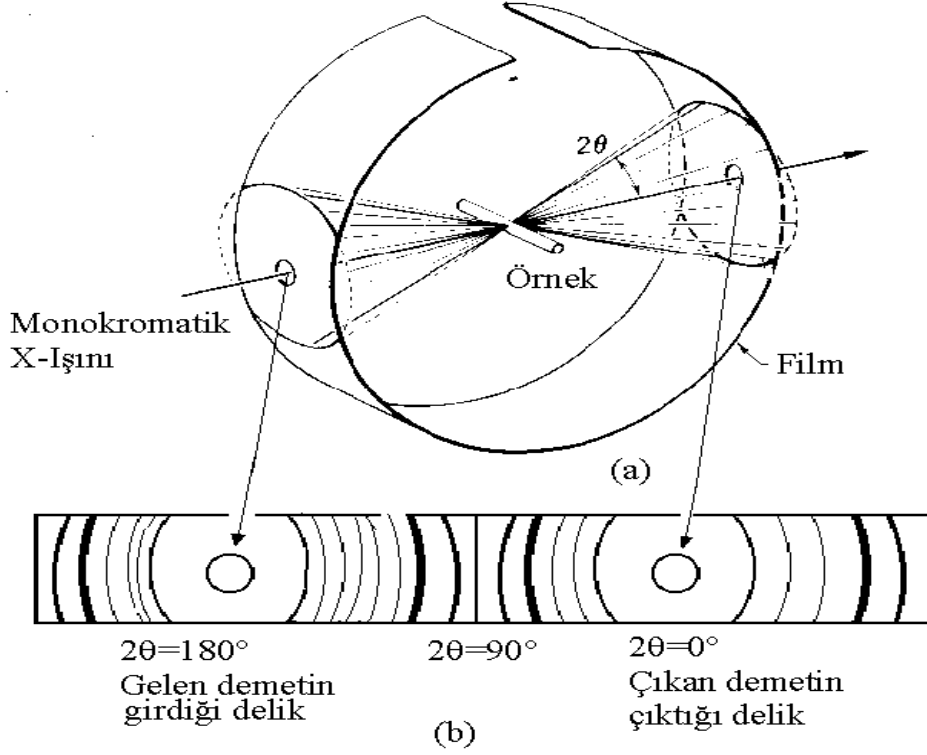
Toz Yöntemi:

Buna Debye-Scherrer yöntemi de denir. Bu metotla incelenecek kristal çok ince toz haline getirilir ve bu toz kristaller çok ince bir cam çubuğa yapıştırılarak X-ışınları demeti içine konulur. Tozun her bir parçacığı gelen X-ışınları demetine göre herhangi bir şekilde yönelmiş bir kristaldir. Tamamen tesadüfi olarak parçacıklardan bazıları doğru olarak yönelmiş olabilir.

Örneğin, (100) düzlemleri gelen demeti yansıtabilir, diğer parçacıklar (110) yansıtmaları için yönelmiş bulunabilirler ve böylece her bir düzlemde bir yansıtıcı parçacık bulunabilir. Sonuçta kristal tozları Şekil 3.11 (a)'daki gibi her örgü düzlem takımını yansıtma olasılığına sahiptir. Böylece tozun hepsi birden gerçekte bir eksen tarafından değil fakat mümkün olan bütün eksenler etrafında döndürülen bir tek kristale denk olur.

Özel bir durum olarak hkl yansımalarını göz önüne alalım. Kristal tozlarından bir veya birkaç parçacığı tesadüfen (hkl) düzlemini yansıtması için θ Bragg açısı yapacak şekilde yönelmiş olabilir. Bu durum Şekil 3.11 (a)'da gösterilmiştir. Eğer bu

düzleme gelen ışın θ açısı sabit tutularak döndürülürse yansıyan demet bir koni yüzeyi üzerinde gezinecek ve koninin ekseni geçen demetle çakışması gerçekleşecektir.



Şekil 3.11. (a) Filmin gelen demet ve toz kristale göre durumu ve konilerin oluşumu, (b) Filmin açıldığı vakit konileri belirleyen daire halkaları [33].

Gerçekte düzlemlerin dönmesi diye bir şey yoktur. Fakat konilerin her bir doğrultuyu alması çok sayıdaki kristal parçacıklarının varlığı ile dönmenin bulunduğunu söyleyebiliriz. Çünkü bu parçacıklar arasında (hkl) düzlemleri ile gelen demet arasında Bragg açısı yapan kısımlar vardır ve bu tip düzlemler gelen demet ekseninde bütün dönme durumlarında bulunabilirler. Buna göre bir toz külesinden oluşan (hkl) yansıması difraksiyona uğramış radyasyon konisini oluşturur ve örgü düzlemleri arasındaki uzaklıkları farklı her düzlem takımı için ayrı bir koni verir.

Film makinesine takılan film açıldığında Şekil 3.11 (b)'deki delikler etrafında her bir koniyi belirleyen daire halkaları görebiliriz. Bu daire halkaların her biri ayrı bir kristal parçacığına ait olup, çok sayıda lekelerden oluşur. İki deliğin arasındaki uzaklığın orta noktalarında daire halkaları düz çizgilerden meydana gelir ki, bunlar $2\theta=90^\circ$ değerini belirler. Elde edilen difraksiyon çizgilerinin deliklere göre yerleri θ açısını bulmamızı sağlar ve λ bilindiğinden çizgiyi oluşturan örgü düzlemlerinin d uzaklıkları hesaplanır. Bunun tersine kristalin birim hücrenin şekli ve büyüklüğü biliniyorsa mümkün olan bütün difraksiyon çizgilerinin yerleri kolaylıkla tayin edilebilir. Filmde elde edilen en küçük 2θ değeri örgü uzaklığı en büyük olan düzlemlerden yansıtılarak oluşur.

Örneğin, kübik sistemde d uzaklığı $(h^2+k^2+l^2)$ nin minimum olduğu zaman $d_{(hkl)} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ maksimumdur. Bu terimin minimum değeri (hkl) 'nin (100) değerini alan 1 değeridir. Bu nedenle 100 yansımaları en küçük 2θ değerini belirler. Bundan sonraki $(h^2+k^2+l^2)$ 'nin küçük değerleri ise (hkl) 'nin (110) olduğu değerlerdir ki ikinci çizgi bu düzlemi belirler ve böylece devam eder.

Toz yöntemi büyük bir tek kristal elde edilemediği durumda kristal yapısını belirlemek için kullanılan bir metottur. Böylece kristallerin örgü parametrelerini hassas olarak tayin etmekte kullanılır.

3.4.3. Miller İndisleri

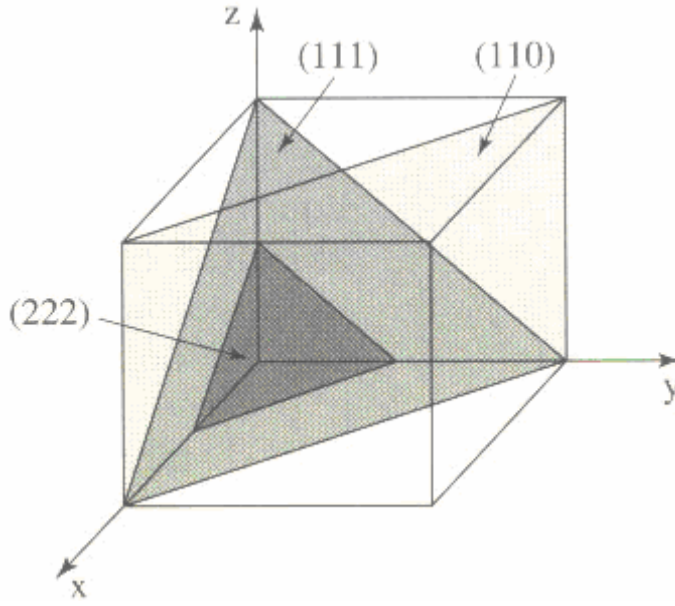
Kristallerde, doğrultuları ve düzlemleri göstermek üzere bazı özel gösterimler kullanılır. Başlangıçtan herhangi bir uvw noktasına uzanan doğrultuyu ele alırsak, [] şeklinde bir köşeli parantez ve içerisindeki $[uvw]$ rakamları uvw doğrultusunu gösterir. Bu yukarıda da söylendiği gibi kolaylık amacıyla geliştirilmiş uluslararası bir gösterimdir. Böyle bir gösterimde, doğrultuyu belirlemeye yettiği için en küçük tam sayılar kullanılır. Örnek vermek için, $[220]$ doğrultusu düşünülürse, bu doğrultuyu belirleyen çizgi $[110]$ dan geçecektir, o halde; 220 yerine

en küçük tam sayılar kullanılarak 110 alınabilir. Eski indisler ise sayının üzerine çizilecek bir çizgi ile belirlenir. Böylece, [230]'ın 000 ile 230'dan geçen doğrultu olduğu hemen anlaşılabilir. Kristaldeki simetri dolayısı ile içerisindeki pek çok doğrultu birbirine özdeştir. Böyle özdeş doğrultuların takımı da $\langle uvw \rangle$ şeklinde bir parantez ile gösterilir. Bir örnek vermek istersek; kübik bir hücrenin kenarları $\langle 100 \rangle$ şeklinde gösterilebilir [34].

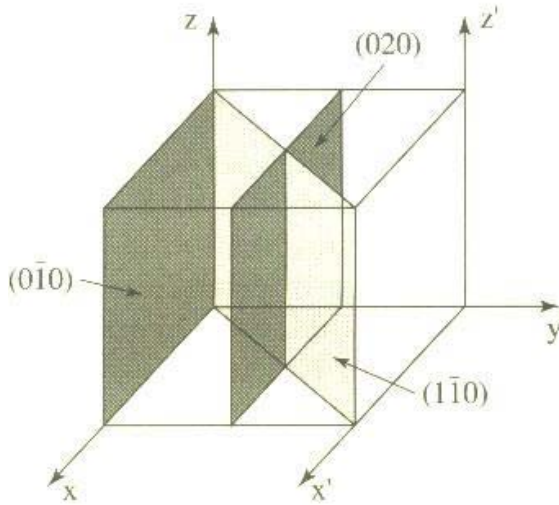
Bir kristal içerisindeki yüzeyleri veya düzlemleri belirlerken, herhangi bir başlangıç noktası vermeden bunları belirleyecek bir gösterim şekli de kullanılabilir. Bunun kolay bir yolu Miller tarafından bulunmuştur ve bu yüzden bu gösterim için kullanılan indislere Miller İndisleri denir. Bir düzlemin 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 herhangi bir doğrultuya paralel olarak, sonsuz sayıda doğrultular vardır. Bu tür fiziksel eşdeğer doğrultular $[hkl]$ işaretleriyle gösterilmektedir. Doğrultu vektörü $[hkl]$, karşılıklı (hkl) düzlemine diktir.

(222) düzlemi hücreyi $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ noktalarında keser. (111) düzlemi ise hücreyi 111 noktalarında keser. (110) köşegen düzlemi ise hücreyi 11∞ noktalarında keser.

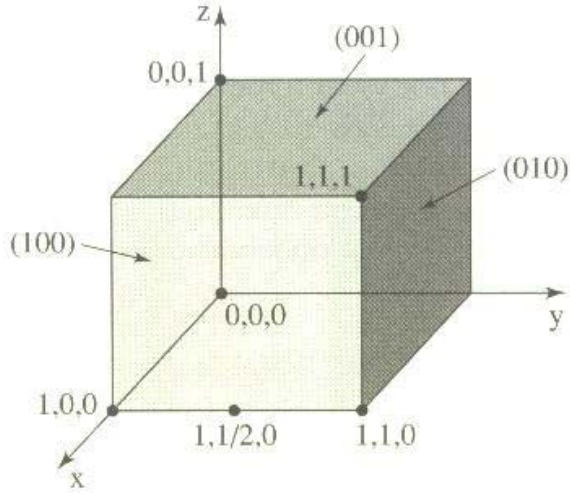


Şekil 3.12. Miller İndisleri [34].



Şekil 3.13. Miller İndisleri [34].

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 3.13.'de görüldüğü gibi, sayının üzerine [-] işaretiyle sağlanır [34].



Şekil 3.14. Miller İndisleri [34].

3.4.4. XRF (X-Işını Kırınımı) Cihazı

XRF uyarılan bir numuneden yayımlanan karakteristik x-ışınlarının enerjilerine ya da dalga boylarına göre incelenerek, her türlü materyalin, kimyasal bileşenlerini belirlemek için kullanılan analitik bir yöntemdir. Kullanılan materyalin katı, sıvı, gaz veya başka bir halde bulunmasının bir öneminin olamaması XRF' nin en önemli avantajlarından biridir. XRF tekniği, hızlı olması, uygulanmasının kolay olması, hasarsız olması ve numune miktarının az olması gibi son derece önemli özelliklere sahiptir.

XRF' de kullanılan spektrometre sistemleri iki gruba ayrılır. Enerji Dağılımlı Sistem (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF) ve Dalgaboyu Dağılımlı sistem (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence, WDXRF).

3.4.4.1. XRF Spektrometri

Bütün XRF spektrometreleri temel olarak 3 ana bölümden oluşur.

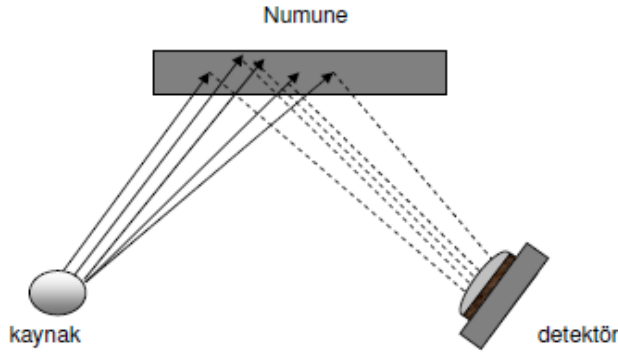
- Uyarıcı Kaynak
- Numune

- Detektör

Kaynak, numuneyi uyarmak ve karakteristik x-ışınlarının yayınlanması için kullanılır. Numuneden yayımlanan x-ışınları ise detektör yardımıyla ölçülür. Yukarıda da bahsedildiği gibi, temel özellikleri aynı olmakla beraber, XRF spektrometreleri iki gruba ayrılmaktadır.

3.4.4.2. EDXRF :

EDXRF spektrometreleri numuneden gelen farklı enerjili karakterisitik x-ışınlarını ölçebilen bir detektöre sahiptir. Detektör, numune içerisindeki elementlerden yayımlanan karakteristik ısınları ayırma özelliğine sahiptir. Bu olaya enerji dipersiyonu (ayırımı) denir.



Şekil 3.15: EDXRF [35]

3.4.5. X-Işını Kırınım (XRD) Cihazı

X-Işını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin

malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir [36].

3.4.5. 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 [37].

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. İlk 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 güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

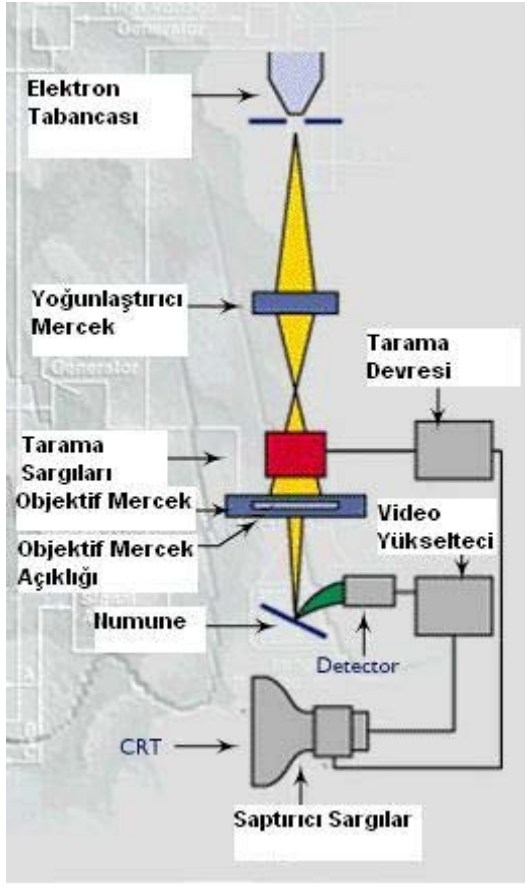
Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü, gerek odak

derinliği gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Örneğin 1000X büyütmede optik mikroskobun odak derinliği yalnızca 0.1 μm 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.

3.4.5.1. Çalışma prensibi

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.16). Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatlar ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır [37].

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır

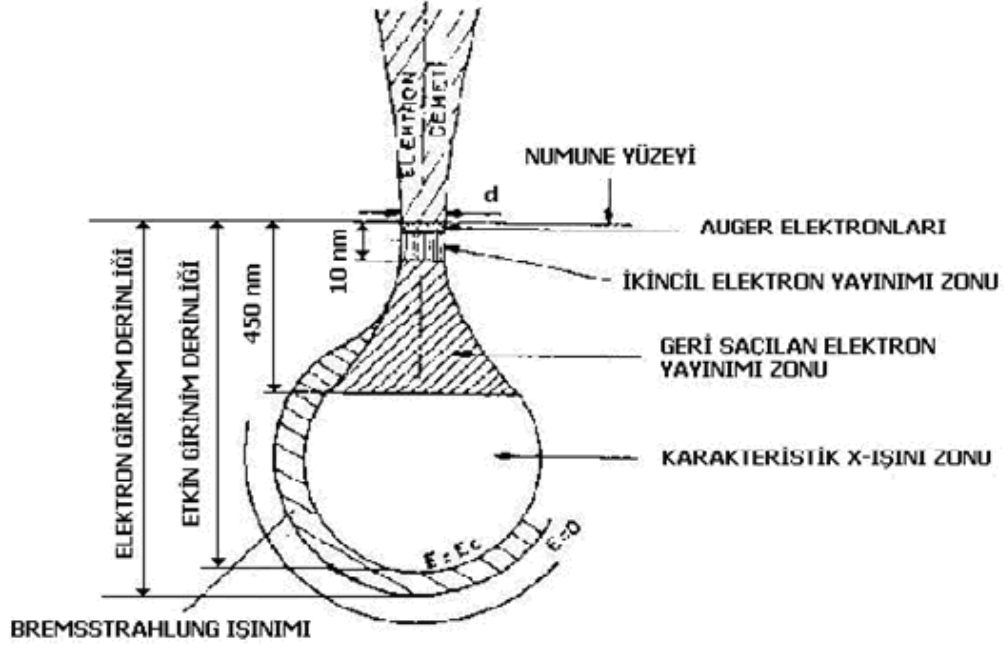


Şekil 3.16. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi [37].

