

**ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SILAR TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLEN
MnS İNCE FİLMLERİN ÖZELLİKLERİNİN FİLM KALINLIĞINA
BAĞLI İNCELENMESİ**

İlke CAVANMİRZA

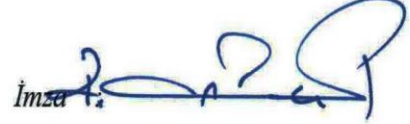
FİZİK ANABİLİM DALI

**ERZİNCAN
2013**

Her Hakkı Saklıdır

Yrd.Doç.Dr. M. Ali YILDIRIM danışmanlığında, İlke CAVANMİRZA tarafından hazırlanan bu çalışma 24./10/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Recep POLAT

İmza : 

Üye: Yrd. Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM

İmza : 

Üye: Yrd. Doç. Dr. Yunus AKALTUN

İmza : 

Üye: Yrd. Doç. Dr. Aykut ASTAM

İmza : 

Üye: Yrd. Doç. Dr. Sümeyra TUNA YILDIRIM

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Prof. Dr. Recep POLAT

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SILAR TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLEN MnS İNCE FİMLERİN ÖZELLİKLERİNİN FİLM KALINLIĞINA BAĞLI İNCELENMESİ

İlke CAVANMİRZA

Erzincan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM

MnS yarıiletken ince filmler, Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) tekniği ile cam taban malzemeler üzerine oda sıcaklığında büyütüldü. Filmlerin yapısal, yüzeysel, optik ve elektriksel özellikleri farklı analiz teknikleri ile incelendi ve film kalınlığının bu özellikler üzerine etkisi araştırıldı. X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri filmlerin polikristal yapıda olduğunu, taban malzeme yüzeyine iyi kaplandığını gösterdi. Optik soğurma ve sıcaklığa bağlı $I-V$ ölçümleri yardımıyla, film kalınlığının 180 nm'den 350 nm'ye artması ile filmlerin yasak enerji aralığı değerleri 3,39 eV'tan 2,92 eV'ta, elektriksel özdirenç değerleri $11,84 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ 'den $1,80 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ 'ye azaldığı belirlenmiştir. Kırılma indisi (n), statik dielektrik (ϵ_0) ve yüksek frekans dielektrik sabiti (ϵ_∞) değerleri film kalınlığına bağlı olarak hesaplandı. Sonuç olarak, film kalınlığının filmlerin karakteristik özelliklerinde dikkate değer etkiler oluşturduğu ve bu özelliklerin film kalınlığı ile iyileştiği görüldü.

2013, 74 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Dielektrik Sabiti, Film Kalınlığı, İnce Film, Kırılma İndisi, MnS, SEM, SILAR, XRD

ABSTRACT

Master Thesis

THE INVESTIGATION OF PROPERTIES OF MnS THIN FILMS GROWN SILAR TECHNIQUE AS A FUNCTION OF FILM THICKNESS

İlke CAVANMİRZA

Erzincan University
Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Asst. Prof. Dr. M. Ali YILDIRIM

MnS thin films were grown on glass substrates using Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) technique at room temperature. The structural, morphological, optical and electrical properties of the films were investigated by different analysis techniques and the film thickness effect on these properties was analyzed. The X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analysis showed that all the films exhibited polycrystalline nature and were covered well on substrates. With the help of optical absorption and temperature-dependent I - V measurements, it was determined that band gap values of films decreased from 3,39 eV to 2,92 eV and electrical resistivity changed from $11,84 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ to $1,80 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ as the film thickness increased from 180 nm to 350 nm. The refractive index (n), optical static (ϵ_0) and high frequency (ϵ_∞) dielectric constants values were calculated as a function of the film thickness. Finally, it was seen that the film thickness have noticeable effects on the characteristic properties of the films and film thickness improves these properties.

2013, 74 Pages

Keywords: Dielectric Constant, Film Thickness, MnS, Refractive Index, SEM, SILAR, XRD, Thin Film

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu alışma Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır. Çalışmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Ali YILDIRIM'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansım süresince benden yardımlarını esirgemeyen sayın Yrd. Doç. Dr. Yunus AKALTUN ve Yrd. Doç. Dr. Sümeyra TUNA YILDIRIM'a teşekkür ederim. Erzincan Üniversitesi Fizik Bölümü Yüksek Lisans öğrencisi olan Tuba ÇAYIR'a laboratuvar çalışmalarındaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesine imkân sağlayan Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünün değerli öğretim üyelerine ve Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün değerli yöneticilerine teőekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca görmüş olduğum destek ve teőviklerinden dolayı başta değerli aileme ardından yakın akrabalarım teşekkür ederim.

İlke CAVANMİRZA

Ekim, 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. MnS Yarıiletken İnce Filmi.....	3
2. KURAMSAL TEMELLER	11
2.1. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi.....	11
2.2. Katkılı Yarıiletkenler.....	12
2.2.1. n-tipi yarıiletkenler.....	12
2.2.2. p-tipi yarıiletkenler.....	15
2.3. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler.....	17
2.3.1. Sıcaklığın yarıiletkenin yasak enerji aralığına etkisi.....	17
2.4. Bir Yarıiletkende Fotonun Soğurulması.....	18
2.5. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri.....	20
2.5.1. Direk bant geçişleri.....	20
2.5.2. İndirek bant geçişleri.....	21
2.6. Yarıiletkenlerde Özdirencin Sıcaklıkla Değişimi.....	22
2.7. İnce Filmler.....	23
2.7.1. İnce film büyütme işlemi.....	24
3. MATERYAL ve YÖNTEM	28

3.1. Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) Tekniği	29
3.2. SILAR Tekniğinde İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler	32
3.2.1. Çözeltilerin konsantrasyonu.....	32
3.2.2. Çözeltilerin pH değeri	32
3.2.3. SILAR döngü sayısı	33
3.3. X-Işını Kırınımı Tekniği	34
3.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	37
3.4.1. Demet numune etkileşimi ve sonuçları.....	38
3.4.2. SEM için numune hazırlanması	40
3.5. Soğurma Ölçümlerinin Alınması	41
3.6. İki Nokta Uç Yöntemi ile Akım-Voltaj Ölçümü.....	43
3.7. Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Belirlenmesi	44
3.8. Taban Malzemelerin Temizlenmesi.....	46
3.9. Çözeltilerin Hazırlanması.....	47
3.9.1. $MnCl_2$ çözeltisinin hazırlanması	47
3.9.2. Na_2S çözeltisinin hazırlanması.....	47
3.10. MnS İnce Filmlerin Büyütülmesi.....	48
3.11. Film Kalınlıklarının Ölçümü.....	49
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	50
4.1. Yapısal Karakterizasyon	50
4.1.1. İnce filmlerin X-ışını kırınım ölçüleri.....	50
4.1.2. İnce filmlerin yüzey görüntüleri	53
4.2. Optik Karakterizasyon	57
4.2.1. İnce filmlerin optik soğurma ölçüleri.....	57
4.3. Elektriksel Karakterizasyon	60
4.3.1. İnce filmlerin akım-voltaj ölçüleri	60

5. TARTIŞMA ve SONUÇ	64
5.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçülerin Değerlendirilmesi.....	66
5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçülerin Değerlendirilmesi	68
5.3. Optik Soğurma Ölçülerinin Değerlendirilmesi	69
5.4. Akım-Voltaj Ölçülerinin Değerlendirilmesi	70
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	75

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

\AA	Angstrom
$C_{n,p}$	Elektronların ve Hollerin Kristalde Bozulma Sabitleri
cm	Santimetre
d	Film Kalınlığı
d	Kristal Düzlemler Arası Mesafe
D	Tane Boyutu
D_n	Elektron Difüzyon Sabiti
E_F	Fermi Enerjisi
E_g	Yasak Enerji Aralığı
E_C	İletkenlik Bant Enerjisi
E_V	Valans Bant Enerjisi
E_a	Akseptör Enerji Seviyesi
E_d	Donor Enerji Seviyesi
E_H	Hidrojen Atomunun İyonlaşma Enerjisi
eV	Elektron Volt
h	Planck Sabiti
$h\nu$	Fotonun Enerjisi
$h\nu_{fn}$	Fononun Enerjisi
$\hbar k_e$	Elektronun Kristaldeki Momentumu
$\hbar k_h$	Hollerin Kristaldeki Momentumu
I_{hkl}	(hkl) Düzleminin Şiddeti
I-V	Akım-Voltaj
J	Akım Yoğunluğu
k_B	Boltzman Sabiti
k_q	Fotonun Dalga Vektörü
M	Molarite
m_e	Elektron Kütlesi
m_h	Hol Kütlesi
m_e^*	Elektronun Etkin Kütlesi

m_h^*	Holün Etkin Kütlesi
M	Molarite
n_i	Asal Elektron Konsantrasyonu
R_H	Hall Sabiti
ρ	Özdirenç
σ	Elektriksel İletkenlik
T	Mutlak Sıcaklık
μ_n	Elektron Mobilitesi
μ_p	Hol Mobilitesi
δ	Dislokasyon Yoğunluğu
ϵ_s	Yarıiletkenin Dielektrik Sabiti
ϵ_r	Bağıl Dielektrik Sabiti

KISALTMALAR

BSE	Geri Saçılan Elektron Görüntüsü
EDAX	Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi
FWHM	Full Width At Half Maximum
TEMK	Termal Elektromotor Kuvveti
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction
XRD	X-ışını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. (a) P atomu katkılanan n-tipi Si kristali ve (b) iletim elektronunun oluşumu	13
Şekil 2.2. n-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı	14
Şekil 2.3. (a) B atomu katkılanan p-tipi Si kristali ve (b) hol hareketi	15
Şekil 2.4. p-tipi bir yarıiletkenin enerji-bant diyagramı.....	16
Şekil 2.5. Yarıiletken tarafından bir fotonun optik soğrulması.....	19
Şekil 2.6. Yarıiletkenlerde (a) direk, (b) indirek bant geçişleri	21
Şekil 2.7. Bir metalin (a) ve bir yarıiletkenin (b) öz direncinin sıcaklıkla değişimi.....	22
Şekil 2.8. Temel büyütme işlemleri (a) adacık (island) tipi, (b) tabaka (layer) tipi ve (c) karışık (Stranski –Krastanov) tip.....	26
Şekil 3.1. SILAR büyütme tekniğinin şematik gösterimi	30
Şekil 3.2. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımına uğratılması	35
Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskopunun şematik yapısı	38
Şekil 3.4. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim	39
Şekil 3.5. Soğurma ölçümlerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı	42
Şekil 3.6. İki nokta uç yöntemiyle öz direnç ölçme devresi	43
Şekil 3.7. Yarıiletkenlerde (a) sıcaklığın ve (b) elektron konsantrasyonunun dağılımı.....	45
Şekil 3.8. Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi	46
Şekil 3.9. MnS ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması	48
Şekil 4.1. 180 nm kalınlığındaki MnS ince filminin X-ışını kırınım deseni.....	51
Şekil 4.2. 240 nm kalınlığındaki MnS ince filminin X-ışını kırınım deseni.....	51
Şekil 4.3. 315 nm kalınlığındaki MnS ince filminin X-ışını kırınım deseni.....	52