3.4.5.2. Demet numune etkileşimi ve sonuçları

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 3.17’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 Auger 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. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten

geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.



Şekil 3.17. Elektron demeti ve numune arasındaki etkileşim [37].

Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımlar, dalgaboyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntem Elektron Mikroskop Analizi olarak bilinir.

Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan özel üç adet silikon dedektörde (A, B, C) toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Böyle bir görüntü geri saçılmış (back scattered) elektron görüntüsü olarak tanımlanır. Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Bu nedenle geri saçılmış elektron

görüntüsü özellikle çok fazlı sistemlerde atom numarası farkına dayanan kontrast içerir. Geri saçılmış elektron dedektöründe sinyaller toplandığında (A+B) atom numarası kontrastına bağlı kompozisyon görüntüsü elde edilir. Eğer sinyal farkı alınarak görüntü elde edilirse (A-B), topografik bileşim görüntüsü oluşur. Ayrıca üçüncü algılayıcı (C), bir açı altında tutulup sinyaller toplandığında (A+B+C) gölge görüntüsü (shadow) de elde edilir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüleri en fazla x2000 büyütme kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır.

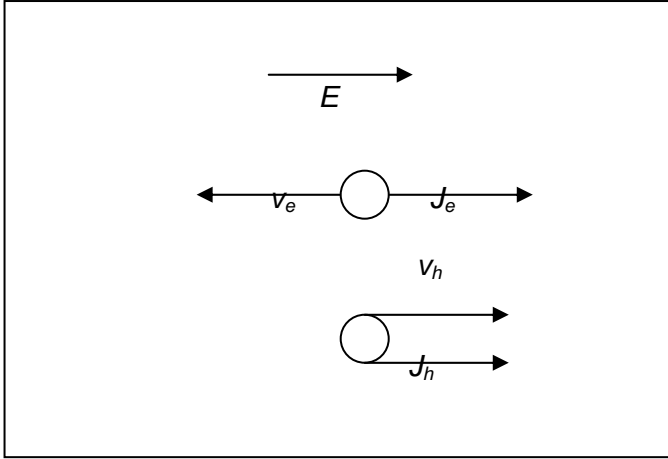
3.5. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER

Isıl dengede, içinde hareketli bir miktar yük taşıyıcıları içeren yarıiletkenler, yalıtkan olabilirler. Birçok saf ve mükemmel yarıiletkenlerin kristalleri mutlak sıfır sıcaklıkta yalıtkanlardır. Yarıiletkenlerin karakteristik özellikleri genellikle ısı uymaları, kirlilikler, örgü kusurları veya yapıyı oluşturan kimyasal bileşiklerin sapması ile şekillenir. Pratikte yarıiletkenler, elektriksel iletkenlikleri ile belirlenir. Elektriksel özdirençler oda sıcaklığında yalıtkanlar için $\sim 10^{14}$ ile 10^{22} Ω -cm ve iyi iletkenler için $\sim 10^{-6}$ Ω -cm değerleri arasında, yarıiletkenler için ise $\sim 10^{-2}$ ile 10^9 Ω -cm ortadaki değerlerde bulunur. Bir yarıiletkenin elektriksel özdirenci kuvvetli bir şekilde sıcaklığa bağlıdır. Yarıiletkenlerin bu özelliklerinden faydalanılarak yapılan aygıtlar transistörler, doğrultucular, modülatörler, detektörler, termistörler ve fotosellerdir.

Çok küçük sıcaklıklar dışında saf yarıiletkenler, safsızlık iletkenliğinden farklı olarak, özgün iletkenlik gösterirler. Özgün sıcaklık bölgesinde, bir yarıiletkenin elektriksel özellikleri, kristal içindeki safsızlıklar tarafından önemli bir şekilde etkilenmez. Mutlak sıfırda, dolu bir valans bandından E_g enerji aralığı kadar ayrılmış boş bir iletkenlik bandının bulunduğunu varsayalım. Yalıtkanlarda enerji aralığı $E_g \cong 6$ eV dan büyüktür. Bu durumda 0 K de iletkenlik sıfırdır. Çünkü valans bandında bütün durumlar dolu ve iletkenlik bandında bütün durumlar boştur. Yarıiletkenlerde enerji bant aralığı $E_g \cong 3$ eV mertebesi civarında veya daha küçüktür.

Sıcaklık arttıkça yarıiletkenlerdeki valans bandındaki elektronlar hareketli hale geçerek, valans bandından iletkenlik bandına ısıl olarak uyarılacaktır. İletkenlik bandındaki elektronlar ile, valans bandında elektronlar tarafından geride boş bırakılan yörüngeler (deşikler) elektriksel iletkenliğe katkıda bulunacaklardır. Metallerde ise valans bandı ile iletkenlik bandı birbiri içine girmiştir ve $E_g=0$ dır. Elektriksel iletkenliğe katkıda bulunandeşikler ve elektronların E elektrik alanına bağlı hareketi Şekil 3.18’de gösterilmiştir [33].

Özgün iletkenlik bölgesinin altındaki sıcaklıklarda, elektriksel özellikler kristal içindeki safsızlıklar veya örgü kusurları tarafından kontrol edilmeye başlar. Bu durumda safsızlık iletkenliğinden ya da katkılı iletkenlikten bahsetmek uygun olur. Yeterli derecedeki yüksek sıcaklıklarda özgün iletkenlik üstünlük kazanır. Çünkü safsızlık atomlarının elektronlarından daha fazla, valans bandında elektronlar bulunmaktadır.



Şekil 3.18. Elektrik alanda elektron vedeşiklerin hareketi. Akım ve taşıyıcı hızının yönleri gösterilmiştir [33].

3.5.1. Ohm Yasası ve Elektriksel İletkenlik

Genel olarak $I=V/R$ ifadesine Ohm Yasası denir. Akım şiddeti I , uygulanan gerilim V , (orantı sabiti) direnç ise R ile ifade edilmiştir. Ohm Yasası

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3.48)$$

Burada \vec{J} akım yoğunluğu, σ elektriksel iletkenlik, \vec{E} ise elektrik alandır. Eğer akım yoğunluğunu, akım şiddeti I ve materyalin kesit alanı A cinsinden

$$E = \frac{V}{l} \quad \sigma = \left(\frac{1}{R}\right) \frac{l}{A}$$

denklemleri kullanılarak yazılması istenirse $J = \frac{I}{A}$ elde edilir. Burada σ , \vec{J} ve \vec{E} den bağımsız olmalıdır. Elektriksel akım yoğunluğu

$$\vec{J} = nq\vec{v}_d \quad (3.49)$$

ile verilir. Burada n iletkenliğe katkıda bulunan serbest yük yoğunluğu, q serbest taşıyıcıların yükü, \vec{v}_d elektrik alandaki sürüklenme hızıdır. Buradaki sürüklenme hızını $v = (2kT/m^*)^{1/2}$ ısı hızı ile karıştırmamak gerekir. Isıl hız rastgele yönde olabilir ancak \vec{v}_d sürüklenme hızı \vec{E} ile orantılıdır ve

$$|\vec{v}_d| = \mu \vec{E} \quad (3.50)$$

şeklinde ifade edilir. Birim elektrik alandaki hıza mobilite denir ve μ ile gösterilir. Denklem (3.48), (3.49) ve (3.50) birleştirilirse iletkenlik için

$$\sigma = nq\mu \quad (3.51)$$

ifadesi elde edilir. Genel olarak iletkenlik hem elektronlar hem de deşikler için

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (3.52)$$

şeklinde yazılır. Burada n ve p sırasıyla elektron ve deşik yoğunluğunu μ_n ve μ_p ise elektron ve deşik mobilitelerini göstermektedir. Denklem (3.52) ye bakıldığında n ve

μ açıkça elektrik alana bağlı değildir. Ancak bazı koşullarda hem n hem de μ elektrik alana bağlı olabilir, bu durumlarda ise Ohm yasası geçerliliğini kaybeder.

Elektrik alan arttırıldığında n artar. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir;

a) Elektrottan taşıyıcıların enjeksiyonu ısı denge taşıyıcılarını baskın hale getirir ve uzay yük nötralizasyonun olmadığı durumda uzay yük durumlarıyla sınırlandırılan akımın artmasını sağlar.

b) Elektrik alan arttırıldığında kusur seviyesindeki yüklerin enerjisi artar ve bu enerjisi artan yükler kusur seviyelerine lokalize olmuş enerji seviyesine geçerek serbest yük yoğunluğunu arttırır. Bu olaya 'impact ionization' denir.

c) Eğer elektrik alan, alan yayılımına (field emission) neden olacak kadar yüksekse kusur seviyesindeki yükler ya da valans bandındaki elektronlar tünel olayı ile en yakın enerji seviyesine geçerek serbest yük miktarını arttırırlar.

Eğer mobilitiyi kontrol eden saçılma işlemleri elektrik alan ile artırılan yük enerjisinin bir fonksiyonu iseler bu durumda mobilite elektrik alanın bir fonksiyonu olur. Örneğin, bir yarıiletkendeki akustik örgü saçılmasının saçılma durulma zamanı (scattering relaxation time) yük enerjisinin arttırılmasıyla azalır. Çünkü artan enerji, hızın artması demektir ve birim zamanda saçılma olasılığının artması anlamına gelir [38].

3.5.2. İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı

Tek tip yükün baskın olduğu iletkenlik düşünülürse Denklem (3.52) den de görüldüğü gibi iletkenlik sıcaklığa bağlı serbest yük yoğunluğuna (n) ve sıcaklığa bağlı mobiliteye (μ) bağlıdır.

Metallerde n valans elektron yoğunluğudur ve 10^{22} cm^{-3} gibi büyük bir değere sahiptir. Mobilite ise 10^2 - 10^3 $\text{cm}^2/\text{V-s}$ mertebesindedir. Bu nedenle

metallerin iletkenliği oldukça yüksektir, 10^5-10^6 (ohm-cm)⁻¹ mertebesindedir. Metallerin iletkenliğinin sıcaklığa bağımlılığı; n sıcaklıktan bağımsız olduğu için sıcaklığa bağlı μ 'den kaynaklanmaktadır.

Yarıiletkenlerde ise n sıcaklıkla artar. Bu artış sıcaklık arttıkça valans bandından ya da kusur seviyelerinden iletkenlik bandına termal olarak uyarılan elektron sayısının artmasından kaynaklanmaktadır. Yarıiletkenlerin mobilitelerinin sıcaklığa bağımlılığı metallere benzer. Ancak yüksek sıcaklıklarda iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığını, yük yoğunluğunun sıcaklığa bağımlılığı belirler [38].

3.5.3. 4'lü Prop Yöntemi

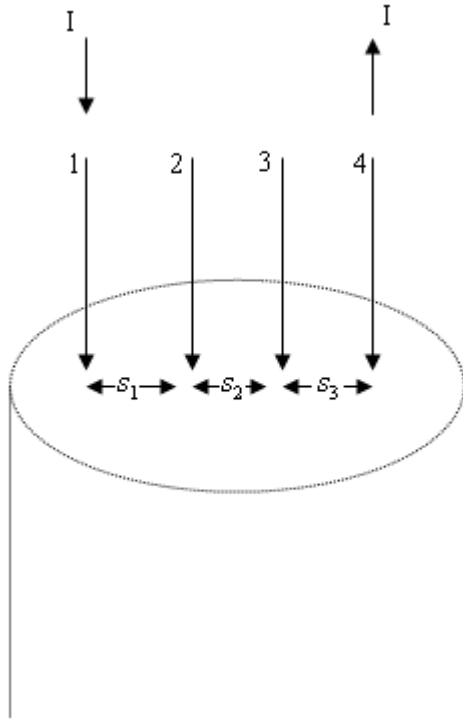
2'li prop yöntemlerinin yorumlanması zor olduğundan yarıiletkenlerin öz direnç ölçümlerinde 4'lü prop yöntemi en yaygın kullanılan yöntemdir. Dörtlü prob kullanımı ikiliye göre daha önemli bir avantaja sahiptir. 4'lü prop yönteminde proplardan ikisi akım kaynağı olarak, diğer ikisi ise gerilimi ölçmede kullanılır. Gerilim farkını ölçmek için kullanılan tellerden akım geçmeyeceği için bu teller üzerinde ve bağlantı ara yüzeyleri üzerinde gerilim düşmesi olmayacaktır. Bu uçlardan elde edilecek gerilim farkı sadece numuneden akım geçmesi nedeniyle oluşacak gerilim farkıdır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta gerilimin ölçüldüğü bu 2 ve 3 numaralı uçlar arasındaki numune direncinin gerilim değerini ölçen cihazın iç direncine göre çok küçük olması gerektiğidir. Aksi durumda ölçüm cihazından da akım geçeceği için cihaz ve numune paralel bağlı iki direnç gibi çalışacaktır. Bu durum, ölçümün hatalı olmasına yol açar ki yalıtkan olan numunelerde direnç çok büyük olduğundan daha dikkatli olunması gerekir [39].

Bu yöntem ilk olarak 1916 yılında Wenner tarafından, dünyanın öz direncini ölçmek amacıyla tasarlandı ve bu ölçüm yöntemi Jeofizikte Wenner metodu olarak bilinir. 4'lü prop yöntemi 1954 yılında Valdes tarafından yarıiletken silisyum öz direnç ölçümleri için kabul edildi. Bu yöntemde proplar genel olarak eşit aralıklarla düzenlenmiştir fakat daha farklı dizilimler de mümkündür [40].

ρ öz dirençli bir materyalde I akımı taşıyan bir elektrottan r kadar mesafedeki gerilim düşmesi V ,

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \quad (3.57)$$

bağıntısıyla verilir.



Şekil 3.19. Dörtlü Prop Yöntemi için şematik gösterim [40].

$$V = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right) \quad (3.58)$$

Burada r_1 ve r_4 sırayla 1 ve 4 nolu proptan olan uzaklıkları göstermektedir. Şekil (3.19) da propların birbirinden uzaklıkları s_1 , s_2 ve s_3 olarak gösterilmiştir. Buna göre 2 nolu proptaki voltaj değeri;

$$V_2 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad (3.59)$$

3 nolu proptaki voltaj değeri ise;

$$V_3 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (3.60)$$

olarak yazılır. Toplam ölçülen voltaj ise $V = V_2 - V_3$ olur.

$$V = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right) \quad (3.61)$$

Buradan ρ çekilecek olursa;

$$\rho = \frac{2\pi V / I}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{(s_1 + s_2)} - \frac{1}{(s_2 + s_3)}} \quad (3.62)$$

elde edilir. Burada V volt olarak, I amper olarak ölçüldüğü için ρ 'nun birimi ohm-cm olarak bulunur. Birçok 4'lü prop yönteminde proplar arasındaki uzaklıklar $s = s_1 = s_2 = s_3$ olarak ayarlanır ve denklem (3.62);

$$\rho = 2s\pi(V / I) \quad (3.63)$$

şekline dönüşür. En iyi ölçümler için proplar arası uzaklıklar 0.5–1.5 mm civarında olmalıdır ancak bu uzaklıklar örnek çapına ve kalınlığına bağlı olarak değişebilir [40].

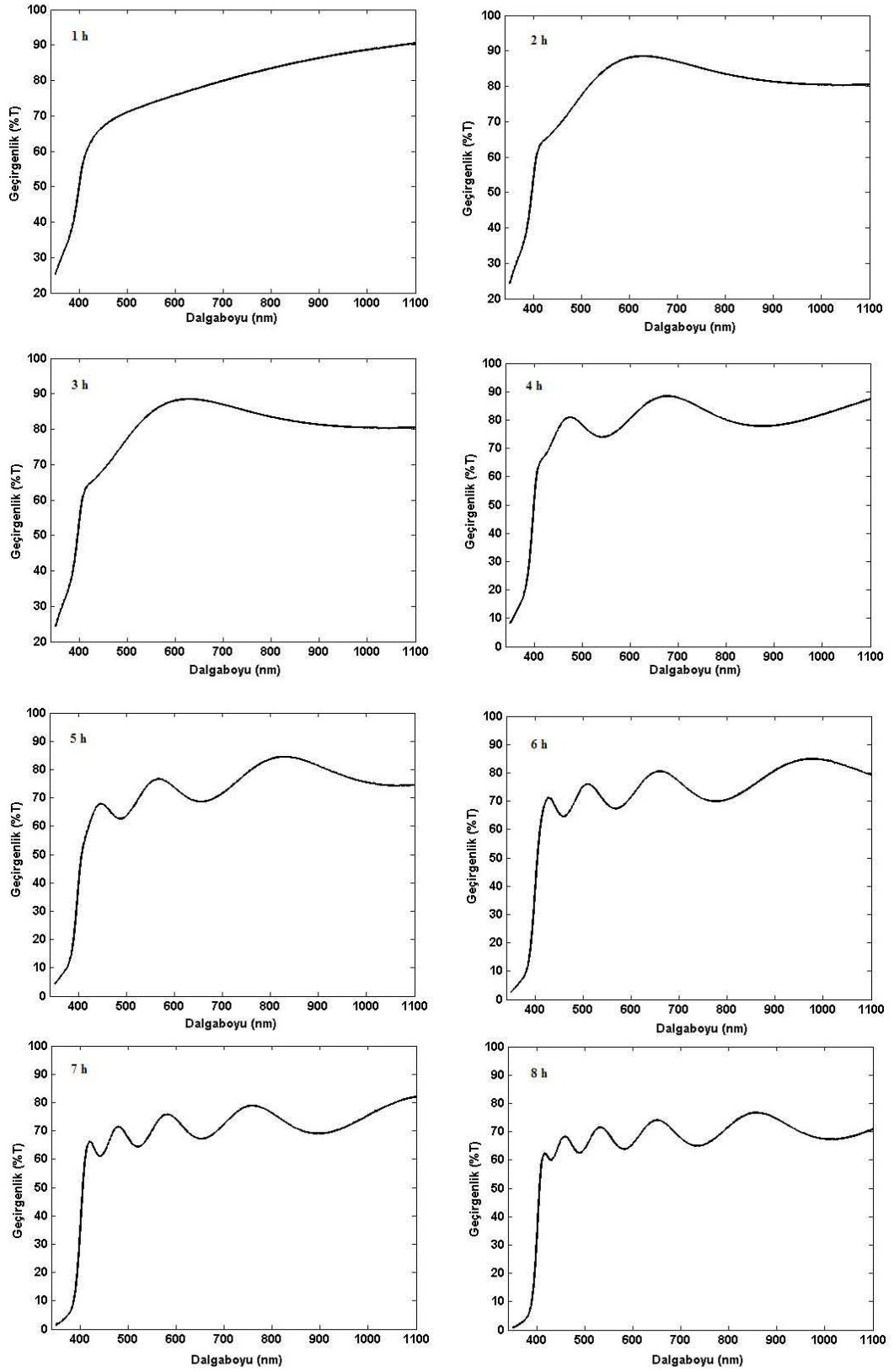
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. ZnSe FİMLERİNİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ

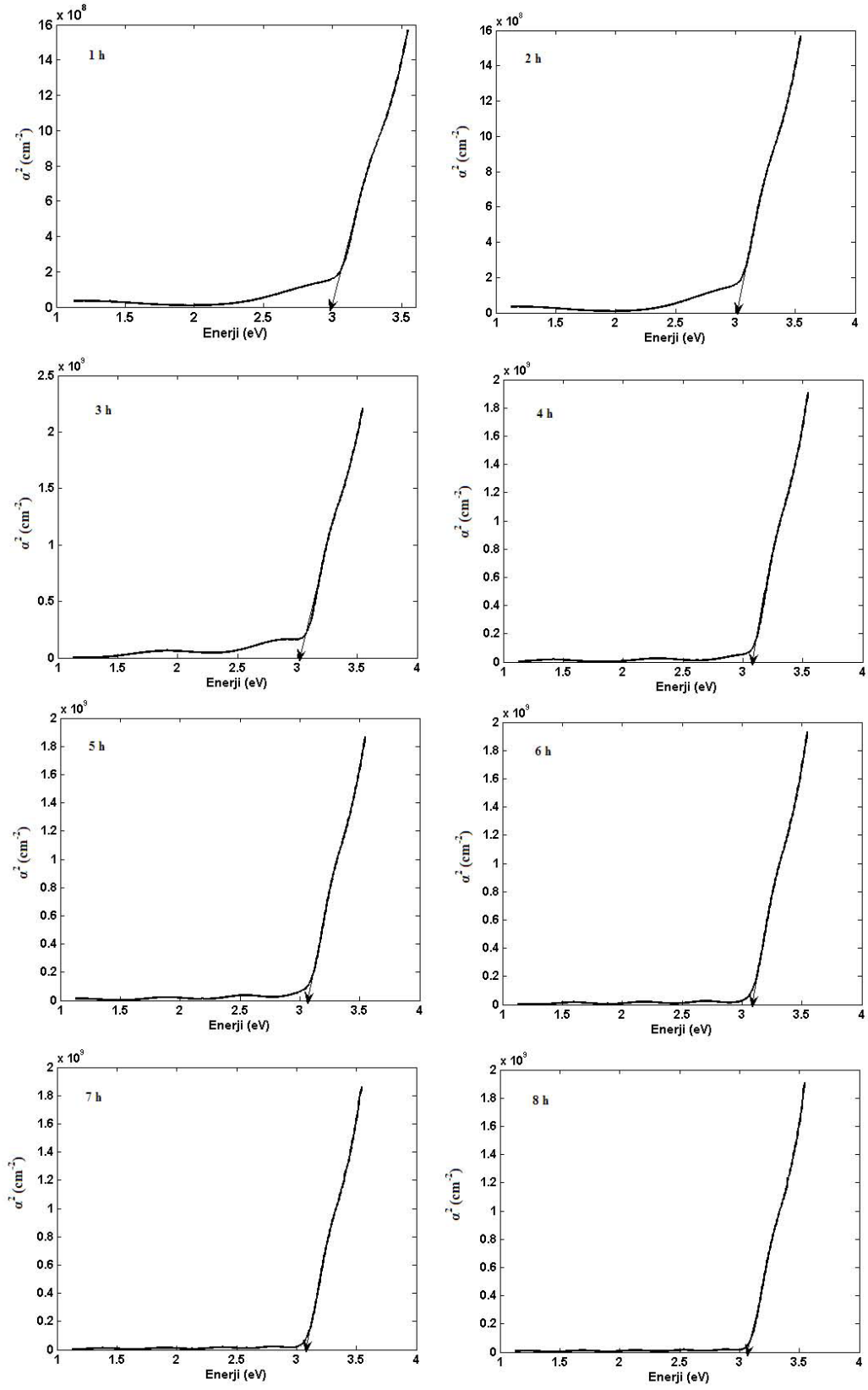
ZnSe filmlerinin optiksel özelliklerini belirleyebilmek için farklı depolama sürelerinde, farklı kalınlıklarda filmler elde edilmiştir. Filmlerin geçirgenlikleri (%T), dalga boyu 190–1100 nm aralığında olan UV-visible spektrofotometre ile oda sıcaklığında ölçülmüştür. Bu ölçümler sırasında filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin alt taban soğurmasından bağımsız olmasını sağlamak için önce camdan cama geçirgenlik ölçümü yapılarak zemin düzeltilmesi yapılmıştır. Farklı kalınlıklarda elde edilen ZnSe ince filmlerinin dalgaboyuna karşı geçirgenlik grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1’de gösterilen farklı zamanlarda farklı kalınlıklarda kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen ZnSe ince filmlerinin optik geçirgenliğinin dalga boyuna karşı grafiğinden; film örneklerinin bant içi soğurmasının kalınlıkla azaldığı, geçirgenlik değerlerinin ise daha keskin ve daha küçük dalga boylarına doğru olduğu gözlemlendi. Yarıiletkenlerin soğurma katsayısı (α) ile yasak enerji aralığı (E_g) arasında;

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n / h\nu \quad (4.1)$$

bağıntısı vardır. Burada A bir sabit, $h\nu$ foton enerjisini, n direkt bant aralığına sahip yarıiletkenler için 1/2’ye eşit olan bir sabiti göstermektedir. Filmlerin yasak enerji aralığı Denklem (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır. Bunun için önce $\alpha^2 - h\nu$ grafiği çizilir ve bu grafiğin eğiminin $h\nu$ eksenini kestiği yer filmin yasak enerji aralığını verir.



Şekil 4.1. ZnSe filminin farklı depolama sürelerinde %T- λ grafiği.



Şekil 4.2. ZnSe filminin farklı depolama sürelerinde $\alpha^2 - h\nu$ grafiği.

Şekil 4.2’ de farklı kalınlıklarda ZnSe ince filmlerinin soğurma değerlerinin karesinin (α^2) enerjiye karşı grafiği gösterilmektedir. Hesaplanan soğurma katsayıları ve bunun enerjiye karşı değişiminden kalın film için soğurma katsayısının daha düşük değerler aldığı görüldü. Dolayısıyla yasak enerji kalınlık arttıkça daha büyük değerler almaktadır. Çizelge 4.1 de her bir saate karşılık gelen kalınlık ve enerji bant aralıkları görülmektedir. Kalınlıkları Şekil 4.1 deki geçirgenlik spektrumlarından, enerji aralıkları da Şekil 4.2 deki $\alpha^2-h\nu$ grafiklerinden hesaplanmıştır.

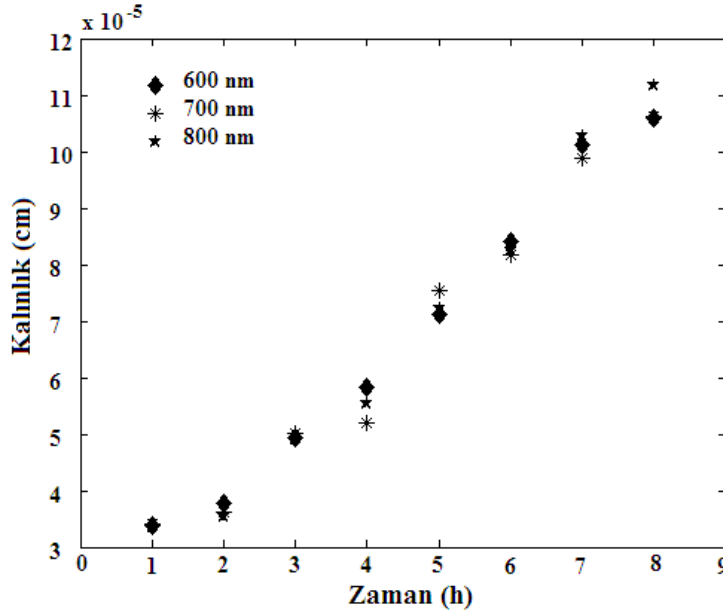
Çizelge 4.1. Farklı depolama sürelerinde farklı kalınlıklarda elde edilen ZnSe ince filmleri için enerji aralığının kalınlıkla değişimi.

Süre (saat)	Kalınlık (nm)	Enerji Aralığı E_g (eV)
1	330	2.924
2	360	2.996
3	500	3.019
4	570	3.056
5	740	3.060
6	825	3.062
7	980	3.065
8	1300	3.070

Filmlerin bant içi soğurmasında kalınlıkla beraber belirgin bir azalma, yani filmde düzelme net olarak gözlenmektedir. Bu düzelme kalınlık arttıkça tanecik büyüklüğünün artması, hacim başına daha az ara kesit oluşturduğunda yasak enerji durumlarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Bant kenarı ve banttan banda soğurma bölgesinde ise bant kenarı keskinliğinde belirgin bir değişiklik olmamasına karşın soğurma katsayısının net bir şekilde azaldığı görülmüştür. Tanecik büyüklüğünün artması boşluk artımını da getirdiğinden bant içi soğurması ince filme göre daha az olmaktadır.

4.2. ZnSe İNCE FİMLERİNİN BÜYÜME HIZLARININ BELİRLENMESİ

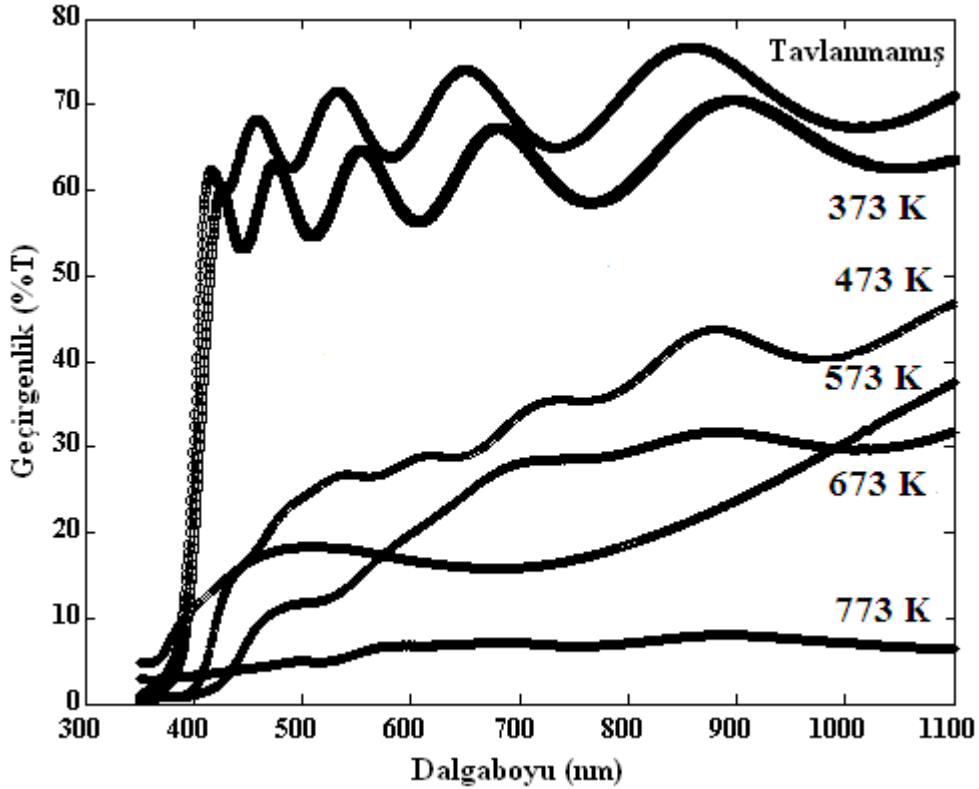
80 °C’de 1’er saatlik ardışık daldırmalar yapılarak farklı kalınlıkta elde edilen ZnSe filmleri için farklı dalga boylarındaki kalınlık-zaman grafiği Şekil 4.3’ de gösterilmiştir. ZnSe ince filmlerinin kalınlıklarının zamana bağlı değişimi değişik dalga boyları için elde edilmiştir. Büyüme serisindeki filmlerin kalınlık belirlemelerinde filmlerin her etapta girişim için uygun kalınlıkta olmadıklarından soğurma değerlerini kullanarak kalınlık hesaplandı. Soğurma katsayıları benzer koşullardaki kalın filmlerden elde edildi. Bu yöntemle kalınlık bulunurken kullanılacak dalga boyu önemli olmaktadır. Hangi dalga boyundaki soğurmanın referans alınacağı belirlenmesi için 600, 700,1100 nm’lerdeki soğurma değeri baz alınarak kalınlıklar hesaplandı. 900 nm ve daha büyük λ ’lar soğurma olmadığı bölgeler olduğundan uygun değildir. 400 nm ise tam bant kenarına karşılık geldiğinden filmde çok değişik soğurma özelliklerine sahiptir. 300 ve 500 nm’de geçirgenlikte çok küçük değerlere karşılık geldiğinden en uygun 600-700-800 nm olduğu bulunmuştur.



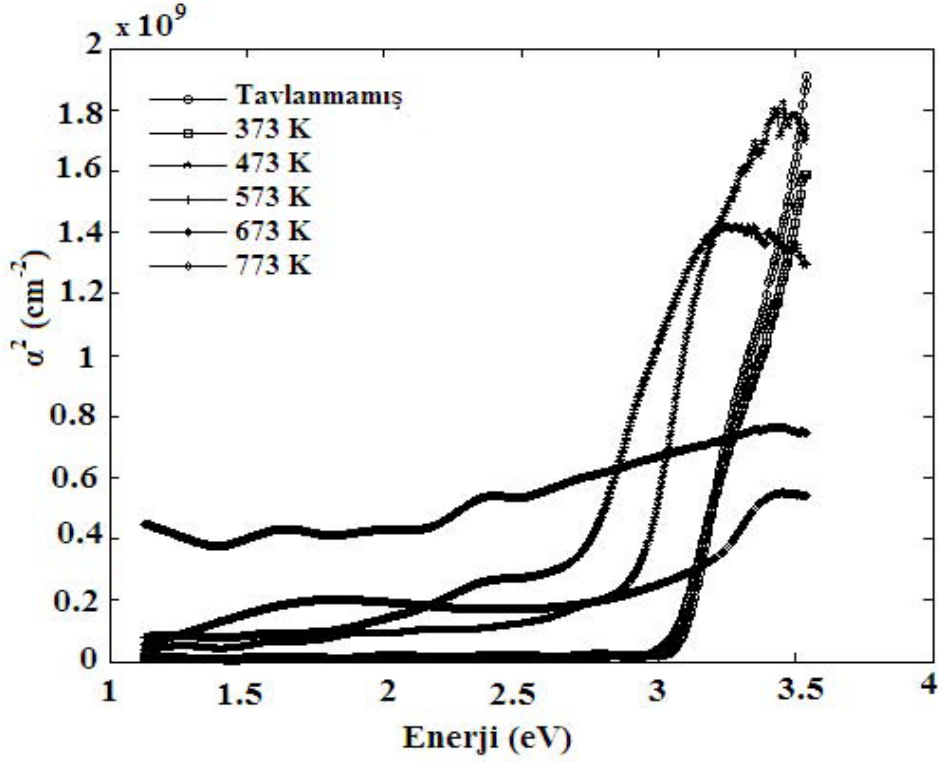
Şekil 4.3. ZnSe filminin kalınlık-zaman grafiği.

4.3. HAVA ORTAMINDA TAVLAMANIN ZnSe FİMLERİNİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

ZnSe ince filmlerinin optiksel özelliklerini inceleyebilmek için 80 °C’ de 1 saatlik ardışık daldırmalarla 8 saatlik 1.3 µm kalınlığında 6 tane film elde edildi. Filmlerin kalınlıkları hem geçirgenlik spektrumlarındaki girişim desenleri yardımıyla Denklem (3.42) kullanılarak hesaplandı hem de MEİTAM da 190-1100 nm dalgaboyu olan UV-VIS (Analytik Jena, Specord 210 Plus) çift ışınli spektrometresine takılan özel aparat ile ölçüldü. Her iki yöntemle belirlenen kalınlık ölçümleri aynı sonucu verdi. Hemen hemen özdeş olan bu filmleri, hava ortamında tavlamanın ZnSe ince filmlerinin optiksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için 373, 473, 573, 673 ve 773 K’ de 1’er saat tavlandı. Her tavlamadan sonra filmin optik geçirgenliği ölçüldü. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnSe ince filmlerinin dalgaboyuna karşı geçirgenlik grafiği Şekil 4.4 ’de verilmiştir.



Şekil 4.4. Hava ortamında tavlanan ZnSe filminin %T-λ grafiği.