Şekil 4.4. 350 nm kalınlığındaki MnS ince filminin X-ışını kırınım deseni.....	52
Şekil 4.5. 372 nm kalınlığındaki MnS ince filminin X-ışını kırınım deseni.....	53
Şekil 4.6. 180 nm kalınlığındaki MnS ince filminin 50000 büyütmedeki SEM	54
Şekil 4.7. 240 nm kalınlığındaki MnS ince filminin 50000 büyütmedeki SEM	55
Şekil 4.8. 315 nm kalınlığındaki MnS ince filminin 50000 büyütmedeki SEM.....	55
Şekil 4.9. 350 nm kalınlığındaki MnS ince filminin 50000 büyütmedeki SEM.....	56
Şekil 4.10. 372 nm kalınlığındaki MnS ince filminin 50000 büyütmedeki SEM.....	56
Şekil 4.11. 180 nm kalınlığındaki MnS ince filminin soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye bağlı değişimi.....	58
Şekil 4.12. 240 nm kalınlığındaki MnS ince filminin soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye bağlı değişimi.....	58
Şekil 4.13. 315 nm kalınlığındaki MnS ince filminin soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye bağlı değişimi.....	59
Şekil 4.14. 350 nm kalınlığındaki MnS ince filminin soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye bağlı değişimi.....	59
Şekil 4.15. İki nokta uç yöntemiyle öz direnç ölçümü için deney düzeneği.....	60
Şekil 4.16. 180 nm kalınlığındaki MnS ince filminin $\ln\rho$ -1000/T değişimi	61
Şekil 4.17. 240 nm kalınlığındaki MnS ince filminin $\ln\rho$ -1000/T değişimi	62
Şekil 4.18. 315 nm kalınlığındaki MnS ince filminin $\ln\rho$ -1000/T değişimi	62
Şekil 4.19. 350 nm kalınlığındaki MnS ince filminin $\ln\rho$ -1000/T değişimi	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. MnS ince filmine ait 2θ ve d değerlerinin film kalınlığı ile değişimi.....	67
Çizelge 5.2 MnS ince filmlerine ait yarı pik genişliği (FWHM), tane büyüklüğü (D) ve dislokasyon yoğunluğu (δ) değerlerinin film kalınlığı ile değişimi.....	68
Çizelge 5.3. MnS ince filminin yasak enerji aralığının (E_g), kırılma indisinin (n), statik dielektrik (ϵ_0) ve yüksek frekans dielektrik sabitinin (ϵ_∞) film kalınlığı ile değişimi	70
Çizelge 5.4. MnS ince filminin öz direnç (ρ (Ω -cm)) değerinin ve aktivasyon enerjisinin (E_a) film kalınlığı ve sıcaklıkla değişimi	72

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişmekte olan bilim ve teknolojiyle beraber yeni malzemelerin geliştirilmesine gereksinim duyulmuştur. Bu gelişme beraberinde enerji problemini de getirmiştir. Çözüm olarak sürekli enerji kaynağı olan güneş pilleri için yarıiletken ince filmler üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur. Aynı zamanda elektronik ve bilgisayar teknolojisindeki ilerlemeler, yarıiletkenlerin özelliklerinin daha iyi bilinmesi ile hız kazanmıştır.

Elektroliz yoluyla ilk yarıiletken ince film 1838 yılında bilim ve teknoloji dünyasına kazandırılmıştır. 1852 yılında Bunsen Kimyasal Tepkime Yöntemi ile ve Grove ise Glowdischarge Sputtering Yöntemi ile metal filmleri büyütmeyi başarmışlardır. Bu gelişmelerin peşi sıra 1857'de Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma ile ilk metal filmi, 1887'de Nahrwold Joule ısıtması ile Pt ince filmleri ve 1888'de Kundt yine aynı yöntemi kullanarak değişik metal filmleri büyütmüşlerdir. Vakum cihazlarının gelişmesine kadar, buharlaştırılan ince filmler akademik araştırmalar olarak kalmış ve bilimsel çekiciliğini korumuştur (Zor 1982).

İnce film, kalınlıkları 100 Å ile birkaç µm arasında değişen kaplamalardır. İnce film, atomların ya da moleküllerin kaplanacakları yüzeye tek tek dizilmesi ile hazırlanmaktadır. Günümüzde ince film teknolojisinin en büyük uygulama alanı yarıiletken sanayidir. Transistörler, entegre devreleri, ışık yayan diyotlar (Light Emitting Diodes, LEDs), ekranlar, lazerler bu teknoloji ile yapılmaktadır. Güneş pilleri, gece görüş dürbünleri gibi optik algılayıcılar ve araçlar da bu teknolojinin ürünleridir. Optik ve manyetik kayıt cihazları, fiziksel ve kimyasal aşınmaya dirençli sert ve dekoratif kaplamalar da ince film teknolojisinin en yaygın kullanım alanları arasındadır. Kaplama teknikleri ve kaplama koşullarındaki farklılıklar hacimli malzemelerde bulunmayan pek çok özelliği ortaya çıkarmaktadır. Bu ince film malzemeler hacimli malzemelere göre üstün özelliklere sahiptirler (Wasa and Hayakawa 1992). İnce film teknolojisinin üstünlükleri aşağıda sıralanmaktadır:

- Hacimli malzemelerde olmayan ölçüde saf malzemelerin elde edilmesi,
- Atomik büyütme, dolayısıyla filme özgü malzeme özelliklerinin elde edilmesi ve bu özelliklerin kontrol edilebilmesi,
- Küçük geometrilerin üç boyutta oluşturulabilmesi, homojenliğin kontrol edilebilmesi,
- Ardışık işlemlere imkan vermesi, böylece çok katlı ve çok değişik özelliklerde filmlerin elde edilebilmesi,
- Kalınlık, kristal yönelimi ve çok katlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkilerinin kontrol edilebilmesi,
- Kaliteli malzemedен tasarruf sağlanması,
- Hızlı, kolay kullanılabilir, endüstriyel ve ekonomik bir teknik olması.

Yarıiletken ince filmler tek katlı epitaxial (homoepitaxial) filmler, çok katlı epitaxial (heteroepitaxial) filmler ve polikristal filmler olmak üzere üç farklı şekilde elde edilmektedir. İlk iki yöntem ile elde edilen ince filmler, yüksek teknoloji gerektirmesi nedeniyle maliyeti oldukça yüksektir. Polikristal filmler daha düşük maliyetli yöntemlerle elde edilebilirler ve bu nedenle polikristal filmler akademik araştırmalarda da yaygın olarak kullanılırlar.

Yarıiletken filmlerin teknolojik alandaki önemli uygulamalarından birisi fotovoltaiк güneş pilleridir. Bu aygıtlarda Si, Ge, GaAs gibi tek kristallerin yanı sıra polikristal yarıiletken ince filmler de yaygın olarak kullanılmaktadır. Polikristal ince filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerine büyütülebilen, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken foto-detektörler gibi birçok uygulama alanı olan, basit ve değişik yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir. Temel incelemeler tek kristaller üzerine yapılmasına rağmen, çalışmalar genellikle amorf ve polikristal ince filmler üzerinde ister istemez yoğunlaşmaktadır.

Günümüz entegre devrelerinde, opto-elektronik aygıtlarda kullanılan Si, Ge ve GaAs gibi yarıiletkenler, spin yönünden tamamen bağımsız olarak enerji taşıyan, manyetik

olmayan yarıiletkenlerdir. Tüm bunların aksine manyetik yarıiletkenler, hem manyetik materyallerin ve hem de yarıiletkenlerin özelliklerine sahiptirler. Ayrıca, manyetik yarıiletkenler spintronik (spin-elektronik) malzemeler olarak da bilinir. Spintronik aygıtların daha yüksek hız, daha büyük verim ve düşük güç tüketiminde daha iyi kararlılık gibi önemli avantajları vardır (Reddy *et al* 2008). Bu özellikleri ile manyetik yarıiletkenler oldukça ilgi çekici malzemelerdir.

Manyetik yarıiletkenlerin fiziksel özellikleri üzerindeki araştırmalar 1960'lı yıllarda yoğunlaşmış fakat yeterli teknolojinin yeterli olmayışından dolayı gelişimini tamamlayamamıştır. Günümüz elektronik teknolojisinin gelişimiyle bu konu yeniden güncelliğini kazanmış, hem teorik hem de deneysel araştırma konusu olmuştur. Son yıllarda manyetik yarıiletkenler üzerine yapılan araştırmalar özellikle $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$ ($A^{II} = \text{Zn, Cd, Hg}$ ve $B^{VI} = \text{S, Se, Te}$) ve ACr_2X_4 ($A = \text{Zn, Cd, Hg}$ ve $X = \text{S, Se, O}$) yapısına sahip seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler üzerine yoğunlaşmıştır. Çünkü bu malzemeler bilinen yarıiletken özelliklerinin yanında güçlü manyeto-optik etkiler ortaya koymaktadırlar (Reddy *et al* 2008, Ma *et al* 2008).