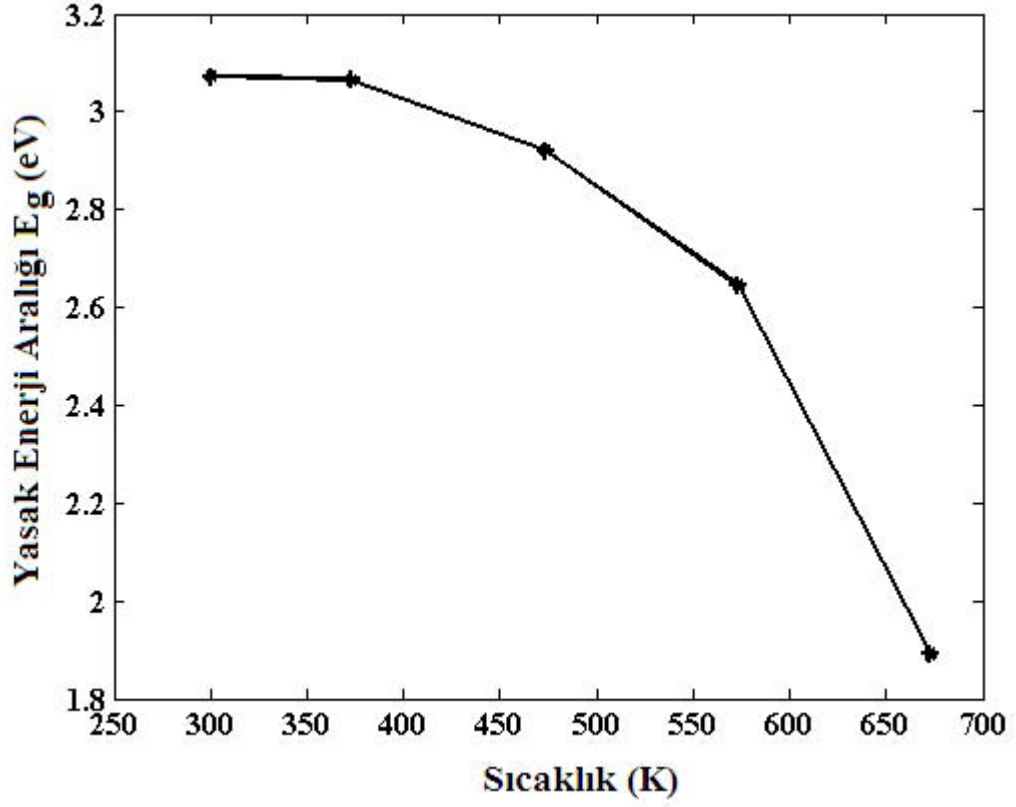
Şekil 4.5. Hava ortamında tavlanan ZnSe filminin α^2 - Enerji ($h\nu$) grafiği.

Şekil 4.5’ de farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnSe ince filmlerinin soğurma değerlerinin karesinin (α^2) enerjiye karşı grafiği gösterilmektedir. Filmlerin yasak enerji aralığı hesabı için Denklem (4.1) kullanılmıştır. Şekilden görüldüğü gibi düşük enerji bölgelerinde soğurma katsayısı küçük, yüksek enerji bölgelerinde ise soğurma katsayısı enerji artışı ile orantılı olarak hızla artmaktadır.

Şekil 4.6.’da ZnSe ince filmlerinin yasak enerji aralığının tavlama sıcaklığı ile değişimi gösterilmektedir. Çizelge 4.2. yardımıyla da açıkça görüleceği gibi ZnSe filmlerinin yasak enerji aralığı tavlama ile 673 K’e kadar 3.07 eV’ dan 1.90 eV’ a azalmıştır. Ancak 773 K de tekrar arttığı gözlemlendi. ZnSe filminin literatürdeki yasak enerji aralığı (E_g) değeri 2.90 eV dir [3]. Çizelge 4.2’e bakıldığında 473 K’de E_g ’nin literatürle aynı değerde olduğu görülmektedir. ZnSe filminde 373-473 K de tavlama ile E_g değeri yaklaşık 0.15 eV azalmıştır. Dolayısıyla hava ortamında filmleri tavlama için uygun sıcaklığın 473 K olduğu söylenebilir. Filmin yüksek sıcaklıkta (673 K) yasak enerji aralığının, optiksel soğurmadan dolayı tamamen

azaldığı görülür. Örneklerden ışığın saçılması yalnızca 673-773 K de tavlanan film için çıplak gözle algılanabilir [41-42]. Böylece 673-773 K de Şekil 4.5’de görüldüğü gibi enerji bant aralığı bu tavlama sıcaklıklarında beklenen değerde ölçülememiştir.

Tavlama sıcaklığı artmasıyla, ZnSe filmlerinin tanecik büyüklükleri artarken band aralığı azalmıştır. Tavlama ile filmlerin optik özelliklerinde belirgin değişiklikler olması klasik olarak beklenen bir değişimdir. Buradaki mantık, filmdeki atomların termodinamik olarak en kararlı dizilime gelemeyen yapının oluşması nedeniyle, ısıtma ile olması gereken yere gidecekleri ilkesine dayanır. Ayrıca katı içinde bulunan öteki kusurları da ışınımına bağlı bozukluk, yüzey enerji durumları boşluklar gibi tavlama ile düzeldiği genel doğru olarak bilinmektedir. Bizim örneklerimizde beklenen tavlama etkisi görülmekle beraber bununla yarışan ve filmleri bozan etkiler de gözlenmektedir. Bunlardan birincisi, örnek içine hapsolan suyun 473 K civarında uçması ve yerine çeşitli boşluklar bırakması düşünülebilir. Tavlama işlemi devam ettikçe bu tahribatın da azalması beklenir. Burada ikinci sırada bahsedilmesi gereken ise tavlama ile filmdeki selenürün bir miktarının uçmasıdır. Daha ileri sıcaklıklarda 773 K ’den sonra film içinde ZnO oluşumu (hava oksidasyonu ile) görülmektedir. Bu olay kendisini film yasak enerji aralığı düşürmesi ile gösterir.



Şekil 4.6. Hava ortamında tavlanan ZnSe filminin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi grafiği.

Çizelge 4.2. Farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan ZnSe ince filmleri için enerji aralığı değişimi.

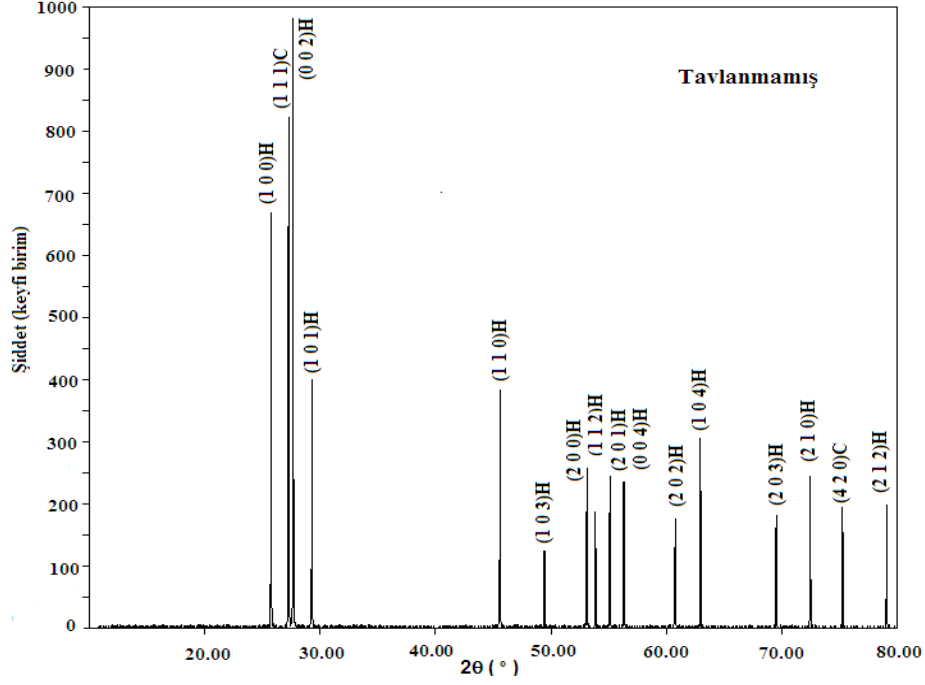
Tavlama Sıcaklığı (K)	Enerji Aralığı E_g (eV)
Tavlınmamış	3.07
373	3.06
473	2.92
573	2.64
673	1.90
773	2.39

4.4. HAVA ORTAMINDA TAVLANAN ZnSe FİMLERİNİN X-IŞINI İLE KARAKTERİZASYONU

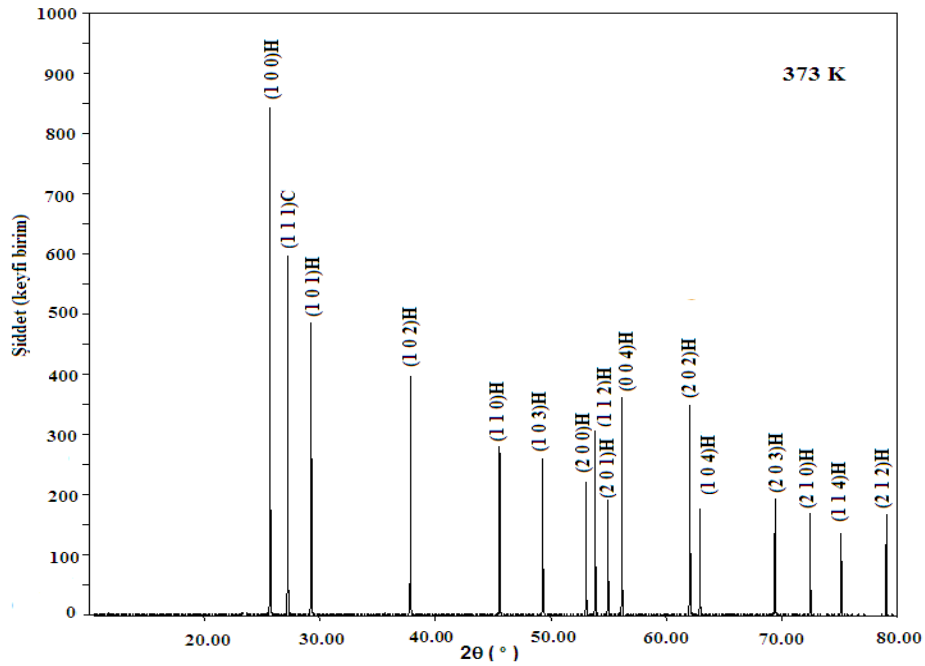
1.30 μm kalınlığında ve hava ortamında tavlanan optiksel özellikleri belirlenen ZnSe ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleri ölçümleri Philips marka X-ışını difraktometresi ile Erciyes Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında ölçüldü. ZnSe filmleri 40 kV ve 30 mA' e ayarlanmış nikel filtreden $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ $\text{CuK}\alpha_1$ radyasyonunda karakterize edildi. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnSe filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.7-Şekil 4-12'de gösterilmiştir. Difraksiyon kırınımları $2\theta=20-80^\circ$ aralığında elde edildi.

Tavlammamış ve 373 K, 473 K ve 573 K deki ZnSe filmlerinin gözlemlenen kırınım piklerinden $2\theta=26.66^\circ$ deki (111)C pik değeri ile tavlammamış ve 373 K'de $2\theta=45.28$, ve 53.88° gözlenen (200)C ve (311)C kırınım piki gözlenirken, bu pikler diğer tavlama sıcaklıklarında tamamen kaybolmuş, yerini hekzagonal piklere bırakmıştır. Bu pik değerleri belirlenirken kübik yapı için JPDS #37-1463, JPDS #80-0021 veya hekzagonal yapı için de JPDS #80-0008 kart bilgileri kullanılmıştır. Ayrıca gözlemlenen kırınım pikleri yapılan diğer çalışmalar tarafından ZnSe ince filmleri için karakteristik pikleri olarak rapor edilmiştir [43-48]. ZnSe filmlerinin yapısında kübik (C) ve hekzagonal (H) yapının her ikisi de bulunur. ZnSe ince filmleri 673 K'e kadar hem kübik yapı hem de hexzagonal yapı gösterdi. Bu da kristallerin polikristal yapı dokusuyla bağlantılıdır. Ancak, filmler 673 ve 773 K de polikristal den tamamen hekzagonale dönüştüler. Aslında bunlar $2\theta=26.66$, 45.28 ve 53.88° deki güçlü pik değerlerinin, sırasıyla (111)C/(002)H, (220)C/(110)H, ve (311)C/(112)H düzlemlerinin faz değişimine karşılık gelir. Bundan başka, 573 K de tavlanan ZnSe ince filminin yüksek yansıma pikleriyle hem kübik hem de hekzagonal yapı karışımı ile polikristal yapı oluştururlar. Tavlama sıcaklığının artmasıyla, filmde meydana gelen yeniden kristalleşme hekzagonal yapının baskın fazıyla oluşur. Filmler 673-773 K'e kadar tavlандığı zaman, filmlerin kristal yapısındaki hekzagonallik yüzdesinin arttığı gözlenmiştir. Böylece, filmlerin yapısı

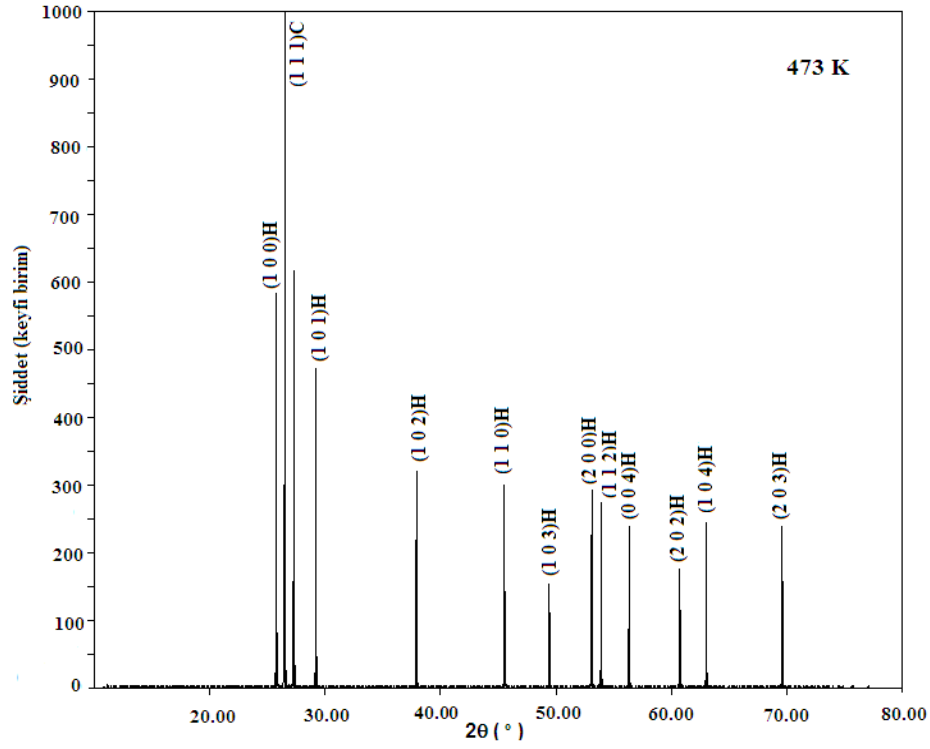
büyük bir olasılıkla diğer çalışmalarda rapor edildiği gibi baskın olarak hekzagonal yapıdadır [49-51].



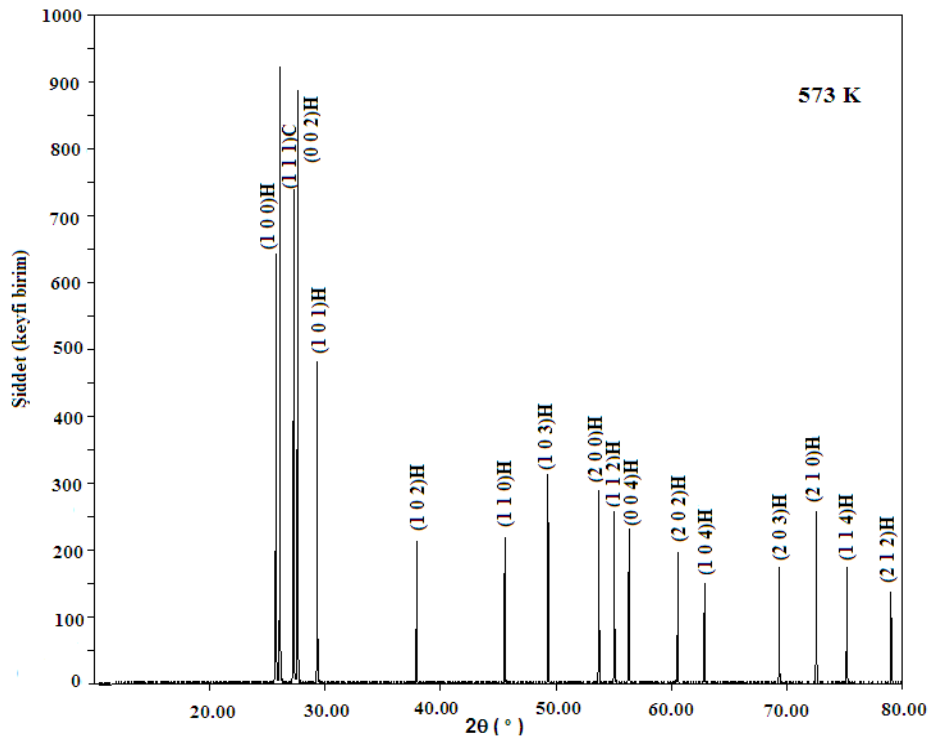
Şekil 4.7. Tavlanmamış ZnSe filminin X-ışınımı kırınım desenleri.



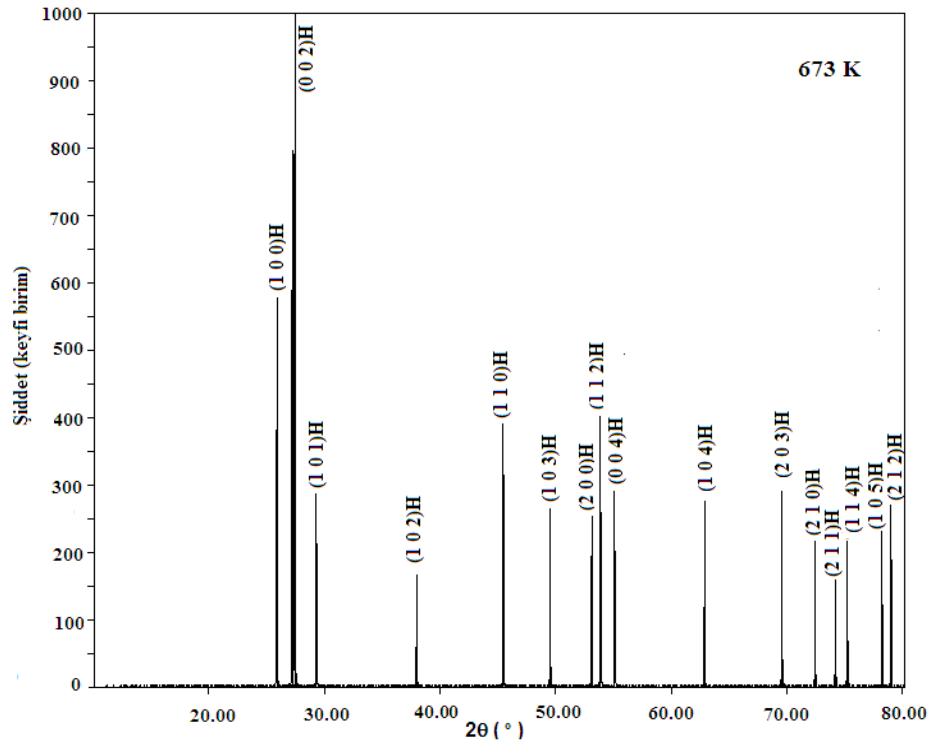
Şekil 4.8. 373K'de tavlanan ZnSe filminin X-ışınımı kırınım desenleri.



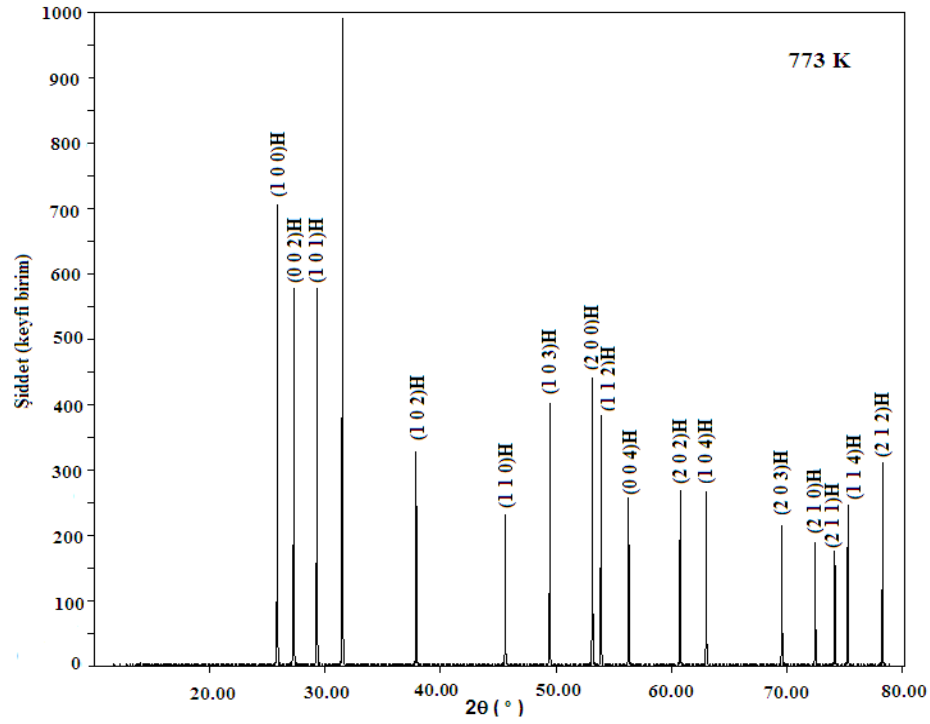
Şekil 4.9. 473K’de tavlanan ZnSe filminin X-ışınımı kırınım desenleri.



Şekil 4.10. 573K’de tavlanan ZnSe filminin X-ışınımı kırınım desenleri.



Şekil 4.11. 673K’de tavlanan ZnSe filminin X-ışınımı kırınım desenleri.



Şekil 4.12. 773K’de tavlanan ZnSe filminin X-ışınımı kırınım desenleri.

Filmlerdeki kristallerin tanecik büyüklüğü X-ışını kırınım verilerinden hesaplanabilir. X-ışını kırınım desenlerinin genişlikleri tanecik büyümesine paralel olarak genişlemektedir. Scherrer denklemi kullanılarak tanecik yapısı hesaplanabilmektedir. Scherrer formülüne göre tanecik büyüklüğü,

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

ile verilir. Burada K bir sabit, λ kullanılan X-ışınının dalga boyunu, θ Bragg yansıma açısını, β ise radyan olarak yansımaların yarı maksimum genişliğini (FWHM) gösterir. Hesaplamalar için K sabiti 0.9 alınmıştır. Tanecik büyüklüğü hesabı için Denklem 4.2 kullanıldı. $2\theta=26.66^\circ$ 'de (111)C yansımasını standart olarak, ZnSe filmlerinin tanecik büyüklükleri ortalama 68.20-245.32 nm olarak hesaplanmıştır. Tavlama sıcaklığı artarken tanecik büyüklüğünün gittikçe arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. de farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan ZnSe filmlerinin yarı maksimum genişliğini, tanecik büyüklüğünü, dislokasyon kusurunu, birim alandaki kristallerin sayısını ve gerilme gibi yapısal özellikleri verilmiştir.

Filmlerdeki kristallerin dislokasyon yoğunluğu tanecik büyüklüğü kullanılarak hesaplanır. Dislokasyon yoğunluğu (δ), bir malzemenin belli bir kısmında (örneğin bir tanesinde) bulunan dislokasyonların sayısının bir ölçüsüdür. Kristalin çizgisel diziliminin düzenliliği olarak da adlandırılan δ , dislokasyon yoğunluğu çizgisel bir kusur olduğundan birim alanı kesen çizgisel düzensizliğin sayısı olarak da tanımlanabilir. Dislokasyon yoğunluğu;

$$\delta = \frac{1}{D_{hkl}^2} \quad (4.3)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanır. Tavlama sıcaklığının artmasıyla dislokasyon yoğunluğunun 2.15×10^{14} - 0.17×10^{14} çizgi/m² 'ye azaldığı bulundu. Azalan bu δ

değerleri materyalin kristalleşmesinin daha iyi olduğunun ve tek kristal olma özelliğine yakın olduğunun kanıtıdır [52].

$$N = \frac{d}{D_{hkl}^3} \quad (4.4)$$

$$\varepsilon = \beta \cos \theta / 4 \quad (4.5)$$

Denklem 4.4 deki d değeri filmin kalınlığını göstermektedir. N , birim yüzey alanındaki kristallerin sayısını, ε ise gerilmeyi gösterir. Burada β , yarı maksimum genişliktir. Dislokasyon yoğunluğu gibi, birim yüzey alanındaki kristallerin sayısı ve gerilme de tavlama sıcaklığının artmasıyla azalmaktadır. Yüzeydeki gerilme ve dislokasyon yoğunluğu literatürde oldukça iyi açıklanmaktadır [43, 45, 53-56].

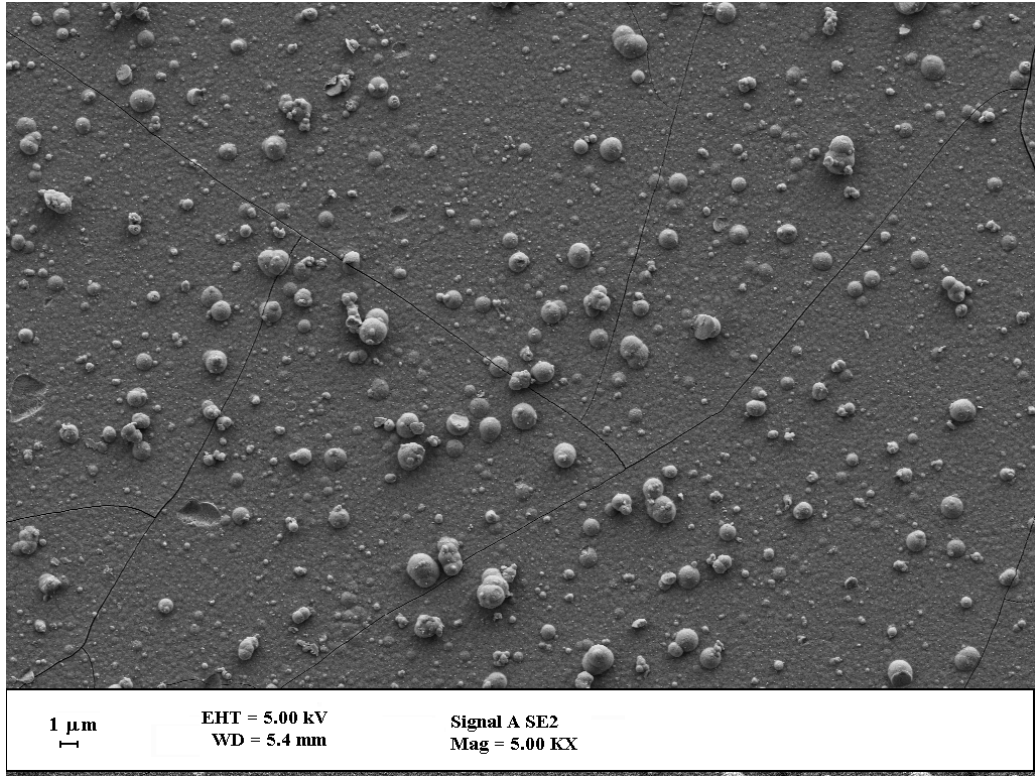
Çizelge 4.3. Tavllanmış ve tavlانmamış filmlerin yarı maksimum genişliği, tanecik büyüklüğü, dislokasyon yoğunluğu, birim alandaki kristallerin sayısı ve gerilmesi.

Tavlama Sıcaklığı (K)	FWHM β (10^{-3} rad)	Tanecik Büyüklüğü (nm)	Dislokasyon yoğunluğu (10^{14} çizgi/m ²)	Kristallerin Sayısı/Birim alan (10^{15} m ⁻²)	Gerilme (10^{-4})
Tavlانmamış	2.10	68.20	2.15	4.09	5.09
373	1.59	90.00	1.24	1.79	3.85
473	1.32	107.75	0.86	1.03	3.21
573	1.16	122.60	0.66	0.70	2.82
673	0.79	179.90	0.31	0.22	1.92
773	0.58	245.32	0.17	0.09	1.41

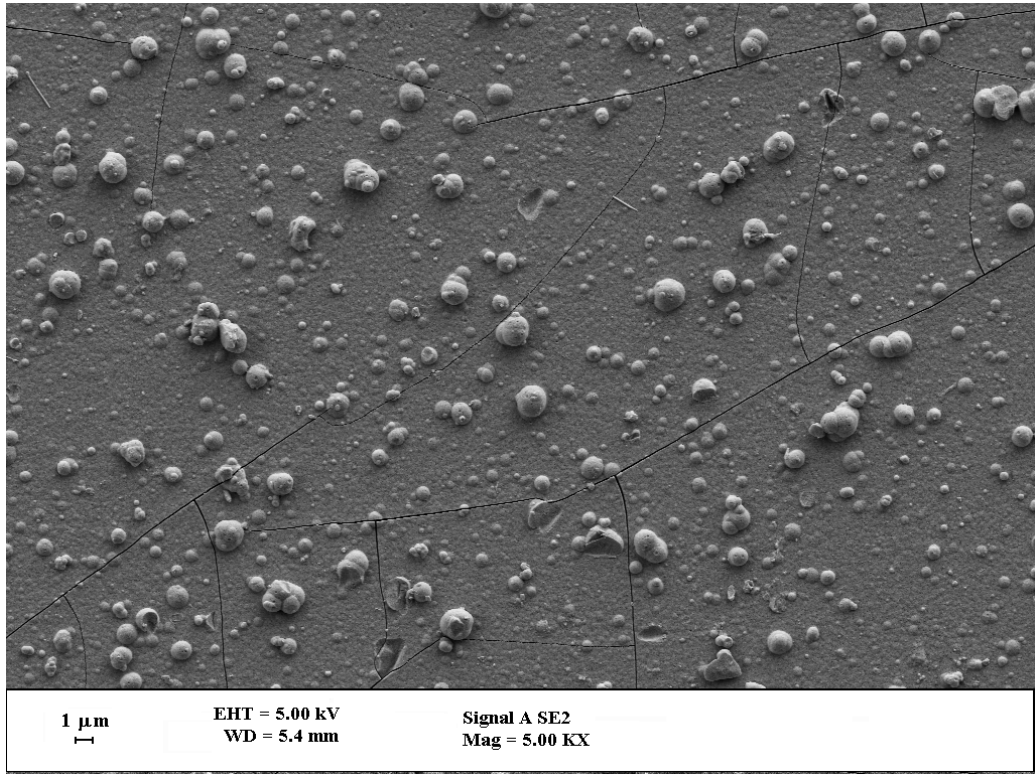
4.5. ZnSe FİMLERİNİN HAVA ORTAMINDA TAVLANMASININ TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri cam tabaka üzerindeki ZnSe kristallerinin açıklanmasında bize yardımcı olur. Optiksel özellikleri ve X-ışını kırınımıyla yapısı tayin edilen farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan ZnSe ince filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.13 – Şekil 4.18 arasında gösterilmiştir. SEM görüntüleri 5.00 KX büyütme ile yapılmıştır.

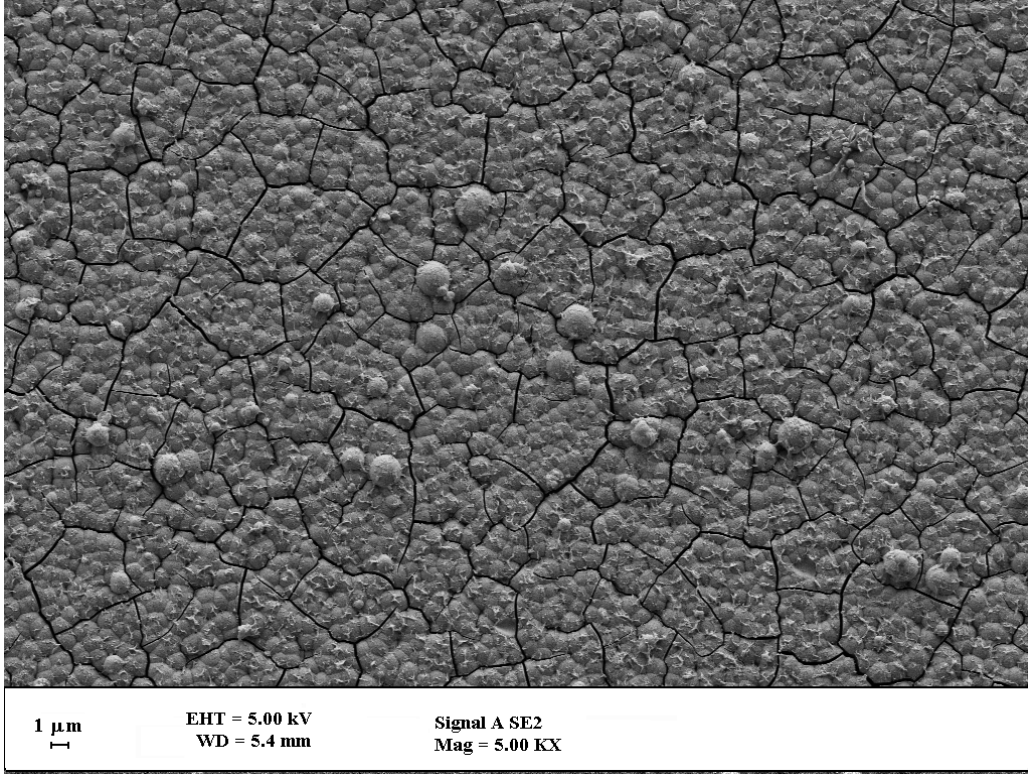
Tavlınmayan ve 373-473-573 K' de tavlanan filmler cam alt tabakaya iyi yapışmış, yüzey düzgün ve küçük çok sayıda küresel taneciklerden oluşmuştur. Tanecik sınırları düzgün ve iyi tanımlanmış küçük taneciklerin yanı sıra büyük taneciklerde bulunmaktadır. Nano-boyutlu taneciklerin büyüklüğü hesaplanan sonuçlarla uyumaktadır. 473-573 K'deki filmlerin SEM görüntülerine bakıldığında tanecikler daha büyük ve belirgin hale geldiği gözlemlendi. Tanecik büyüklüğünün artması tanecik sınırlarının da belirgin hale gelmesine neden olmuştur. 673 K'de tanecik sınırları iyi tanımlanmamış ve düzgün dağılmamış küçük taneciklerden oluşmuştur. Ayrıca yüzeyde çatlaklar bulunmaktadır. Ancak, 773 K 'de tavlınmamış ve 373 K tavlanan film gibi alttaban üzerine düzgün homojen kaplanmıştır. Ancak, her bir tanecik tavlınmamış ve 373 K tavlanan filmdekinden daha büyük ve tanecik sınırları da daha iyi tanımlanmıştır. Sonuçlar gösteriyor ki nanokristal ZnSe filmlerin tanecik büyüklüğü tavlama sıcaklığının artmasıyla artmıştır. Önceki çalışmalar da tavlanan ve tavlınmayan filmlerin tanecik büyüklüğü üzerine etkilerini incelemişlerdir [57-58].



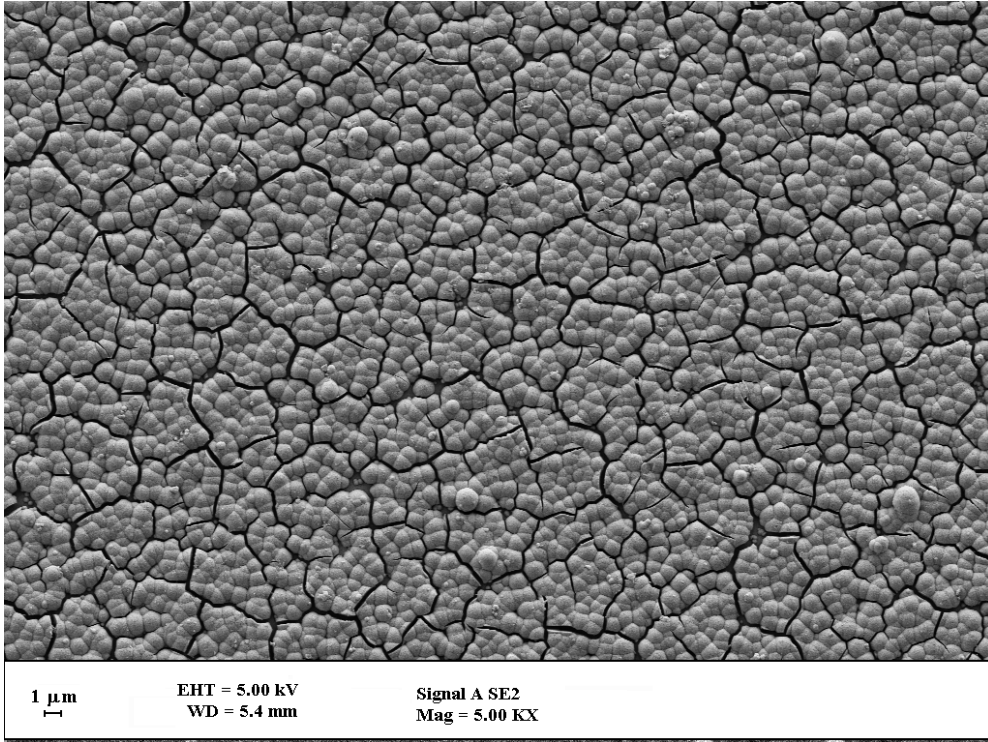
Şekil 4.13. Tavlanmamış ZnSe filminin SEM görüntüsü.