1.1. MnS Yarıiletken İnce Filmi

Mangan (Mn), periyodik cetvelde 3d geçiş metalleri içinde yer alan VIIB grubu elementi olup atom numarası 25, atom ağırlığı 54,938 g/mol ve elektronik düzeni [[Ar] 3d⁵ 4s²] şeklindedir. Mangan dolmamış 3d yörüngesinde nötral halde 5 değerlik elektronuna sahiptir. Parlak gümüş metalik renkli bir katıdır. Mangan çelik ve pil üretiminde, demiryolu makaslarının ve kasalarının yapımında, seramik sanayinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Kükürt (S), periyodik cetvelde VIA grubu elementi olup atom numarası 16, atom ağırlığı 32,065 g/mol ve elektronik düzeni [[Ne] 3s² 3p⁴] şeklindedir. Kükürt doğada yaygın olarak bulunan, limon sarısında olan kimyasal bir ametaldir. Tatsız ve kokusuz olup ısı ve elektriği iletmez. Kimyasal olarak oksijenle birçok benzerlik gösterir. Oksijenin yanı sıra çok sayıda başka elementlerle de doğrudan birleşebilir (Ramazan Tezcan ve Habibe Tezcan 2007).

Mangan (II) sülfür (MnS), VIIB-VIA grubu bir yarıiletken bileşiktir. MnS yarıiletken ince filmi p-tipi yarıiletken olup oda sıcaklığında yaklaşık 3,1 eV yasak enerji aralığına sahiptir. MnS ince filmleri güneş pilleri, sensörler, fotoiletkenler, güneş ışığı seçici kaplamalar, optik hafıza elemanları gibi kısa dalgaboylu optoelektronik uygulamalarda kullanılan seyreltilmiş manyetik yarıiletken malzemelerdir (Pathan *et al* 2007; Shi *et al* 2011; Yu *et al* 2013).

MnS ince filmi üç farklı kristal yapıya sahiptir: Yeşil renge sahip α -MnS kaya tuzu yapısı, turuncu/pembe renge sahip β -MnS çinko sülfür yapısı ve γ -MnS hegzagonal (wurtzite) yapısıdır. α -MnS fazı kararlı yapıya sahipken, β -MnS ve γ -MnS fazları yarı kararlı yapıya sahiptirler. β -MnS ve γ -MnS yarı kararlı yapıları, α -MnS kararlı yapısı ile karşılaştırıldığında oldukça farklı kimyasal özelliklerin yanında elektriksel, optik ve manyetik özellikler göstermesi beklenir. Yarı kararlı β -MnS ve γ -MnS fazları düşük sıcaklık aralığında oluşurken, bu yarı kararlı yapıların yüksek basınçta veya 100-400 °C sıcaklık aralığında geri dönüşü olmaksızın kararlı α -MnS dönüştüğü bulunmuştur (Fan *et al* 2003; Ma *et al* 2008; Shi *et al* 2011; Ulutas *et al* 2013; Yu *et al* 2013).

MnS filmlerini hazırlamak için günümüzde pek çok teknik kullanılmaktadır. Bunlar Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR), Chemical Vapor Deposition (CVD), Chemical Bath Deposition (CBD), Hydrothermal Method, Solvothermal Synthesis, Radio-Frequency Sputtering, Molecular Beam Epitaxy (MBE) v.s gibi tekniklerdir (Shi *et al* 2011; Ulutas *et al* 2013; Yu *et al* 2013).

Lokhande *et al.*(1998), MnS ince filmler CBD tekniği ile sülfür kaynağı olarak tiyoasetamit kullanılarak cam, florin katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam ve camsı karbon taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Filmlerin büyümesi ve kalitesi üzerinde çözelti konsantrasyonu, çözelti kompozisyonu, büyütme zamanı, çözelti sıcaklığı gibi hazırlık parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. XRD ölçümleri ile cam üzerine büyüyen MnS filmlerinin zayıf kristal özellik gösterdiği, FTO kaplı cam üzerine büyüyen MnS filmlerin kübik (β) ve hegzagonal (γ) karışık fazlı mikrokristal özellik gösterdiği belirlenmiştir. EDAX (enerji dağılımlı X-ışını) ve RBS (Rutherford geri

saçılma) analizlerinde oksijenin varlığı filmlerin $Mn_x(OH,S)_y$ yapısında büyüdüğünü göstermiştir. Optik soğurma ölçümleri yardımıyla film bant aralığının 3,02 eV olduğu bulunmuştur. TRMC (time resolved microwave conductivity) analizleri büyütülmüş MnS filminin iyi fotoiletken olmadığını göstermiştir.

Fan *et al.*(2003), saf γ -MnS ince filmler CBD tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. MnS ince filmlerin büyütülmesinde mangan kaynağı olarak mangan (II) asetat, sülfür kaynağı olarak tiyoasetamit çözeltileri kullanılmıştır. Büyütme sıcaklığı ve taban malzemeleri HF ile ön işleme maruz bırakma kristal filmlerin oluşumunda etkili parametreler olmuştur. Büyütülen amorf ve γ -MnS filmlerin yasak enerji aralığı değerleri sırasıyla 3,23 eV ve 3,16 eV olarak bulunmuştur.

Kale *et al.* (2004), ZnSe ince filmler SILAR tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Filmlerin büyütülmesinde çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2$) ve sodyum selenosülfid (Na_2SeSO_3) çözeltileri kullanılmıştır. ZnSe ince filmleri için konsantrasyon, pH, daldırma ve çalkalama süreleri, tur sayısı gibi büyütme parametrelerinin optimal değerleri belirlenmiştir. XRD ve SEM analizleri, filmlerin nanokristal yapıya sahip olduklarını ve tavlama işlemi ile film kristalliğinin ve yüzey özelliklerinin iyileştiği gözlenmiştir. EDAX analizi, Zn:Se atomlarının ortalama atomik yüzde oranlarını 52:48 olarak belirlemiştir. ZnSe ince filminin yasak enerji aralığını 2,8 eV ve elektriksel özdirenç değerini $10^7 \Omega\text{-cm}$ olarak bulunmuştur.

Gümüş *et al.*(2005), γ -MnS ince filmler CBD tekniği ile cam taban malzemeler üzerine 27 °C'de büyütülmüştür. XRD ile MnS ince filmlerin hekzagonal (γ -MnS) yapıda kristalleştiği ve SEM görüntüleri ile filmlerin nanokristal tanelerden oluştuğu belirlenmiştir. EDAX ile Mn ve S elementlerinin ortalama atomik yüzde oranı Mn:S=1:0,82 olarak bulunmuş ve MnS ince filmlerinin yaklaşık stokiyometrik olduğu görülmüştür. Optik soğurma ölçümleri ile filmlerin 3,88 eV yasak enerji aralığına sahip direk bant geçişli olduğu belirlenmiştir.

Pathan *et al.* (2007), MnS ince filmler SILAR tekniği ile cam ve ITO (indium tin oxide) taban malzemeler üzerine oda sıcaklığında büyütülmüştür. MnS ince filmleri için, mangan kaynağı olarak mangan asetat tetrahidrat ($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) ve sülfür kaynağı olarak sodyum sülfür ($Na_2S \cdot H_2O$) kullanılmıştır. Filmlerin yapısal, morfolojiksel ve optik özellikleri XRD, SEM, EDAX ve optik soğurma ölçüm teknikleri kullanılarak incelenmiştir. XRD ölçümleri ile cam taban malzeme üzerine büyüyen filmin amorf yapıda olduğu bulunmuştur. SEM analizleri, filmin taban malzeme üzerine iyi kaplandığını fakat yüzeyin pürüzlü olduğunu göstermiştir. EDAX ölçümü ile Mn ve S elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. Optik soğurma ölçümleri sonucunda filmlerin direk bant aralığına sahip olduğu ve yasak enerji aralığının film kalınlığının artması ile 2,72 eV' tan 3,00 eV arttığı bulunmuştur.

Ma *et al.*(2008), α -MnS tek kristal nano-kemerler (nanobelts) Solvothermal tekniği ile ilk kez sentezlenmiştir. Manyetik özelliklerin incelenmesi, sentezlenen α -MnS nano kemerlerin anti-ferromanyetik geçiş sıcaklığı ($T_N=35$ K) bulk durumdan önemli derecede düşük (152 K), nanoparçacık durumundan (18 K) daha yüksek olduğunu göstermiştir. Elektriksel geçiş ile ilgili çalışmalar, nano-kemerlerin $3,2 \times 10^5$ S/m gibi yüksek iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Reddy *et al.*(2008), $Cd_{1-x}Mn_xS$ ($0 \leq x \leq 0,5$) ince filmler termal buharlaştırma tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. 300 K'de büyütülen $Cd_{1-x}Mn_xS$ filmler 573 K'de 2×10^{-6} mbar vakum altında 1 saat süre ile tavlannmıştır. Tavlannmamış ve tavlannmış filmleri EDAX, XRD, SEM ve AFM ölçüm teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Filmlerin rengi MnS konsantrasyonunun artması ile koyu sarıdan açık sarıya değişmiştir. Tavlama işlemi, filmlerin rengini görünür derecede değiştirmemiştir. EDAX ölçümleri, tavlannmış filmlerde sülfür konsantrasyonunda bir azalma belirlemiştir. Bu azalma, düşük sıcaklıklarda Cd ve Mn'nın yapışma katsayısı S'ün yapışma katsayısından daha büyük olması ile açıklanmıştır. Tavlama işlemi, filmlerde sülfür boşluklarının artmasına sebep olmuştur. XRD ve SEM ölçümleri, bütün filmlerin hegzagonal yapıda kristalleştiğini ve pürüzsüz yüzeye sahip olduklarını göstermiştir. AFM analizleri, filmlerin nanokristal yapıda olduğunu ve tane boyutunun 36 nm ile

82 nm arasında değiştiğini belirlemiştir. Filmlerin elektriksel özdirenç değerleri $x=0,3$ değerine kadar azalmış sonra artmıştır. Aktivasyon enerjisi ve taşıyıcı konsantrasyonları $x=0,3$ değerine kadar arttığı yüksek x değerlerinde azaldığı belirlenmiştir.

Kundakci *et al.* (2008), CdS, Cd_{0,5}In_{0,5}S ve In₂S₃ ince filmleri SILAR tekniği ile cam taban malzemeler üzerine oda sıcaklığında bytlmştir. Bu filmler, XRD, SEM, optik soğurma ve iki nokta prob metodu kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD lmleri filmlerin polikristal yapıda olduğunu ve CdS, Cd_{0,5}In_{0,5}S ve In₂S₃ filmlerinin tane büyüklüğünü sırasıyla 69,16 nm, 34,70 nm ve 23,31 nm olarak göstermiştir. Filmlerin optik ve elektriksel özellikleri sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Optik soğurma lmleri 10-320 K sıcaklık aralığında 10 K adımlarla yapılmıştır. 10 K de CdS, Cd_{0,5}In_{0,5}S ve In₂S₃ filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri sırasıyla 2,38 eV, 2,52 eV ve 2,63 eV olarak hesaplanmıştır. Filmlerin elektriksel özdirenç lmleri 300-450 K sıcaklık aralığında yapılmış ve 300 K'de CdS, Cd_{0,5}In_{0,5}S ve In₂S₃ filmlerinin özdirenç değerleri sırasıyla $2 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$, $3,5 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ ve $1,5 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ olarak bulunmuştur.

Shi *et al.* (2011), saf yarı kararlı β -MnS ince filmler CBD tekniği ile cam taban malzemeler üzerine bytlmştir. Bytlen β -MnS ince filmler 200 °C'de 1 saat süre ile 1M Na₂S zltisi içerisinde hidrotermal olarak tavlannmıştır. Filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerinde hidrotermal tavlama ve büyütme parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, kristal β -MnS ince filmleri herhangi bir organic katalizör kullanılmaksızın Mn ve S iyonlarının düşük konsantrasyonunda hazırlandığını göstermiştir. Bytlen β -MnS ince filmleri hidrotermal tavlama ile γ -MnS fazına dönüştüğü ve film kristalliğinin iyileştiği gözlenmiştir. TEM lmleri, büyütülen filmlerin morfolojilerinin düzensiz tabaka yapısına sahip olduğunu belirtmiştir. Tavlama ile tabaka yapısının genişliğinin arttığı ve film yüzeyinin iyileştiği tespit edilmiştir. Tavlannmamış ve tavlannan filmlerin yasak enerji aralığı sırasıyla 3,18 eV (β -MnS) ve 3,15 eV (γ -MnS) olarak hesaplanmıştır.

Yıldırım (2012) tarafından $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75, 1,0$) ince filmler SILAR tekniği ile cam taban malzemeler üzerine oda sıcaklığında büyütülmüştür. $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerinde bakır (Cu) konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. XRD ve SEM analizleri filmlerin polikristal yapıda olduğu, taban malzeme yüzeyine iyi kaplandığı ve bakır konsantrasyonunun (x) artması ile film kristalliğinin ve yüzey özelliklerinin iyileştiği gözlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralığı değerleri bakır konsantrasyonuna (x) bağlı olarak 2,07 eV'tan 3,67 eV'ta değiştiği gözlenmiştir. Kırılma indisi (n), statik dielektirik (ϵ_0) ve yüksek frekans dielektirik (ϵ_∞) sabiti değerleri yasak enerji aralığı değerleri kullanılarak bakır yoğunluğuna bağlı olarak hesaplanmıştır.

Yıldırım *et al.* (2012), SnO_2 ince filmler SILAR tekniği ile cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde film kalınlığının etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, filmler 400 °C'de 30 dakika oksijen atmosferinde tavlansarak tavlamanın etkisi incelenmiştir. XRD ve SEM analizleri filmlerin polikristal yapıda olduğu, taban malzeme yüzeyine iyi kaplandığı ve film kalınlığının artması ile film kristalliğinin ve yüzey özelliklerinin iyileştiği gözlenmiştir. Film kalınlığının 215 nm'den 490 nm'ye artması ile filmlerin yasak enerji aralığı değerleri 3,90 eV'tan 3,54 eV'ta azaldığı, elektriksel iletkenlik değerleri 0,015 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹'den 0,815 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹'e arttığı görülmüştür. Kırılma indisi (n), statik dielektrik (ϵ_0) ve yüksek frekans (ϵ_∞) dielektrik sabiti değerleri film kalınlığına bağlı olarak hesaplanmıştır.

Akaltun *et al.* (2012), $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ ($x=0; 0,20; 0,40; 0,6; 0,8; 1,0$) ince filmler SILAR tekniği ile cam taban malzemeler üzerine oda sıcaklığında büyütülmüştür. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ ince filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde çinko (Zn) konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. XRD ve SEM analizleri filmlerin polikristal yapıda olduğu, taban malzeme yüzeyine iyi kaplandığı ve çinko konsantrasyonunun (x) azalması ile film kristalliğinin ve yüzey özelliklerinin iyileştiği gözlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralığı değerleri çinko konsantrasyonuna (x) bağlı olarak 1,99 eV'tan 2,82 eV'ta değiştiği gözlenmiştir. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ filmleri için Bowing parametresi 0,08 olarak

hesaplanmıştır. Kırılma indisi (n), elektron etkin kütle (m_e^*/m_0), statik dielektirik (ϵ_0) ve yüksek frekans dielektirik (ϵ_∞) sabiti değerleri yasak enerji aralığı değerleri kullanılarak çinko yoğunluğuna bağlı olarak hesaplanmıştır.

Yu *et al.* (2013), γ -MnS ince filmler mikrodalga hidrotermal tekniği ile düşük sıcaklıkta mangan klorür ve tiyoasetamid kullanılarak indiyum katkılı kalay oksit (ITO) kaplı cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Filmlerin faz konsantrasyonları, morfolojileri ve optik özellikleri üzerinde başlangıç çözeltisindeki S/Mn molar oranının etkisi araştırılmıştır. XRD ölçümleri ile γ -MnS filmlerin hekzagonal yapıda kristalleştiği ve 2,0-4,0 S/Mn molar oranlarında iyi kristal özellik gösterdiği belirlenmiştir. Filmler (100) tercihli yönelim sergilemiştir. S/Mn molar oranı 2,0'dan 4,0'a artması ile film yoğunluğu ve homojenliği iyileşirken tercihli büyüme zayıflamıştır. Filmlerin yasak enerji aralığı 3,88 eV'tan 3,97 eV'ta artmıştır.

Ulutas *et al.* (2013), γ -MnS ince filmler CBD tekniği ile cam taban malzemeler üzerine farklı çözelti sıcaklıklarında (27 °C, 40 °C ve 70 °C) büyütülmüştür. Filmler hekzagonal yapıda kristalleştiği ve (002) düzleminde büyüdüğü belirlenmiştir. En iyi kristal özellik 70 °C'de elde edilmiştir. Çözelti sıcaklığı, filmlerin yüzey morfolojilerini belirlemede önemli rol oynamıştır. Filmlerin yasak enerji aralığı değerleri, değişen çözelti sıcaklığına bağlı olarak 3,40 eV-3,80 eV arasında değişmiştir. Hall ölçümleri yardımıyla, filmlerin elektriksel iletkenlik ve mobilite değerleri çözelti sıcaklığına bağlı olarak sırasıyla $(4,3-9,9) \times 10^{-6} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ ve $80-350 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ hesaplanmıştır. γ -MnS filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde çözelti sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Fotovoltaik ince film güneş pilleri ve optoelektronik aygıt üretmek için kullanılabilen, yüksek optik geçirgenliğe ve iyi elektriksel iletkenliğe sahip olan CBD tekniği ile elde edilen bu filmler için uygun büyütme sıcaklığı 70 °C olduğu tespit edilmiştir.

Bu tez çalışması, SILAR Tekniği ile oda sıcaklığında cam taban malzemeler üzerine MnS ince filmlerin büyütülmesi ve yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerinin film kalınlığına bağlı karakterizasyonunu içermektedir. Birinci bölümde,

manyetik yarıiletkenlerin ince filmlerin önemi, bu manyetik yarıiletken bileşiklerden olan MnS ince filmlerin genel özellikleri ve bu ince filmler ile ilgili literatür taramasından oluşan bir giriş bulunmaktadır. İkinci bölümde, çalışmamızla ilgili temel kuramsal bilgiler, üçüncü bölümde yapılan çalışmada kullanılan materyal ve yöntem hakkında detaylı bilgi, dördüncü bölümde alınan ölçüm sonuçlarının verildiği araştırma bulguları, beşinci bölümde ise alınan ölçümlerin değerlendirildiği tartışma ve sonuç bölümü yer almaktadır. Son bölümde ise yararlanılan kaynaklar verilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1.Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgi

Yarıiletken malzemelerin üretimi, tarihin en önemli buluşlarından biri olmuştur. 18. yüzyılın ilk çeyreğinde iletkenlerin ve yalıtkanların sınıflandırması yapılmaktaydı. Michael Faraday bundan bir yüzyıl sonra yeni bir malzeme sınıfı tanımlayarak, bu sınıfa “Yarı-iletken Malzeme” adını vermiştir. Yarıiletken malzemelerin gelişimi günlük hayatımızda önem taşıyan birçok cihazdan bugün yararlanmamızı sağlamaktadır. Yarı-iletken kristaller kullanılarak diyotlar, transistörler ve entegre devreler üretilmektedir. Yarıiletken sistemlerin, tüplü devrelerle kıyaslandığında birçok avantajı vardı. Bunlar; daha küçük ve hafif olmaları, ısıtıcı gereksiniminin veya ısıtıcılardan kaynaklanan kayıpların olmaması, daha sert yapıda ve daha verimli olmaları ve ısınma süresine gerek duymamaları şeklinde sıralanabilir.

Katılar elektriksel ve optik özelliklerine göre iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler olmak üzere üç grupta toplanırlar. Bu grupların enerji-bant yapıları arasında temel farklılıklar vardır. Valans bandı tamamen dolu ve iletim bandı tamamen boş ise böyle katılara “yalıtkanlar” adı verilir. Yalıtkanlarda yasak enerji aralığı geniştir ve oda sıcaklığında elektronların valans bandından iletim bandına geçmeleri oldukça zordur. Bu nedenle yalıtkan malzemeler elektriği iletmezler. Valans ve iletim bantları üst üste binen yani yasak enerji aralığı olmayan katılara “iletkenler” denir. İletken malzemeler elektriği iyi iletirler. Yarıiletkenlerin ise yasak enerji aralığı öyle bir değere sahiptir ki, ısıtılma ile erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda bile elektriksel iletkenlik gösterirler. Bu nedenle yarıiletkenlerde oda sıcaklığında elektronlar valans bandından iletim bandına geçebilirler ve iletim sağlayabilirler.

İletkenlerde sıcaklık ve kirlilik yoğunluğu arttıkça elektriksel özdirenç yarıiletkenlerin aksine artmaktadır. Bununla birlikte, iletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenliğin azalmasına karşın yarıiletkenlerde sıcaklık ile elektriksel iletkenlik artmaktadır. Bu

durum iletkenler ile yarıiletkenler arasındaki en önemli farktır. Yalıtkan malzemeler ise elektriksel öz dirençlerinin oldukça büyük olması nedeniyle elektriği iletmezler. Yarıiletkenlerin karakteristik özelliklerinden birisi de sıcaklık mutlak sıfıra ($T=0\text{ K}$ 'e) yaklaşırken direncinin oldukça yüksek bir değere ulaşarak yarıiletkenin yalıtkan özellik göstermesidir. Mutlak sıfırda yarıiletkenler mükemmel yalıtkanlardır.