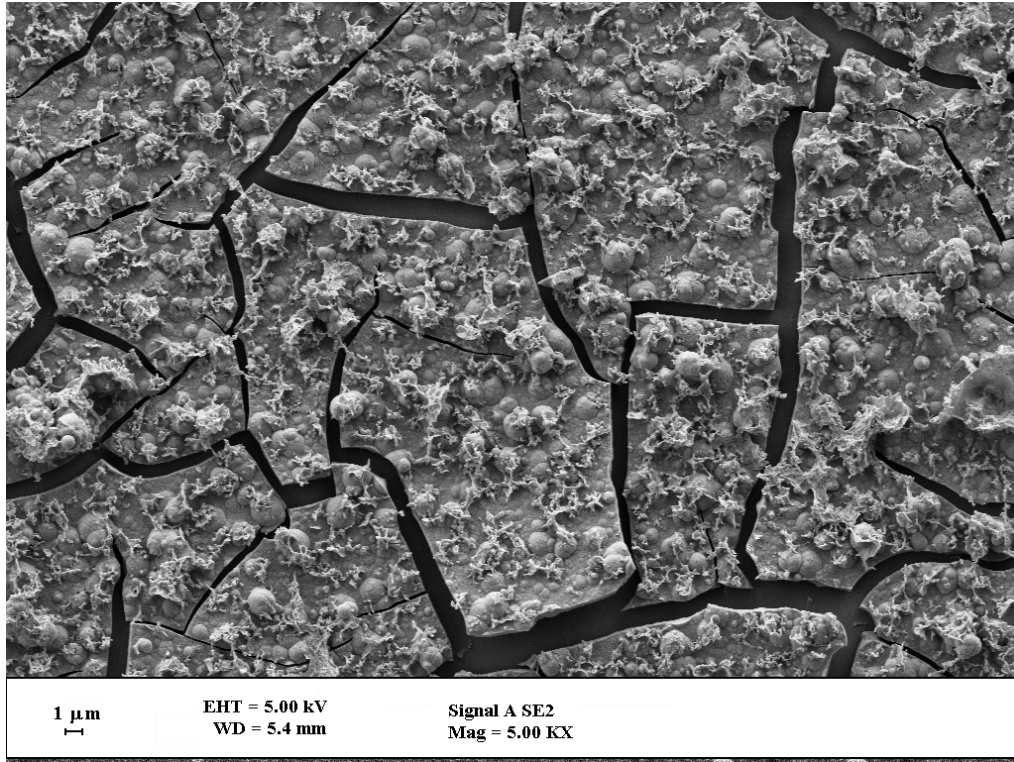
Şekil 4.14. 373 K'de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin SEM görüntüsü.



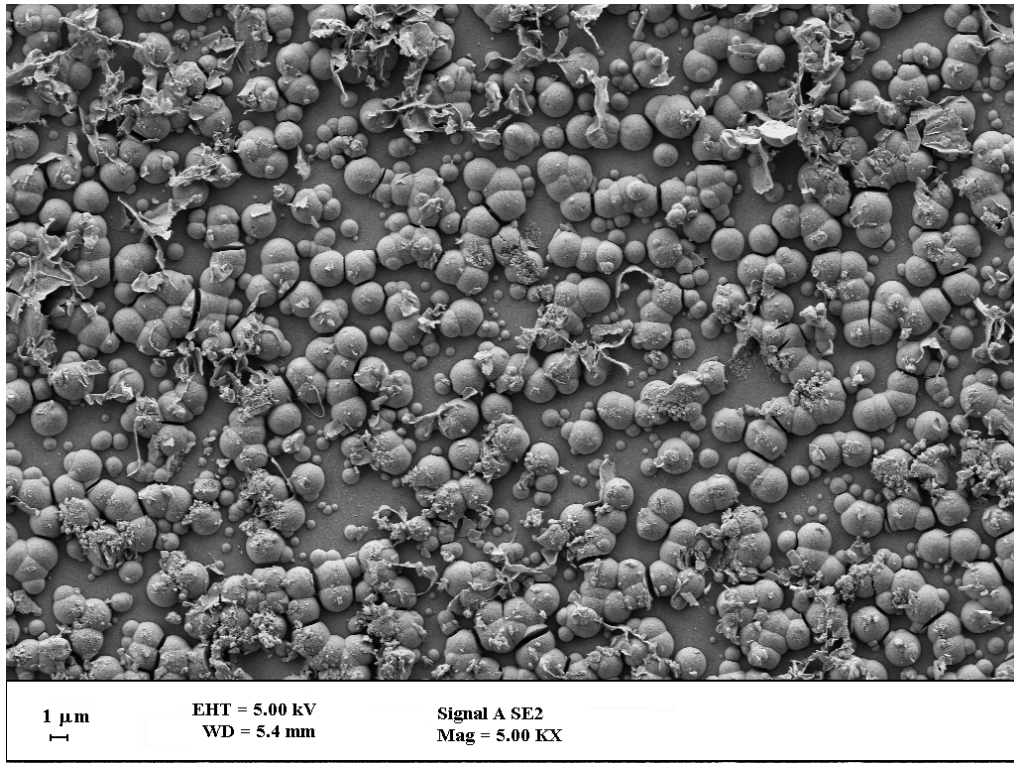
Şekil 4.15. 473 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin SEM görüntüsü.



Şekil 4.16. 573 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin SEM görüntüsü.



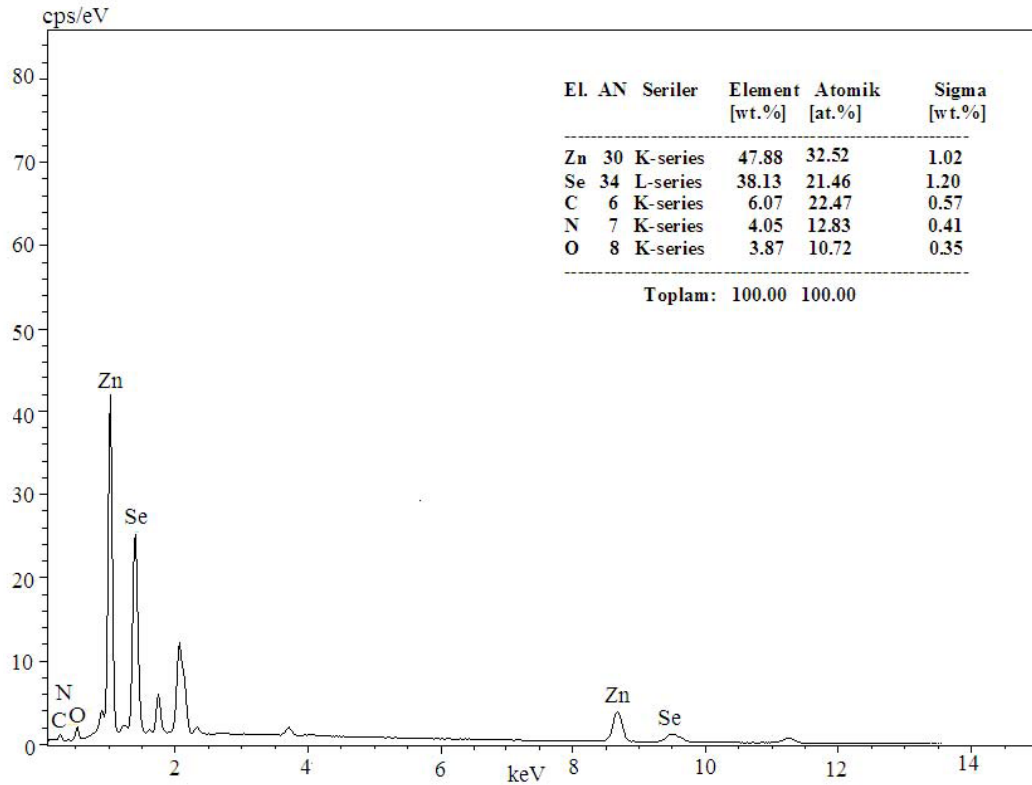
Şekil 4.17. 673 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin SEM görüntüsü.



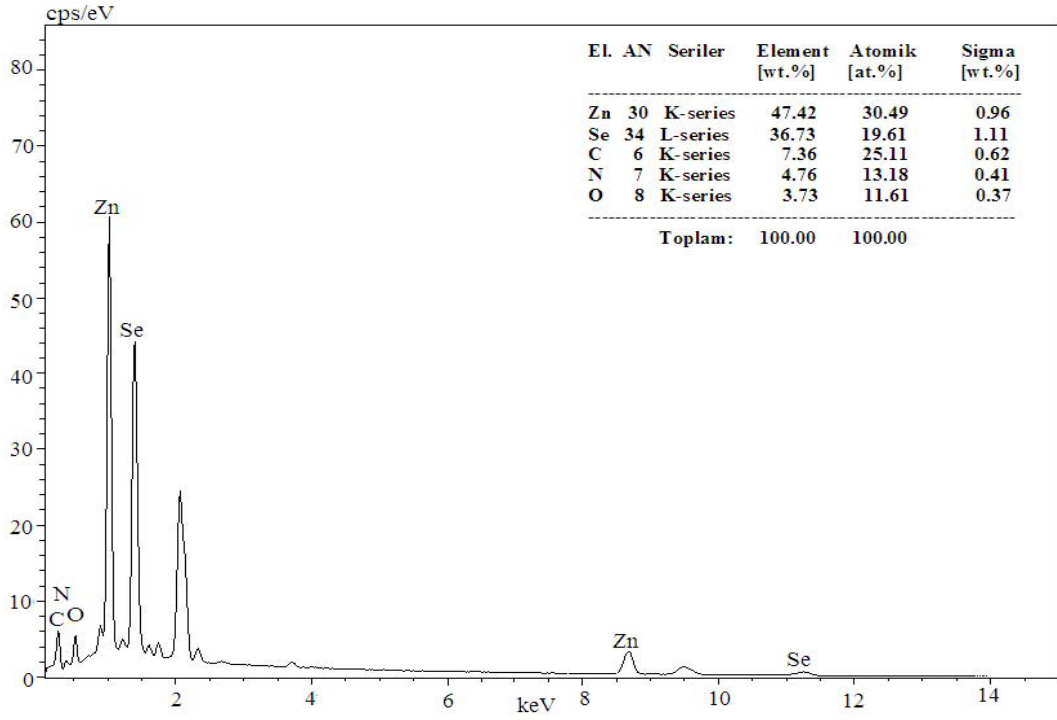
Şekil 4.18. 773 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin SEM görüntüsü.

4.6. ZnSe FİMLERİNİN HAVA ORTAMINDA TAVLANMASININ X-IŞINI ENERJİ DAĞINIMI (EDX) ÖLÇÜMLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

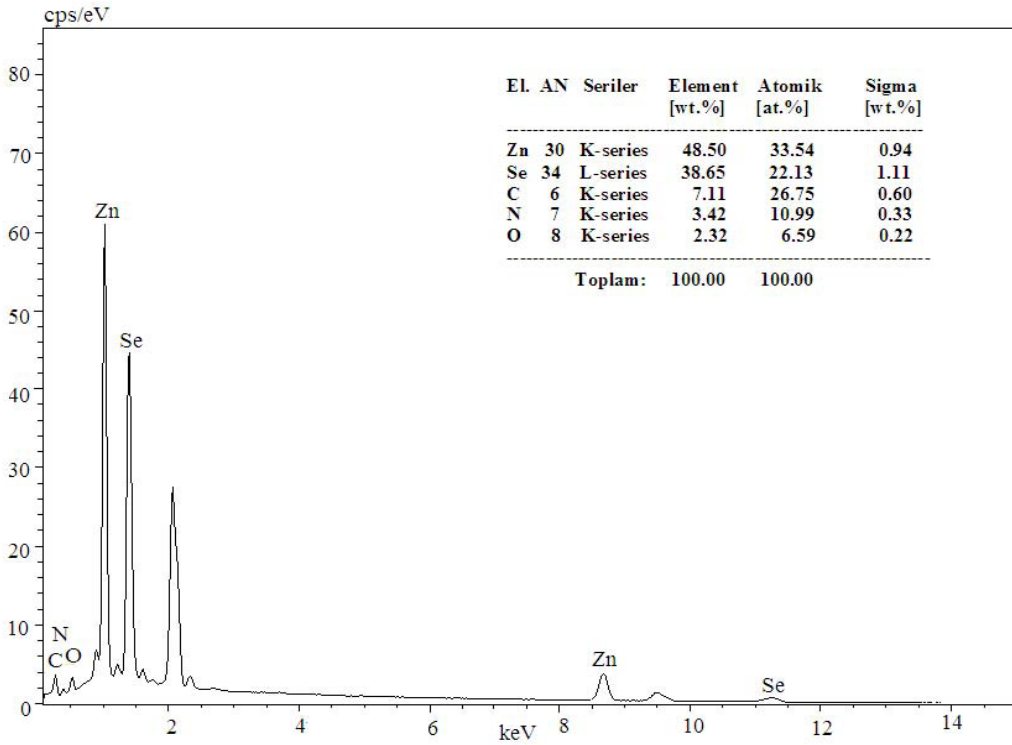
Filmlerin nicel analizi filmlerin gerçek nicelik oranlarını incelemek için farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan ve tavlınmayan filmler için EDX tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Bu filmlerin EDX analizleri Şekil 4.19- Şekil 4.24 arasında gösterilmiştir. Tavlınmayan ZnSe filmi için ortalama element yüzdesi 47.88: 38.13 olarak görülmektedir. 673 K'ne kadar tavlanan ve tavlınmayan filmlerin tamamında Zn^{2+} ve Se^{2-} iyonlarının element yüzdelinde çok az bir değişme olurken, analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı 773 K olduğunda Zn^{2+} iyonlarının element yüzdelinde belirgin bir artış olurken, Se^{2-} iyonlarının element yüzdelinde belirgin bir azalma olmuştur. Şekil 4.24 de görüldüğü gibi, 773 K' de tavlanan filmde hemen hemen bütün selenür uçmuştur. Bu durumun diğer çalışmalarla tutarlı olduğu görülmüştür [14].



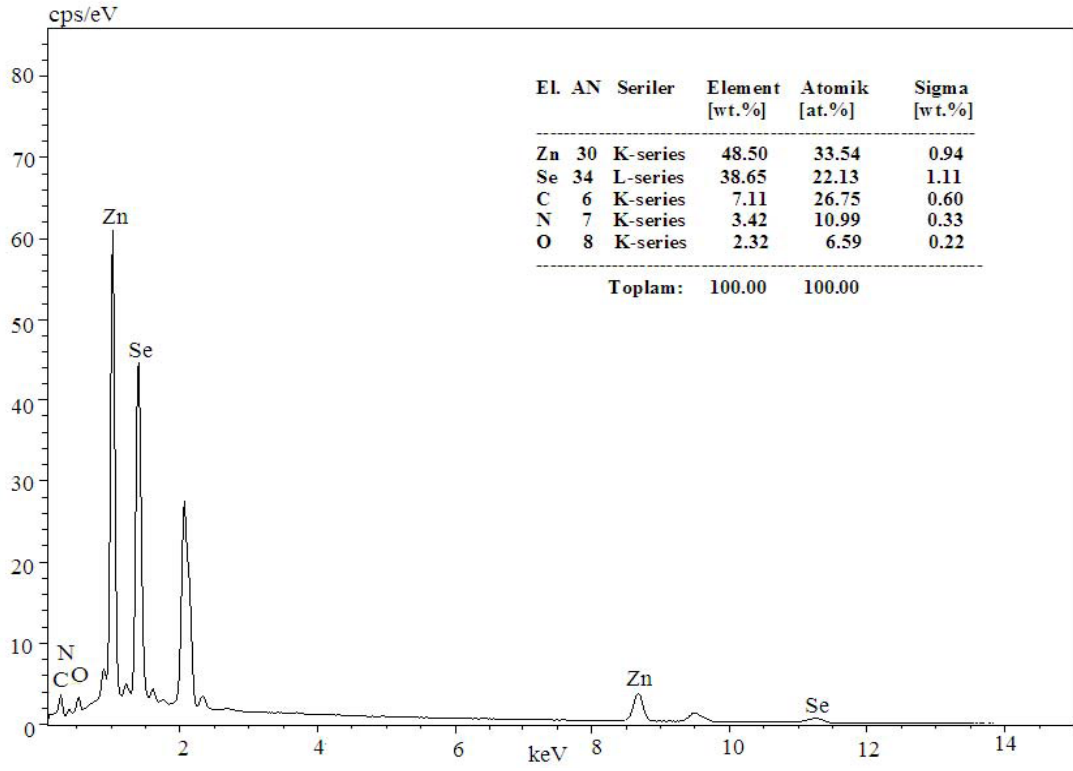
Şekil 4.19. Tavlınmamış ZnSe filminin EDX analizi.



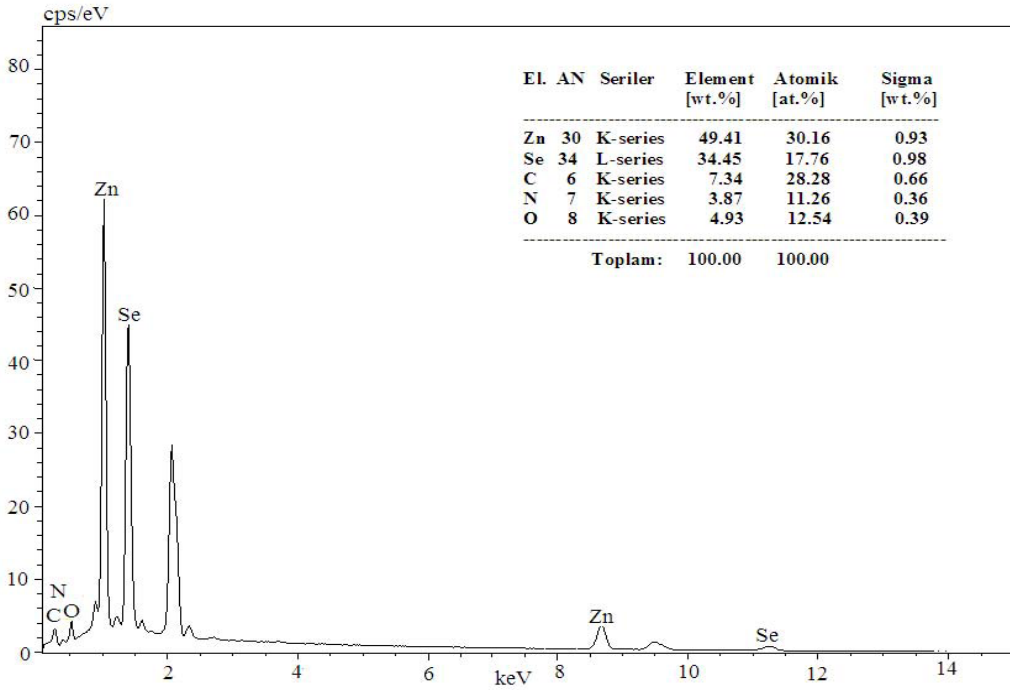
Şekil 4.20. 373 K' de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin EDX analizi.