Teknolojide oldukça önemli bir yere sahip olan yarıiletken malzemelerin ince ayrıntılar dışında fiziksel özellikleri birbirlerine benzer. Yarıiletkenlerin en önemli iki özelliği serbest elektronların bulunduğu iletim (conduction) bandı ile bağlı elektronların (valans elektronlarının) bulunduğu valans (valance) bandı arasında bir enerji aralığının bulunması ve bu malzemelere yapılacak çok düşük orandaki uygun katkılamının yarıiletkenlerin fiziksel özelliklerine büyük ölçüde etkisi olmasıdır.

2.2. Katkılı Yarıiletkenler

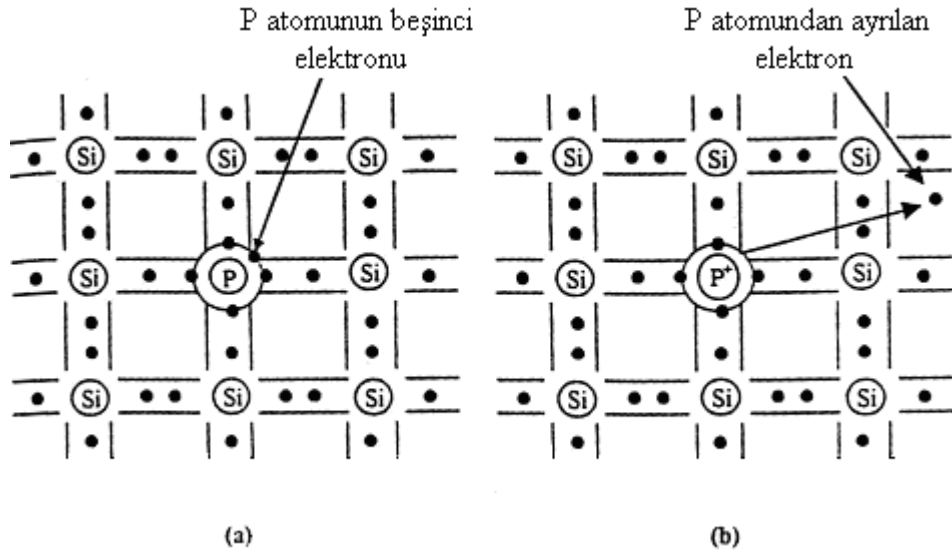
Katkılı yarıiletkenler sadece tek bir taşıyıcı tipinin (ya elektronlar ya da holler) elektriksel iletimi sağladığı yarıiletkenlerdir. Katkılama yapılan yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerinde önemli ölçüde değişim gözlenir. Katkılama işlemi, uygun katkı atomlarının yarıiletken içerisine çeşitli teknikler ile katılmasıyla yapılır. Katkılama işlemi sayesinde istenilen özelliklere sahip bir yarıiletken elde edilir.

Bir yarıiletken malzeme katkılanan safsızlık (impurity) atomları istenilen özelliğe göre ya elektron verici (donör) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak işlev görürler. Katkılama işlemi ile yarıiletkenler n-tipi veya p-tipi özellik gösterirler (Kittel 1986).

2.2.1. n-tipi yarıiletkenler

n-tipi yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğe katkıda bulunan çoğunluk taşıyıcılar elektronlardır. Başka bir deyişle, serbest elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan daha büyüktür. Yarıiletken, donör (elektron verici) atomları ile katkılanmıştır.

Şekil 2.1’ de gösterilen silisyum kristal örgüsü için iki boyutlu kovalent bağ modelini ele alalım. Eğer bir VA gurubu elementlerinden bir katkı atomu, örneğin fosfor (P), IVA gurubunda bulunan bir silisyum atomu ile yer değiştirir ise, silisyum örgüsünde tetrahedral kovalent bağ için gerekli olan dört elektronun dışında bir elektron daha bulunacaktır. Bu ekstra elektron pozitif olarak yüklenmiş fosfor çekirdeğine zayıf bir şekilde bağlıdır. Bu elektronun bağlanma enerjisi, bir iletim elektronunun saf silisyumun 1,12 eV’ luk enerji aralığına geçmesi için gerekli olan enerjinin yaklaşık olarak %5’dir. Yani bu elektron fosfor atomundan kolaylıkla ayrılabilir. Elektrik alan uygulanması durumunda ise, bu ekstra elektron iletim için gerekli olan serbest bir elektron haline gelir. Fosfor atomu pozitif bir yük kazanarak iyonlaşır.



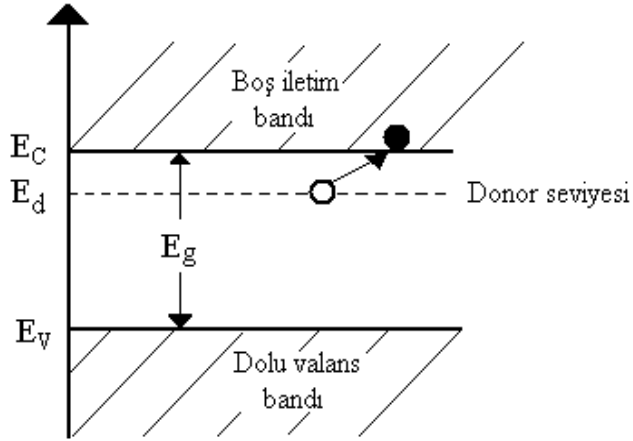
Şekil 2.1. (a) P atomu katkılanan n-tipi Si kristali ve (b) iletim elektronunun oluşumu (Smith 1990)

P, As ve Sb gibi VA grubu katkı atomları silisyuma ya da germanyuma katkıldıklarında elektriksel iletim için kolayca iyonlaşmış elektronlar sağlarlar. Bu nedenle VA grubu katkı atomları donör katkı atomları olarak adlandırılır.

Şekil 2.2' de P atomu katkılanan n-tipi Si kristalinin enerji bant diyagramı görülmektedir. Katkı atomunun ekstra elektronu boş iletim bandının çok az aşağısında yasak enerji aralığında bir enerji seviyesinde bulunur. Böyle bir enerji seviyesi, bir donar katkı atomu sağladığı için donör seviyesi olarak adlandırılır. Bu durumda küçük enerji değerlerinde donör atomları kolayca iyonlaşarak iletim bandına geçebilirler ve elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Katkı atomlarının neden olduğu elektriksel iletim katkılı iletkenlik adını alır. Donör enerji seviyesi E_d ,

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) E_H \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilir. Bu denklemde, ϵ_r yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti, m_e ve m_e^* sırasıyla elektronun kütlesi ve elektronun etkin kütlesi ve E_H ise 13,6 eV olmak üzere hidrojen atomu için iyonlaşma enerjisidir.



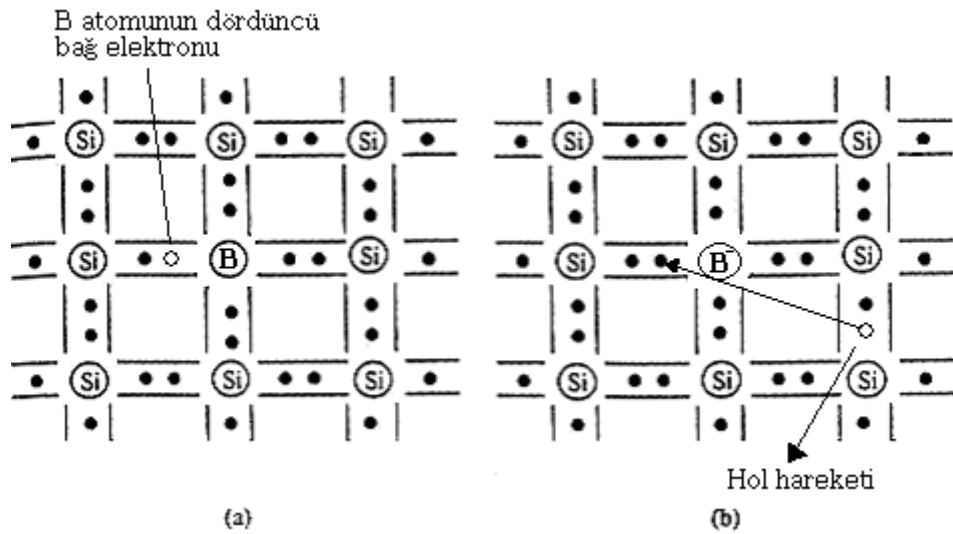
Şekil 2.2. n-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı (Smith 1990)

n-tipi yarıiletkenlerde donör atomunun iyonlaşması sonucu donör enerji seviyesinden iletim bandına geçen elektronlara karşılık valans bandında holler oluşmaz. Bu nedenle bu tip yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu donör yoğunluğuna bağlıdır ve çoğunluk taşıyıcıları (n_n) elektronlar ve azınlık taşıyıcıları (p_n) ise hollerdir. Diğer bir deyişle, elektronların elektriksel iletkenliğe katkısı hollerden daha fazladır.

2.2.2. p-tipi yarıiletkenler

Periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan Si veya Ge kristaline bu kez de In, Ga, Al, B gibi III. grup elementlerinden herhangi birisi katkılanır ise katkılama yapılan yarıiletken p-tipi özellik gösterir. p-tipi yarıiletkenlerde ise n-tipi yarıiletkenlerin aksine çoğunluk yük taşıyıcılar hollerdir. Hol yoğunluğu elektron yoğunluğundan daha büyüktür. Bu nedenle bu tip yarıiletkenlerde katkı atomları akseptörler yani, elektron alıcı atomlardır.

Şekil 2.3' te gösterilen Si örgüsü içerisine periyodik tablonun III. Grup elementlerinden B'un katkılanmasını ele alalım. Bu durumda bağ orbitallerinden birisinin bir elektronu eksik olacaktır ve bu bağı başka bir Si-Si bağından bir elektron ile doldurabilir. Böylece kovalent bağ yapısında ekstra bir hol oluşur ve B atomu iyonize olur. Bor atomuna bir elektron transferi için gerekli olan enerji 0,045 eV'tur. Bu enerji, Si kristalinde valans bandından iletim bandına bir elektronun geçmesi için gerekli olan 1,12 eV' luk enerjiden oldukça küçüktür. Elektrik alan varlığında B atomunun iyonlaşması ile oluşturulan hol pozitif yük taşıyıcısı olarak davranır ve Si örgüsü içerisinde hareket edebilir.



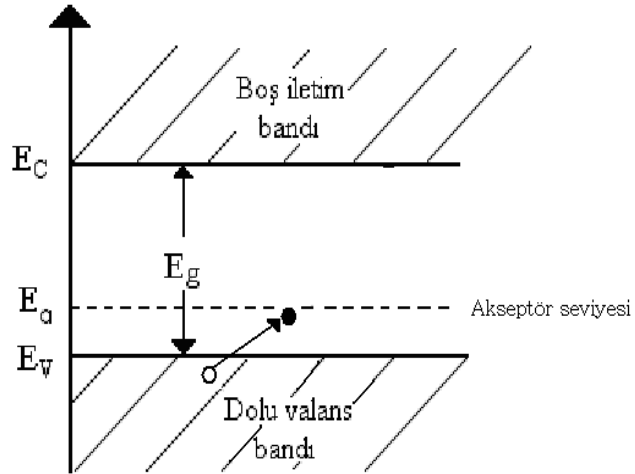
Şekil 2.3. (a) B atomu katkılanan p-tipi Si kristali ve (b) hol hareketi (Smith 1990)

Bu durumda akseptör (elektron alıcı) B atomu ile katkılanan Si kristali p-tipi yarıiletken özellik gösterir. Akseptör atomlarının yarıiletken içerisinde buldukları enerji seviyesi akseptör enerji seviyesi olarak adlandırılır.

Şekil 2.4' ten görüldüğü gibi akseptör enerji seviyesi E_a , yasak enerji aralığı içinde valans bandın üst sınırına daha yakın olarak yer alır. Akseptör enerji seviyesi E_a ,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h}\right) E_H \quad (2.2)$$

bağıntısı ile verilir. Burada, m_h hol kütlesi ve m_h^* ise hol etkin kütlesidir.



Şekil 2.4. p-tipi bir yarıiletkenin enerji-bant diyagramı (Smith 1990)

p-tipi yarıiletkenlerde, çoğunluk taşıyıcıları (p_p) hollerin yoğunluğu akseptör yoğunluğuna bağlıdır ve elektriksel iletkenliğe hollerin katkısı azınlık taşıyıcıları (n_p) olan elektronlardan daha fazladır.

2.3.Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığını değiştiren faktörlerden bazıları şunlardır:

1. Sıcaklık
2. Kusur konsantrasyonu
3. Manyetik alan
4. Elektrik alan
5. Basınç

olarak sıralanabilir. Bu faktörlerden sadece sıcaklığın yasak enerji aralığı üzerine olan etkisi incelenecektir.

2.3.1. Sıcaklığın Yarıiletkenin Yasak Enerji Aralığına Etkisi

Sıcaklık arttıkça kristal örgünün titreşimi artar ve kristal örgüsü genişler. Çoğu yarıiletkenlerde sıcaklıkla yasak enerji aralığı küçülür. Bu ise temel soğurmanın uzun dalga boylu bölgeye kaymasına sebep olur. Sıcaklık arttıkça elektron-fonon etkileşmesi artar. Bu dikkate alınırsa yasak enerji bandının termal değişim değeri aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p + \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_{e-f} \quad (2.3)$$

Denklem 2.3'ün sabit basınçlı birinci terimde, kristalin örgüsü değiştiğinden kristalde bozulma meydana gelir ve kristalin yasak enerji aralığı değişebilir. Bu değişim,

$$\frac{dE_g}{dT} = 2b(\pm C_n \pm C_p) \quad (2.4)$$

ile ifade edilir. Burada C_n , elektronların, C_p ise boşlukların kristalde bozulma sabitleridir. Kristalde basınç iki şekilde meydana gelmektedir.

1. Dışarıdan uygulanan basınç
2. Kristal örgüsünün içinde oluşan basınç

Denklem 2.3'ün ikinci terimi ise, elektron–fonon etkileşmesi sonucu enerjinin sıcaklık değişimidir ve,

$$\left(\frac{dE_g}{dT}\right)_{e-f} = \frac{4k_B}{9\hbar^2 m^* j^2} \left[6\rho^{-4} V^2\right]^{1/3} \left(m_n C_n^2 + m_p C_p^2\right) \quad (2.5)$$

$$C_{n,p}^2 = 7.2 \times 10^{-5} \frac{C}{\mu_{n,p}} \left(\frac{m^*}{m_{n,p}}\right)^{5/2} T^{-3/2} \quad (2.6)$$

ile verilmektedir. Burada k_B Boltzman sabiti, V ise hacimdir. Diğer sabitler ise; $\mu_{n,p}$ elektron ve boşluğun mobilitesi, $C = \rho \vartheta^2$, $\rho = mg/V$ kristalin özağırlığı, m^* etkin kütle, ϑ sesin kristalde yayılma hızıdır.

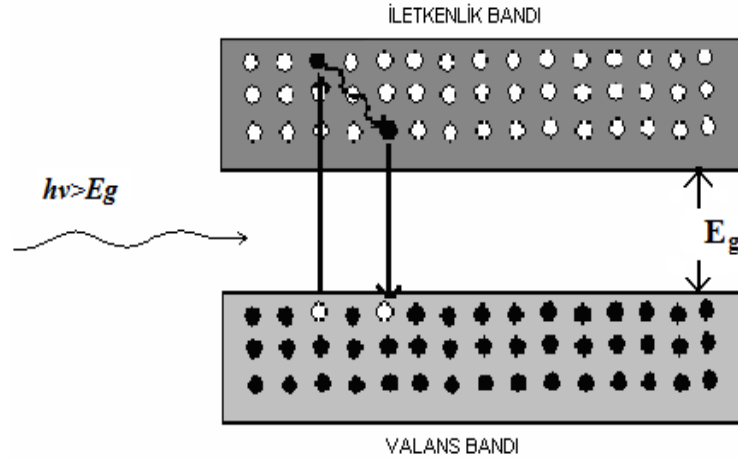
Denklem 2.4 bandların yapısına bağlı olarak negatif veya pozitif değerler alabilir. 2.5 ise bütün kristaller için sürekli olarak negatiftir ve kristalin kendi yapısının bir sonucudur. (Kittel 1986)

2.4. Bir Yarıiletkende Fotonun Soğurulması

Foton-yarıiletken etkileşmesinde pek çok durum mümkündür. Örneğin fotonlar yarıiletken örgüsüyle etkileşip bunun sayesinde ısıya dönüşebilirler veya fotonlar akseptör veya donör kirlilik atomlarıyla ya da yarıiletken içindeki başka kusurlarla

etkileşebilirler. Bununla birlikte temel foton etkileşmesi valans bandındaki elektron ile olmaktadır.

Bir yarıiletken üzerine ışık düşürüldüğü zaman gelen ışığın enerjisine ve yarıiletkenin yasak enerjisine bağlı olarak foton soğurulabilir veya soğurulmadan geçebilir. Tabii ki bu olayda ışığın bir kısmının da yarıiletkenin yüzeyinden saçılması her zaman vardır. Eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçükse ($E=h\nu < E_g$) bu durumda foton soğurulmaz ve yarıiletken üzerine gelen bu foton için geçirgendir. Eğer gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından büyükse ($E=h\nu > E_g$), bu durumda foton bir valans elektronu ile etkileşir ve gelen fotonun enerjisini alarak iletkenlik bandına geçer. Valans bandı çok sayıda elektron, iletkenlik bandı da çok sayıda boş enerji seviyesi içerdiğinden dolayı $h\nu > E_g$ olduğu zaman bu etkileşme oldukça yüksektir. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi, bu etkileşme sonunda iletkenlik bandında bir elektron valans bandında bir boşluk, yani bir elektron-boşluk çifti meydana gelir. Bu şekilde fazladan taşıyıcıların oluşumu sağlanmış olur (Kittel 1986).



Şekil 2.5. Yarıiletken tarafından bir fotonun optik soğurulması

2.5. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri

Yarıiletkenlerde band geçişleri, valans bandından iletkenlik bandına elektron geçiş durumlarına göre direk ve indirek olmak üzere iki gruba ayrılır. Yasak enerji aralığı ve band geçiş tiplerinin belirlenmesinde en kesin sonucu optik yöntemler verir.

2.5.1. Direk bant geçişleri

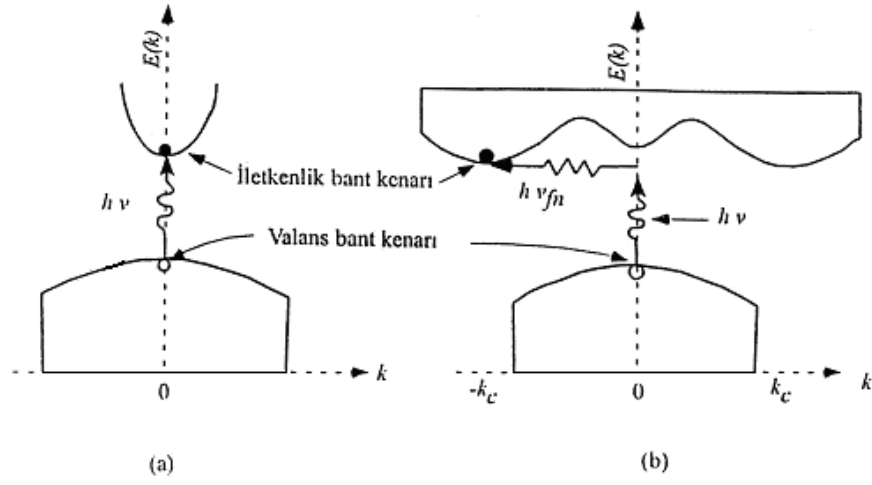
Direk bant yapılı yarıiletkenlerde, iletkenlik band kenarının en alt noktası ile valans bandının üst kenarı enerji-momentum uzayında $k=0$ değerinde bulunmaktadır. Direk bant yapısı şematik olarak Şekil 2.6.a'da verilmiştir. Direk bant yapılı yarıiletkenlerde bir valans elektronu, enerjisi en az yasak enerji aralığının değerine eşit veya daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurması ile iletkenlik bandına geçer. Bu geçişte elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve $k=0$ 'da momentum korunur. Bu,

$$\hbar k_e + \hbar k_h = 0 \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\hbar k_e$ ve $\hbar k_h$ elektronların ve hollerin kristal içerisindeki sahip oldukları kristal momentumlarıdır. Direk geçişte frekansı ν olan bir fotonun enerjisi,

$$h\nu = E_e - E_h \geq E_c - E_v \quad (2.8)$$

şeklinde verilir. Burada E_e ve E_h sırasıyla elektronların ve hollerin iletkenlik ve valans bandları içerisinde herhangi bir konumdaki enerjileri, E_c ve E_v ise $k=0$ 'da sırasıyla iletkenlik bandının alt ve valans bandının üst enerji seviyeleridir. Direk bant geçişlerde enerji korunmaktadır (Kittel 1986).