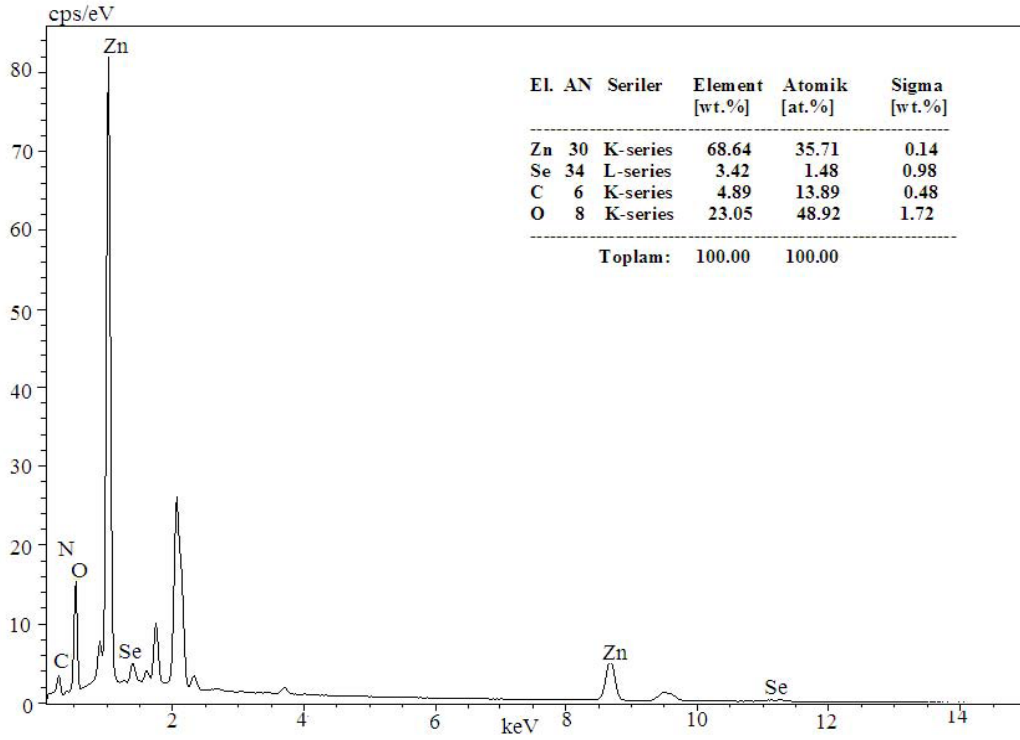
Şekil 4.21. 473 K' de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin EDX analizi.



Şekil 4.22. 573 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin EDX analizi.



Şekil 4.23. 673 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin EDX analizi.



Şekil 4.24. 773 K’de hava ortamında tavlanan ZnSe filminin EDX analizi.

4.7. HAVA ORTAMINDA TAVLAMANIN ZnSe FİLMLEİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Hava ortamında farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnSe filmlerinin 4’lü Prop yöntemi ile yapılan elektriksel ölçümleri için Nabertherm tipi P320 ısıtıcısı kullanıldı. Isıtıcının sıcaklığı örnek yanına yerleştirilen 0.5 mm’lik standart bir K tipi ısısal çift (thermocouple) ile kontrol edildi. Akım Keithley 2400 tipi elektrometre ile gerilim ise Keithley 2700 multimetresi ile ölçüldü. Ölçümlerde 0.5 mm yarıçaplı platin proplar kullanıldı. Örneklerin elektriksel iletkenlikleri ve öz dirençlerinin ölçümleri DC 4’lü prop kullanılarak 36.0 mm²’lik tipik dikdörtgen biçimli örnekler üzerinden 300 K-650 K sıcaklık aralığında ölçüldü. 4’lü prop ölçümü örnek yüzeyine dört elektriksel kontaklar yapılarak gerçekleştirildi [16]. Öz direnç ise ölçülen malzemede gerilim, akım ve malzemenin şeklinden kaynaklanan geometrik yapı faktörünün (çarpan, katsayı) bilinmesiyle bulunabilir. Elektriksel öz direnç ρ ;

$$\rho = G \frac{V}{I} \quad (4.6)$$

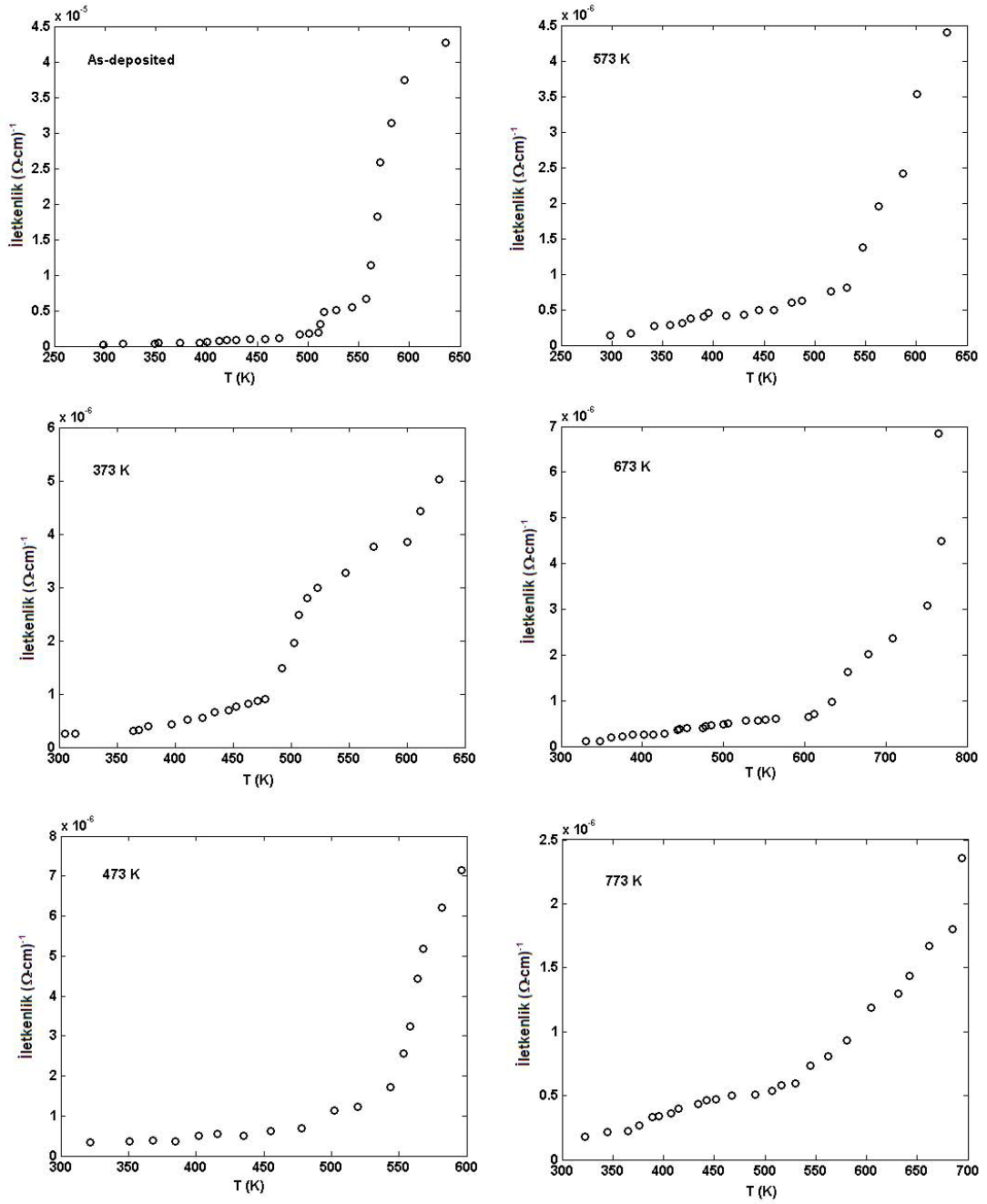
denklemini kullanılarak tanımlanır. Geometrik yapı faktörü numunenin boyutları (kalınlık, uzunluk, kontaklar arası mesafeler) ve kontakların yapıma şekli ve kontak yerlerine göre değişir. Farklı numune şekilleri ve numune türleri için literatüre geçmiş hesaplamalar yapılmıştır. Burada kullanılan geometrik yapı faktörü $G = 2 \pi s$ kullanılmıştır.

Filmlerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi tavlama ve tavlama olmayan filmler için Şekil 4.25’de gösterilmiştir. İlk olarak, sıcaklığın artmasıyla iletkenliğin arttığı gözlemlendi. Bunun sonucu olarak, örnekler tipik yarıiletken davranış gösterirler. Tavlama olmayan filmler için, öz direnç değerleri 300 K’ de $10^6 \Omega\text{-cm}$ ve 600 K’ de $10^4 \Omega\text{-cm}$ mertebesinde dir. Tavlama olmayan filmlerin öz dirençlerinin yüksek değerlerde olması filmlerin kusur seviyelerinin iyileşmesine katkıda bulunabilir. İkinci olarak, elektriksel öz direnç hem tavlama sıcaklığına hem de ölçüm sırasındaki sıcaklığa bağlıdır. Ölçüm sırasındaki sıcaklık artışı valans bandından iletkenlik bandına geçen elektron sayısını ve mobilitiyi artırdığı için buna bağlı olarak da iletkenlik artmaktadır. Minimum öz direnç tavlama olmayan örnek için $10^4 \Omega\text{-cm}$ mertebesinde gözlemlendi.

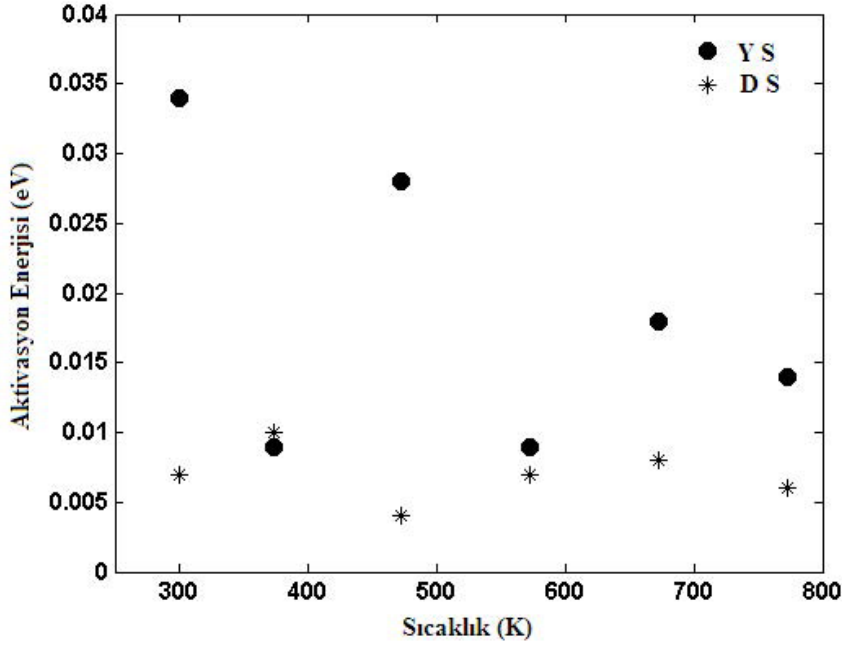
Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağıllığı

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_a / kT] \quad (4.7)$$

denklemini kullanılarak aktivasyon enerjisi bulunabilir. Burada σ , T sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik; σ_0 oda sıcaklığındaki iletkenlik, k Boltzmann sabiti ve E_a aktivasyon enerjisidir. ZnSe filmlerinin aktivasyon enerjisi düşük sıcaklık bölgesinde 0.004 eV-0.010 eV olarak ve yüksek sıcaklık bölgesinde 0.009 eV-0.034 eV olarak hesaplandı.



Şekil 4.25. Hava ortamında farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnSe filminin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi.



Şekil 4.26. Hava ortamında farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnSe filminin aktivasyon enerjisi grafiği.

DS: Düşük sıcaklık bölgesi($300 \text{ K} \leq T \leq 450$); YS: Yüksek sıcaklık bölgesi ($450 \text{ K} \leq T \leq 650$)

Şekil 4.26' dan yüksek sıcaklık bölgesindeki sıcaklık artarken aktivasyon enerjinin azaldığı gözlemlendi. Bunun nedeni ise yüksek sıcaklık bölgesinde elektriksel iletkenliğin artmasıdır. Fakat düşük sıcaklık bölgesindeki aktivasyon enerjisi artma, azalma sonra tekrar artma azalma biçiminde devam etmiştir.

Malzemelerin özdirenci bir ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Metallerin dirençleri genellikle sıcaklıkla artar. Bu şaşırtıcı değildir, çünkü yüksek sıcaklıklarda atomlar daha hızlı hareket ederler ve daha düzensizce dağılmışlardır. Bu nedenle de elektronların akışına daha fazla engel olmaları beklenir. Eğer sıcaklık artışı fazla değilse iletkenlerin özdirençleri genellikle doğrusal olarak artar. Yani,

$$\rho_2 = \rho_1 [1 + \alpha_{TCR} (T_2 - T_1)]$$

ile verilir. Burada $\Delta T = T_2 - T_1$, ρ_1 T_1 'deki özdirenci, ρ_2 T_2 'deki özdirenci göstermektedir.

ZnSe filmleri için elektriksel özdirencin sıcaklıkla değişim katsayısı (α_{TCR}),

$$\alpha_{TCR} = \left(\frac{1}{\rho_1}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right) = \left(\frac{1}{\rho_1}\right)\left(\frac{\Delta \rho}{\Delta T}\right) \quad (4.8)$$

denklemini kullanılarak hesaplanmıştır [59]. ZnSe filmlerinin TCR' si 300-600 K sıcaklık aralığında $(-2.75 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}) - (-3.31 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1})$ arasında hesaplandı. Dikkat edilirse ZnSe yarıiletkenleri için sıcaklık katsayısı negatif bulundu. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda normalde yarıiletken içinde serbest olmayan elektronlardan bazıları serbest kalıyor ve akıma katkıda bulunabiliyor. Dolayısıyla, bir yarıiletkenin direnci sıcaklık artışıyla azalabilir. Düşük α_{TCR} 'li malzemeler, termo-elektrik aygıtlar, otomobillerde akım-sıcaklık algılayıcıları ve yüksek duyarlılığı olan elektronik aygıtlarda direnç gibi çok geniş uygulamalarda kullanılır [60].

ZnSe ince filmleri için, özdirenç, iletkenlik ve elektriksel özdirencin sıcaklıkla değişim katsayısının bazı değerleri Çizelge 4.4' de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Hava ortamında farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnSe filmlerinin elektriksel özellikleri için yapılan hesaplamaların sonuçları

Tavlama Sıcaklığı (K)	Özdirenç ρ (Ω -cm) 300 K	Özdirenç ρ (Ω -cm) 600 K	İletkenlik σ (Ω -cm) ⁻¹ 300 K	İletkenlik σ (Ω -cm) ⁻¹ 600 K	Elektriksel Özdirencin Sıcaklıkla Değişim Katsayısı α_{TCR} ($\times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)
Tavlansız	4.74 $\times 10^6$	2.67 $\times 10^4$	2.11 $\times 10^{-7}$	3.75 $\times 10^{-5}$	-3.31
373	4.06 $\times 10^6$	2.60 $\times 10^5$	2.46 $\times 10^{-7}$	3.85 $\times 10^{-6}$	-3.12
473	2.92 $\times 10^6$	1.40 $\times 10^5$	3.42 $\times 10^{-7}$	7.14 $\times 10^{-6}$	-3.17
573	6.97 $\times 10^6$	2.27 $\times 10^5$	1.44 $\times 10^{-7}$	4.40 $\times 10^{-6}$	-3.22
673	8.80 $\times 10^6$	1.55 $\times 10^6$	1.14 $\times 10^{-7}$	6.47 $\times 10^{-7}$	-2.75
773	5.58 $\times 10^6$	8.42 $\times 10^5$	1.79 $\times 10^{-7}$	1.19 $\times 10^{-6}$	-2.83

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

ZnSe ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile elde edildi. Elde edilen filmler hava ortamında tavlansarak, tavlamanın optiksel, yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine etkisi incelendi.

Filmlerin optik geçirgenlik değişimlerinden soğurma katsayısı ve yasak enerji aralığı gibi parametreler hesaplandı. Düşük enerji bölgelerinde küçük olan soğurma katsayısı, yüksek enerji bölgelerinde hızla arttığı gözlemlendi. ZnSe filmlerinin yasak enerji aralığı tavlama ile 3.07 eV' dan 1.90 eV' a kadar azaldığı, ancak 773 K de tekrar artarak 2.39 eV olduğu bulundu. 473 K' de E_g ' nin literatürle aynı değerde (2.90eV) olduğu ve 373-473 K de tavlama ile E_g değeri yaklaşık 0.15 eV azaldığı görüldü. Dolayısıyla hava ortamında filmleri tavlama için uygun sıcaklığın 473 K olduğu bulundu.

Farklı depolama sürelerinde farklı kalınlıklarda kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen ZnSe ince filmlerinin bant içi soğurmasının kalınlık arttıkça azaldığı, geçirgenlik değerlerinin ise daha keskin ve daha küçük dalga boylarına doğru olduğu gözlemlendi. Filmde net düzelmeler oluştu. Bu düzelme kalınlık arttıkça tanecik büyüklüğünün artması ve yasak enerji aralığının azalmasıyla kendini gösterdi.