Şekil 2.6. Yarıiletkenlerde (a) direk, (b) indirek bant geçişleri

2.5.2. İndirek bant geçişleri

İndirek bant geçişi Si ve Ge yarıiletkenlerinde olduğu gibi, iletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde olmadığı durumda görülür. Şekil 2.6.b' de görüldüğü gibi, bu durumda valans bandından iletim bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fononun soğurulması veya salınması gerekir. Bu durumda momentum korunumu,

$$\hbar k = \hbar k_c \pm \hbar k_q = 0 \quad (2.9)$$

şeklinde verilir (Kittel 1986). Burada k_q fotonun dalga vektörü, k_c ise k uzayında valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. İndirek geçişte fononun enerjisi,

$$h\nu = E_g \pm h\nu_{fn} \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $h\nu_{fn}$ fononun enerjisi olup artı (+) işaretli durumda fonon salınmakta, eksi (-) işaretli durumda ise fonon soğurulmaktadır.

2.6. Yarıiletkenlerde Özdirencin Sıcaklıkla Değişimi

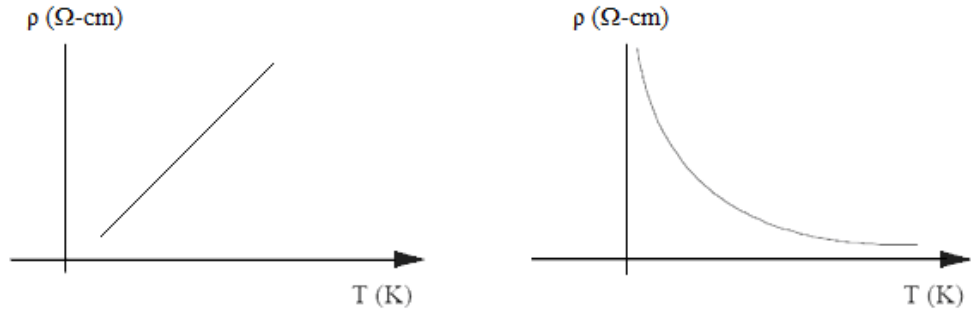
Katı cisimler, elektriksel özdirençlerine göre üç guruba ayrılırlar: Metaller (iletkenler), yalıtkanlar ve yarıiletkenler. Süperiletkenler oda sıcaklığında metal özelliği göstermektedirler ve düşük sıcaklıklarda süperiletkenliğe sahiptirler. Katı cisimlerin özdirençlerine göre sınıflandırılması şu şekildedir:

1. Metaller: $\rho = 10^{-6} - 10^{-4} \Omega\text{-cm}$
2. Yarıiletkenler: $\rho = 10^{-4} - 10^{10} \Omega\text{-cm}$
3. Yalıtkanlar: $\rho \geq 10^{10} \Omega\text{-cm}$

Özdirenç kriterleri açık değildir. Çünkü bir malzemeden diğerine geçildiğinde özdirenç değerleri üst üste gelmektedir. Metaller ve yarıiletkenler arasındaki fark, özdirencin sıcaklıkla değişiminden daha açık bir şekilde görülebilir. Kimyasal olarak temiz metallerde özdirenç sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır.

$$\rho = \rho_0[1 + \alpha\Delta T] \quad (2.11)$$

Burada ρ_0 metalin 0°C 'de ki özdirenci, $\alpha = 1/273$ direncin termal genişleme katsayısı, T mutlak sıcaklıktır. Şekil 2.7 sırasıyla bir metalin (a) ve bir yarıiletkenin (b) özdirencinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi metallerde sıcaklık arttıkça özdirenç artar.



Şekil 2.7. Bir metalin (a) ve bir yarıiletkenin (b) özdirencinin sıcaklıkla değişimi

Temiz (katkısız) yarıiletkenlerin özdirenci, metallerin aksine sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak azalır.

$$\rho = A \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) \quad (2.12)$$

Burada E_g yarıiletkenin yasak enerji aralığı, k Boltzmann sabiti ve A da bir sabittir. Metallerin ve yarıiletkenlerin özdirencinin veya iletkenliğinin (σ) şu şekilde verildiği bilinmektedir;

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu} \quad (2.13)$$

Burada n elektron konsantrasyonu, e elektronun yükü ($e=1,6 \times 10^{-19}$ C) ve μ elektronların mobilitesidir. Metallerde atomlar tam iyonlaşmış durumdadırlar. Bu nedenle elektron konsantrasyonu çok yüksektir ve sıcaklığa bağlı değildir. Metallerde sıcaklık arttıkça elektron konsantrasyonu değişmemekte, fakat mobilite bir miktar küçülmektedir. Sonuçta (2.13) eşitliğine uygun olarak metallerin özdirenci sıcaklıkla artmakta veya iletkenliği azalmaktadır. Katkısız yarıiletkenlerde, metallerin aksine elektron konsantrasyonu sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak artmakta ve elektron mobilitesi az miktarda küçülmektedir. Bu iki mekanizmanın sonucunda yarıiletkenlerin özdirenci sıcaklık arttıkça (2.13) eşitliğine uygun olarak eksponansiyel bir şekilde azalmaktadır (Caferov 1998).

2.7. İnce Filmler

Alt tabaka olarak katı bir malzeme üzerine malzemenin temel özelliklerinin ölçülmesinde hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film şeklinde katı bir malzeme oluşturulur. Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilir. İnce film depolama teknikleri iki ana kategoriye ayrılabilir:

1. Buhar halde katkılama
2. Sıvı/çözelti halde katkılama

Burada üzerinde durulması gereken, filmin önemli bir özelliği ve filmin özelliklerini sınırlayan parametre olan, küçük film kalınlığının ölçülmesinin basit olmadığıdır. Bir alt tabaka üzerine doğrudan dağıtılarak ya da yapıştırılarak oluşturulan filmler kalınlıklarından dolayı kalın filmler olarak adlandırılır ve bunların özellikleri önemli ölçüde ince filmlerden farklıdır.

İnce filmler küçük kalınlıkları, geniş yüzeye karşı hacim oranı ve büyütme tekniklerinin direk sonucu olarak iyi bir fiziksel yapı oluştururlar. İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddenin toz halindeki özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar başlar. Değişik ortam koşullarında; ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerinde oldukça fazla çalışma yapılmaktadır (Chopra 1983).

2.7.1. İnce film büyütme işlemi

Herhangi bir ince film katkılama işlemi üç ana basamak içerir:

1. Uygun atomik, moleküler yada iyonik türlerin üretimi
2. Bunların alt tabakaya geçişini sağlayacak bir ortam
3. Alt tabaka üzerine yoğunlaştırma

İnce filmin oluşumu genel olarak basamak basamak çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla büyütme işlemlerinin ortaya çıkması aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Alt tabaka ile etkileşecek olan maddenin hızı alt tabakada normale düşürülür (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak alt tabaka yüzeyinde soğurulurlar.

2. Soğurulmuş malzemeler başlangıçta alt tabaka ile ısısal dengede değildirler ve alt tabakanın yüzeyine doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girer. Böylece düzenlenim daha büyük kümeleri oluşturur.

3. Kümeler ya da çekirdek olarak isimlendirilen düzenlenim termodinamik olarak kararlı değildir ve katkılama parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet katkılama parametrelerine bağlı olarak böyle bir küme ile yüzeyden ayrılmaya başlamamış soğurulmuş türler çarpışma yapıyorsa, kümenin büyüklüğü artmaya başlar. Belli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra küme termodinamik olarak kararlı olmaya başlar ve çekirdek sınırlarına ulaştığı söylenir. Kararlı, kimyasal olarak soğurulmuş, kritik-büyüküklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamak çekirdek evresi olarak adlandırılır.

4. Kritik çekirdek, çekirdek doyurma yoğunluğuna ulaşmaya kadar hem sayısı hem de büyüklüğü artmaktadır. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü; türlere etki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısısal difüzyon, sıcaklık ve alt yapının kimyasal doğası gibi parametrelere bağlıdır. Bir çekirdek hem alt tabaka yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi alt tabakaya dik olarak direk çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyür. Buna rağmen, genellikle bu evredeki yanal (paralel) büyüme oranı dik olarak büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler adalar olarak adlandırılır.

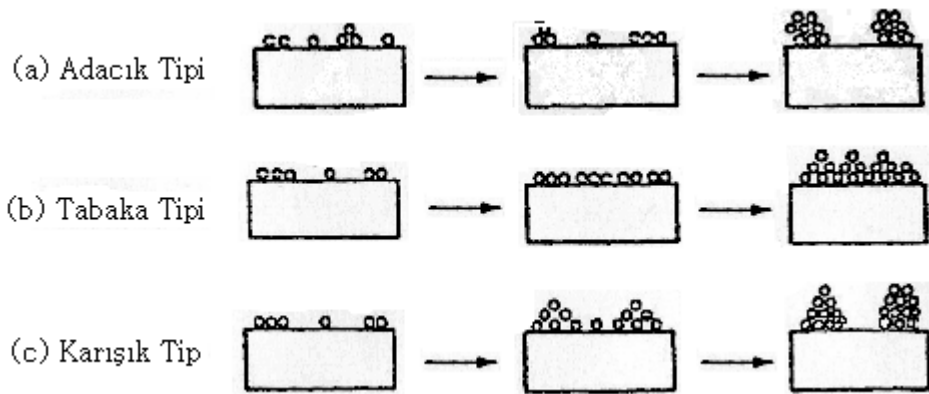
5. Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi “topluluk” olarak adlandırılır ve topluluk soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitesini iyileştirir. Örnek olarak alt tabaka sıcaklığını artırarak bu iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.