Hava ortamında tavlansan ZnSe ince filmlerinin X-ışını kırınım verilerinden; filmlerin hem kübik (C) ve hem de hegzagonal (H) yapıda olduğu görüldü. Ancak, filmler 673 ve 773 K de yapının tamamen hegzagonale dönüştüğü gözlemlendi.

X-ışını kırınımı (XRD) verilerinden yararlanılarak filmlerin tanecik büyüklükleri hesaplandı. ZnSe filmlerinin tanecik büyüklüklerinin ortalama 68.20-245.32 nm civarında olduğu Scherrer yöntemi kullanılarak elde edildi. Tavlama ile tanecik büyüklüğünün gittikçe arttığı belirlendi. Ayrıca XRD analizinden yararlanarak yapılan hesaplamalar sonucunda; dislokasyon yoğunluğu, birim yüzey alanındaki kristallerin sayısı ve gerilme tavlama sıcaklığının artmasıyla azaldığı bulundu. SEM görüntüleri incelendiğinde; tavlansmayan ve 373-473-573 K' de

tavlanan filmlerin cam alt tabakaya iyi yapışmış irili ufaklı çok sayıda küresel taneciklerden oluştuğu ve tanecik sınırlarının düzgün olduğu görüldü. 673 K' de tanecik sınırları iyi tanımlanmamış ve düzgün dağılmamış küçük taneciklerin bulunduğu ve yüzeyde de çatlaklar gözlemlendi. Ayrıca, 773 K' deki film; tavlansız ve 373 K tavlansız film gibi alttaban üzerine düzgün homojen kaplandığı, ancak her bir tanecik, tavlansız ve 373 K tavlansız filmdekinden daha büyük ve tanecik sınırları da daha belirgin olduğu görüldü.

Tavlansız ve tavlansız filmlerin X-ışını enerji dağılımı (EDX) ölçümlerinden Zn^{2+} ve Se^{2-} iyonlarının ortalama element yüzdesi 47.88: 38.13 olarak bulundu. 673 K' ye kadar tavlansız ve tavlansız filmlerin tamamında element yüzdelerinde çok az bir değişim oldu. Ancak 773 K' de tavlansız filmde Zn^{2+} iyonlarının element yüzdelerinde belirgin bir artış olurken, Se^{2-} iyonlarınınkinden belirgin bir azalma oldu. Zn^{2+} ve Se^{2-} iyonlarının element yüzdesi olarak 68.64:31.36 bulundu. 773 K' de tavlansız filmde hemen hemen bütün selenürün uçtuğu, bu durumun da diğer çalışmalarla tutarlı olduğu görüldü.

Tavlansız ve tavlansız ZnSe filmlerinin elektriksel iletkenlikleri ve öz direnç ölçümleri 4'lü prop yöntemiyle gerçekleştirildi. Öz direnci belirlenen filmlerin iki farklı sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjisi hesaplandı. Düşük sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjisi 4 meV – 10 meV, yüksek sıcaklık bölgesinde 9 meV - 34 meV arasında değerler aldığı bulundu.

Elektriksel öz direnç, hem tavlama sıcaklığına hem de ölçüm sırasındaki sıcaklığa bağlıdır. Ölçüm sıcaklığının artmasıyla tavlansız ve tavlansız filmlerin tipik yarıiletken davranışı gösterdiği ve iletkenliğin arttığı gözlemlendi. Tavlansız filmler için, öz direnç değerleri 300 K' de $10^6 \Omega\text{-cm}$ ve 600 K' de $10^4 \Omega\text{-cm}$ mertebesinde bulundu. Ölçüm sırasındaki sıcaklık artışının değerlik bandından iletkenlik bandına geçen elektron sayısını ve mobilitiyi arttırdığı, buna bağlı olarak iletkenliğin arttığı görüldü. En düşük öz direnç tavlansız film için 600 K' de yapılan ölçümlerde $10^4 \Omega\text{-cm}$ mertebesinde gözlemlendi. Buna bağlı olarak en yüksek iletkenlik değeri, yine tavlansız filmde 600 K' de yapılan ölçümlerde 10^{-5}

mertebeğinde görüldü. Tavlanan filmlerde en yüksek iletkenlik değeri ise 473 K' de tavlanan ve 600 K' de ölçüm alınan filmde 10^{-6} mertebesinde olduğu görüldü.

Tavlanan ve tavlanmayan ZnSe filmlerinin elektriksel öz direncinin sıcaklıkla değişim katsayısı (α_{TCR}); 300-600 K sıcaklık aralığında (-3.31×10^{-3}) – ($2.75 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) arasında hesaplandı. Filmlerin α_{TCR} 'si yarıiletkenlerin karakteristiğine uygun olarak negatif bulundu.

Son yıllarda II-VI yarıiletkenlerle ilgili çalışmalar, yarıiletken ince filmlerin üzerine farklı bir yarıiletkenin kaplanması ve iletkenliğin artırılmasına yöneliktir. Filmlerin kalitesini arttırmak için farklı alttabanlar kullanılarak alttaban etkisi daha ayrıntılı bir şekilde incelenebilir. Film oluşumunu etkileyen çözelti pH' sınır etkisi farklı depolama sıcaklıkları için araştırılabilir. Ayrıca iyon kaynaklarının konsantrasyon değişikliğinin filmin üzerindeki etkilerine bakılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Jiang H., Che J., LI Z. , Yao X. “A reduction approach to prepare ZnSe nanocrystallites”, *Trans. Nonferrous Met. SOC.,China*, 16:419- 422, (2006).
- [2] Bakiyaraj G., Dhanasekaran R., “Synthesis and characterization of flower-like ZnSe nanostructured thin films by chemical bath deposition (CBD) method”, *Appl Nanosci*, 3:125–131, (2013).
- [3] Lokhande, C. D., Patil, P. S., Tributsch, H., Ennaoui, A. “ZnSe thin films by chemical bath deposition method”, *Elsevier, Solar Energy Materials and Solar Cells*, 55: 379-393, (1998).
- [4] Lokhande, C. D., Patil, P. S., Ennaoui, A. and Tributsch, H., “Chemical Bath ZnSe Thin Films: Deposition and Characterisation”, *Applied Surface Science*, 123: 294-297, (1998).
- [5] Nkum, R.K., Adimado, A.A. and Totoe, H., “Band Gap Energies of Semiconducting Sulphides and Selenides”, *Materials Science and Engineering, B* 55:102-108, (1998).
- [6] Chaparro, A. M., Maffiotte, C., Herrero, J. and Gutierrez, M. T. “XPS Analysis with Depth Resolution of Chemical Bath-Deposited ZnSe Thin Films” *Surface and Interface Analysis*, 30:522-526, (2000).
- [7] Caicedo, L. M., Ceediell, G., Dussen, A., Sandino, J. W., Calderon, C. and Gordillo, G. “Study of Optical, Morphological and Structural Properties of ZnSe Thin Films Deposited by Evaporation”, *Phys. Stat. Sol.(b)* 220: 249, (2000).
- [8] Henri´quez R., Go´mez H., Riveros G., Guillemoles J. F. , Froment M., and Lincot D. “Electrochemical Deposition of ZnSe from Dimethyl Sulfoxide Solution and Characterization of Epitaxial Growth”, *J. Phys. Chem. B*, 108:13191-13199, (2004).
- [9] Kale, R. B., Lokhande, C. D., “Influence of air annealing on the structural, morphological, optical and electrical properties of chemically deposited ZnSe thin films”, *Applied Surface Science*, 252: 929-938, (2005).
- [10] Venkatachalama S., Mangalaraja D., Narayandassa Sa. K., Kimb K., Yib J., “Structure, optical and electrical properties of ZnSe thin films” ,

- Physica B, 358:27–35, (2005).
- [11] Kale R.B., Lokhande C.D., Mane R.S., Han S-H., “Use of modified chemical route for ZnSe nanocrystalline thin films growth: Study on surface morphology and physical properties”, Applied Surface Science 252 :5768–5775, (2006).
- [12] Ezema F. I., Ekwealor B. C., and Osuji R. U., “Effect of Thermal Annealing on the Band GAP and Optical Properties of Chemical Bath Deposited ZnSe Thin Films”, Turk J Phys, 30:157 – 163, (2006).
- [13] Murali K. R. , Thilakvathy K. , Vasantha S. , Oomen Rachel; “Properties of ZnSe Films Pulse Plated on High Temperature Substrates” ; Chalcogenide Letters Vol. 5, 6:111 – 116, (2008).
- [14] Metin H., Durmuş S., Erat S., Arı M., ”Characterization of chemically depozited ZnSe/SnO₂/glass films: Influence of annealing in Ar atmosphere on physical properties”, Applied Surface Science, 257:6474-6480, (2011).
- [15] Mahalingam, T. , Dhanasekaran V., Chandramohan R., Rhee , J.-K., “Microstructural properties of electrochemically synthesized ZnSe thin films” J Mater Sci, 47:1950–1957, (2012).
- [16] Metin H. ,Erat S., Ari M., Bozoklu M., “Characterization of CdSe films prepared by chemical bath deposition method”, J. Optoelectron. Adv. Mater. (Rapid Communications), 2(2): 92-98, (2008).
- [17] Bütün, H., Yüksek Lisans Bitirme Çalışması Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, (2007).
- [18] Sağkol Hüseyin, “Mikro fabrikasyon Kimyasal Buhar Biriktirme Slaytı”, Fatih Üniversitesi, İstanbul.
- [19] Chopra K., Kaur I., “Thin Film Device Applications”, Plenum Pres, New York, (1983).
- [20] Yavuz, İ., “İnce Filmlerin Kimyasal Depolama Yöntemi İle Üretilmesi ve Hesaplamalarının Yapılması”, Bitirme Çalışması, Mersin Üniversitesi, Mersin, 59s., (2013).
- [21] Kundakçı M., “In₂S₃, Cds Ve In_{1-x}Cd_xS Yarıiletken İnce Filmlerinin Sıkar Metodu İle Büyütülmesi Ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, (2007).

- [22] Safranek, J., W-Edemann, H., Wanfen X-E. ve Okuda, S., “Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment”, Volume 266, 1-3:177-181, (1988).
- [23] Romank, W. L.T. “A path: from electroplating through lithographic masks in electronics to LIGA in MEMS” *Electrochimica Acta*, Volume 42,20-22:2985-3005, (1997).
- [24] Karahan, İ.H., “Elektrokimyasal depolama yoluyla elde edilen CuCo ve Cu-Co-Ni alaşım filmlerinin yapısal ve magnetorezistans özellikleri” Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (2002).
- [25] Kavgacı, M., “Kimyasal Banyo Yöntemi İle Üretilen XSe (X=Zn, Cu, Mn) İnce filmlerinde XRF Ölçümleri”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 38s, (2007).
- [26] Metin, H. “Çok Tabanlı Yarıiletken İnce Film Aygıtların Üretimi ve Modellemesi”, Doktora Tezi, Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 146s, (2002).
- [27] Zor, M. “Maddenin Elektriksel İletkenlik Özellikleri”, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 104s, (1991).
- [28] Deshmukh, L.P, Pingale, P.C, Kamble, S.S. ,Lendave, S.A. , Mane, S.T. , Pirgonde, B.R., Sharon, M, Sharon, M., “Role of Reducing Environment in the Chemical Growth of Zinc Selenide Thin Films”, *Materials Letters*, 92:308-312, (2013).
- [29] Şat, F. “Yarıiletkenlerde İletkenlik Ölçümleri”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 99 s, (2007).
- [30] Bube, R. H. “Electrons in Solids”, Academic Pres, New York, 329s, (1992).
- [31] Esen, R. “Amorf Silisyum Karbür Filmlerin Hazırlanması ve Çeşitli Fiziksel Özellikleri Ölçümü”, Doktora Tezi, Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 107s, (1986).
- [32] Külücü, N. “Kristal Yapı Analizi”, Ders notları, Mersin Üniversitesi, (2006).
- [33] Kittel, C. “Katıhal Fiziğine Giriş”, Güven Kitap Yayın Dağıtım, İstanbul,

- 434s, (1996).
- [34] Mansur, F., “Püskürtme Yöntemi İle Hazırlanan SnO₂ İnce Filmlerin Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 81s, (2007).
- [35] Brouver P., “Theory of XRF”, Panalytical B.V., Almelo The Netherlands, 13-25- 27, (2003).
- [36] www.selcukiltek.com/equipment-109-xrd--x-isini-kiririm-cihazı.aspx
- [37] http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%4%B0KROSKOP%20_SEM.pdf
- [38] Erat, S., “Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilen CdSe İnce Filmlerinin Optik Özellikleri ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 104s, (2007).
- [39] Yılmaz, S., “Dy₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃ Katkılanmış β -Bi₂O₃ Tipi Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonları ve Katı Hal Oksijen İyonik İletkenliklerinin Araştırılması”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 187s, (2008).
- [40] Dieter, K. S. “Semiconductor Material and Device Characterization”, Wiley Interscience Publication, New York, 598s, (1999).
- [41] Metin, H. and Esen, R. “Annealing effects on optical and crystallographic properties of CBD grown CdS films”, Semicond. Sci. Technol., 18: 647-654, (2003).
- [42] Nair, P. K., Gomez Daza, O., Arias-Carbajal Readigos, A., Campos J. and Nair M.T.S., “Formation of conductive CdO layer on CdS thin films during air heating”, Semicond. Sci. Technol., 16: 651-656, (2001).
- [43] Huang, C.W., Weng, H.M., Jiang, Y.L., Ueng, H.Y., "Optimum growth of ZnSe film by molecular beam deposition" , Vacuum 83: 313–318, (2008).
- [44] Gudage, Y.G., Deshpande, N.G., Sagade, A.A., Sharma, R., “Room temperature electrosynthesis of ZnSe thin films”, J. Alloys And Comp., 488:157–162, (2009).
- [45] Kathalingam, A., Mahalingam, T., Sanjeeviraja C., “Optical and structural study of electrodeposited zinc selenide thin films”, Mater. Chem. And Phys.,

- 106:215–221, (2007).
- [46] Chaparro, A.M., Martinez, M.A., Guillen, C., Bayon R., Gutierrez, M. T., Herrero, J., “SnO₂ substrate effects on the morphology and composition of chemical bath deposited ZnSe thin films”, *Thin Solid Films*, 361-362:177–182, (2000).
- [47] Erat, S., Metin, H., Ari, M., “Influence of nitrogen annealing on the XRD, EDX, SEM and electrical properties of chemical bath deposited CdSe thin films,” *Mater. Chem. & Phys.* 111:114-120, (2008).
- [48] Chaliha, S., Borah M. N., Sarmah P. C. and Rahman, A. , “Vacuum Science and Technology”, *Journal of Physics: Conference Series* 114, 1-6: (2008).
- [49] Sharma, S. N., Sharma, R. K., Sood, K. N. and Singh, S. “Structural and morphological studies of chemical bath-deposited nanocrystalline CdS films and its alloys”, *Mater. Chem. and Phys*, 93: 368-375, (2005).
- [50] Al Kuhaimi, S.A., “Influence of preparation technique on the structural, optical and electrical properties of polycrystalline CdS films”, *Vacuum*, 51: 349-355, (1998).
- [51] Abd-Lefdil, S., Messaoudi, C., Abd-Lefdil, M. and Sayan, D., “Temperature growth and annealing effects on CdS thin films prepared by chemical bath deposition process”, *Phys. Status Solidi (a)*, 168: 417-423, (1998).
- [52] Narayandass, Sa. K., Mangalaraj, D., Lee, H.C., “Characterization of Vacuum Evaporated Polycrystalline Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te Thin Films by XRD, Raman Scattering and Spectroscopic Ellipsometry”, *Crystal Research and Technology*, Vol.37, 9:964-975, (2002).
- [53] Pejova, B., Tanuevski, A., Grozdanov, I., “Semiconducting thin films of zinc selenide quantum dots”, *J. Solid State Chem.*,177:4785- 4799, (2004)
- [54] Sarmah, K., Sarma, R. And Das, H. L., “Correlative assessment of structural and photoelectrical properties of thermally evaporated CdSe thin films”, *Journal of Non-Oxide Glasses*, Vol.1, 2:143-156, (2009).
- [55] Balu, A.R., Nagarethinam, V.S., Syed Basheer Ahamed M.G., Thayumanavan, A., Murali, K.R., Sanjeeviraja, C., Swaminathan V., Jayachandran M., “Influence of thickness on the microstructural,

- optoelectronic and morphological properties of nanocrystalline ZnSe thin films”, *Mater. Sci. and Engineering B*, 171:93–98, (2010).
- [56] Venkatachalam, S., Jeyachandran, Y.L., Sureshkumar, P., Dhayalraj, A., Mangalaraj, D., Narayandass, Sa.K., Velumani, S., “Characterization of vacuum-evaporated ZnSe thin films”, *Materials Characterization* 58:794-799, (2007).
- [57] Hankare, P.P., Chate, P.A., Delekar, S.D., Asabe, M.R., Mulla, I.S., “Novel chemical synthetic route and characterization of zinc selenide thin films”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67:2310-2315, (2006).
- [58] Chaparro A.M. , Maffiotte, C., Gutierrez, M.T., Herrero, J., “Morphological and compositional study of CBD-ZnSe thin films by microscopy techniques and angle resolved XPS”, *Thin Solid Films* 358:22-29, (2000).
- [59] Gron T., “Thermoelectric power of $\text{CdCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Se}_4$ p-type spinel semiconductors”, *Phys. Rev.B*, 35208:71, (2005).
- [60] Chi, C.E., Kim, W.S., Hur, H.H., “Nearly zero temperature coefficient of resistivity in antiperovskite compound CuNMn_3 ”, *Solid State Commun.*, 120 : 307-310, (2001).

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: EMEL YILDIRIM

Doğum Tarihi: 22/08/1978

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen Bilimleri		1992-1995
Lisans	Fizik Öğretmenliği (Almanca)	Hacettepe	1996-2001
Yüksek Lisans	Fizik/ İngilizce Hazırlık (-)	ODTÜ	2001-2002
Yüksek Lisans	Fizik	Mersin	2007-2008 2011-2013

(Varsa) Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Fen Bilgisi Öğretmeni	Kızılkaya İ.Ö.O./ Gülağaç/ AKSARAY	2002-2007
Fizik Öğretmeni	Mersin Şevket Pozcu Lisesi/ Yenişehir/ MERSİN	2007-2009
Fizik Öğretmeni	Toroslar Lisesi/ Toroslar/ MERSİN	2009-2013
Fizik Öğretmeni	Toroslar Anadolu Lisesi/ Toroslar/ MERSİN	2013-