6. Daha büyük adalar kaplanmamış alt tabakaların delikleriyle ve kanalların ayrılmasıyla birlikte büyür. Bu evredeki filmlerin yapısı tümüyle sürekli film deliklerinin ve kanalların doldurulması şartıyla sürekli olmayan ada tiplerinden gözenekli ağ tiplerine kadar değişir. Büyütme işlemi çekirdeğin bir istatistiksel üretimine dayandırılarak yüzey difüzyonunun üç boyutta taneciklerin büyütülmesinin kontrol edilmesi, bir ağ yapısının oluşturulması ve sürekli bir film vermesi için bunun en sonunda doldurulması olarak özetlenebilir.

Katkılanmanın ve alt tabaka yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağlı olarak büyüme;

- a. adacık (island) tipi
- b. tabaka (layer) tipi
- c. karışık (Stranski-Krastanov) tip

olarak üç grupta toplanabilir. Bu evreler Şekil 2.8' de gösterilmiştir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme ada oluşumunu meydana getirerek oluşturur.



Şekil 2.8. Temel büyütme işlemleri (a) adacık (island) tipi , (b) tabaka (layer) tipi ve (c) karışık (Stranski –Krastanov) tip (Chopra 1983)

Özel durumların dışında kristolografik düzenlenim ve farklı adaların topografiksel ayrıntıları rastgele dağıtılmıştır. Böylece büyütme esnasında adaların birbirine temas etmesi, geometriksel şekillenimlerin ve kristolografik düzenlenimlerin yanlış eşlenmesinden dolayı tane sınırları, çeşitli nokta ve çizgi bozuklukları oluşur. Eğer taneler rasgele düzenlenirse, bir halka tipi kırınım örneği gösterir ve buna polikristal denir. Ancak, eğer tane genişliği 20\AA 'dan küçükse, bu filmlerin kırınım desenleri halo tipi (ışık halkası) olan çok fazla düzensiz yani amorf (kristal olmayan) yapıya benzer. Eğer farklı adaların düzenlenimleri uygun tek kristalli alt tabaka üzerinde özel katkılama içererek aynı devam ediyorsa, bu filmin bir tek kristali içermeyeceği sonucunu doğurur. Bunun yanında tek kristal filmini oluşturan taneler birbirlerine paralel olarak yerleşirler ve birbirlerine düşük açılı tane sınırlarıyla bağlanırlar. Bu filmlerin kırınım desenleri tek kristalin kırınım deseniyle benzerdir ve epitaxial/tek-kristal film olarak adlandırılır. Alt tabaka-film yapısının uygun olmaması, ince film doğasında olan büyük gerilimlere katkıda bulunur ve bunun sonucunda filmin alt tabaka yüzeyine kadar boşlukların devam etmesi gibi sebeplerden dolayı ince filmler içinde boşluklar oluşabilir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

İnce filmlerin büyütülmesinde fiziksel ve kimyasal teknikler kullanılır. Bu tekniklerin seçiminde fiziksel, kimyasal, teknolojik, teknik ve ekonomik özellikler rol oynar. Elde edilmek istenen filmin malzemesi, taban uyumu, taban büyüklüğü ve şekli, sıcaklığa bağımlılık ve daha sonraki çalışma ortamı da film elde etme tekniğini belirler. İnce film büyütme için kullanılan çeşitli teknikler vardır. Bu teknikleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- 1) Chemical Bath Deposition (CBD)
- 2) Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR)
- 3) Vacuum Evaporation
- 4) Sputtering
- 5) Spray Pyrolysis (SP)
- 6) Chemical Vapor Deposition (CVD)
- 7) Molecular Beam Epitaxy (MBE)
- 8) Electrostatic Spray Assisted Vapor Deposition (ESAVD)
- 9) Daldırma tekniği
- 10) Physical Vapor Deposition (PVD)
- 11) Hot Wall Deposition
- 12) Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)

MnS ince filmini büyütürken pratik olması, fazla zaman kaybına sebep olmaması, maliyetinin düşük olması, büyüme boyunca çözelti konsantrasyonu, sıcaklık ve film kalınlığı gibi parametrelerin kolaylıkla kontrol edilebilmesine imkân veren bir teknik olması sebebiyle SILAR tekniğinin kullanılmasına karar verilmiştir.

3.1. Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction (SILAR) Tekniği

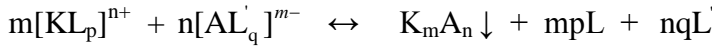
İnce filmlerin oluşumunda en yeni çözelti tekniklerinden birisi, SILAR tekniğidir. SILAR, taban malzeme-çözelti ara yüzeyindeki ardışık reaksiyonları içeren sulu çözelti tekniğidir. İnce filmlerin, her bir türün iyonlarını içeren sulu çözeltiler içerisine taban malzemenin belli bir sıra ile batırılarak, taban malzeme üzerinde çökmesi ile oluşmasını sağlayan basit bir tekniktir. SILAR tekniği ucuz, basit ve geniş bir aralıkta çökeltme yapmak için elverişlidir. Reaksiyon oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda ve çözeltileri kaplayan basınç altında 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 tekniği ile iyi kalitede ince filmler elde etmek için asıl gerekli olan şey, öncüllerin konsantrasyonu, karşıt iyonları, öncül çözeltilerin pH'ı ve adsorpsiyonu, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartlarını düzenlemektir.

İnce film oluşumu için en yeni çözüm metotlarından bir tanesi olan SILAR tekniği, basitliğine rağmen birçok avantaja sahiptir: Bunlar (i) Filmi, herhangi bir elementin herhangi bir oranında katkılanmak için, sadece onu katyonik çözeltinin bazı formlarına katmak yeterlidir ve bu oldukça kolay bir yoldur. (ii) Vakum altında buharlaştırma tekniklerinden farklı olarak SILAR, ne yüksek kalitede hedef veya altlık, ne de herhangi bir aşamada vakum gerektirmemektedir ki bu durum tekniğin endüstriyel uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantaj sağlar. (iii) Çökeltme oranı ve filmin kalınlığı, çökeltme döngüsünü değiştirmek suretiyle geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilir. (iv) Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, daha sağlıklı malzemeler üzerine film büyütülebilir. (v) Yüksek enerjili tekniklerden farklı olarak çökeltilecek materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz ve (vi) altlık malzeme, boyutlar ve yüzey profili ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlama yoktur. Bundan başka diğerlerine göre ucuz, basit ve geniş alanda çökeltme yapmak için kullanışlıdır. Cam beherler içerisinde gerçekleştirilebilir. Başlangıç malzemeleri çoğunlukla kolay elde edilebilir ve ucuz malzemelerdir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı çok çeşitli altlıklar kullanılabilir. Böylece çözeltinin kolaylıkla ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey

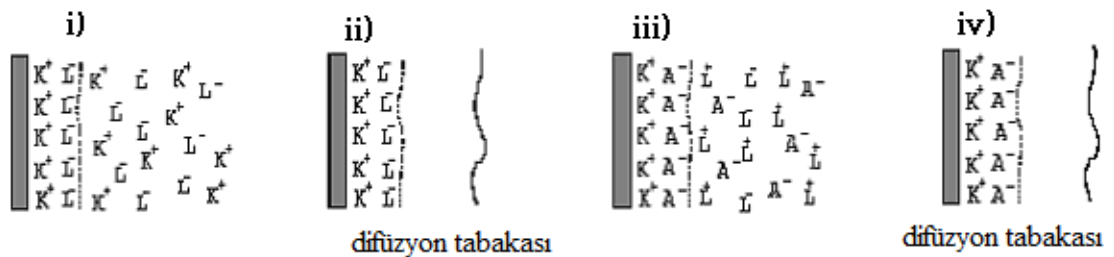
çökeltme için uygun altlık olacaktır. Stokiyometrik çökeltme kolaylıkla elde edilebilir. Temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilir, en iyi yönelim ve tanecik yapısı elde edilebilir (Pathan *et. al.* 2004, Yıldırım 2010).

SILAR tekniği, oldukça yeni bir tekniktir. İlk defa 1985’de Ristov *et al.* tarafından bildirilmiştir. SILAR tekniği I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI, ikili ve I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI üçlü sülfürlü, oksitli ve muhtelif filmleri büyütme için kullanışlı bir tekniktir.

SILAR tekniği ile bir ince film tabakası oluşumu aşamaları şu şekildedir: Örneğin $K_m A_n$ bileşiği için gerekli olan katyonik ve anyonik çözeltileri sırasıyla $[KL_p]^{n+}$ ve $[AL'_q]^{m-}$ şeklinde olsun. $[KL_p]^{n+}$ katyonu ve $[AL'_q]^{m-}$ anyonu reaksiyona girerek $K_m A_n$ bileşiğini oluşturur. Toplam reaksiyon



şeklinde verilir. SILAR tekniği ile büyütme Şekil 3.1’de görüldüğü gibi dört adımdan oluşur. i) adsorption, ii) rinsing 1 (çalkalama 1), iii) reaction (reaksiyon), iv) rinsing 2 (çalkalama 2).



Şekil 3.1. SILAR büyütme tekniğinin şematik gösterimi

Bir SILAR döngüsünün ilk adımı, taban malzemenin başlangıç katyonik çözeltisine $[KL_p]^{n+}$ batırılması ve belli bir süre bekletildikten sonra taban malzeme yüzeyinde bir elektriksel çift tabaka oluşması ile sonuçlanır. Bu tabaka, daha iç (pozitif yüklü) ve daha dış (negatif yüklü) iki tabakadan oluşur. Pozitif tabaka katyonları (K^+), negatif tabaka ise katyonların karşıt iyonlarını (L^-) içerir. Taban malzemenin, saf su veya deiyonize su içerisinden geçirilmesi sonucunda zayıf bağlı ve reaksiyona girmemiş K^+ ve L^- iyonları difüzyon tabakasından uzaklaştırılır. Bu işlem çalkalama 1 adımıyla gerçekleştirilir. Böylece doygun bir elektriksel çift tabaka oluşur. Bu da SILAR döngüsünün ikinci adımıdır. Doymuş bir elektriksel çift tabaka oluştuğundan sonra taban malzeme başlangıç anyonik çözeltisine $[AL_q]^{m-}$ batırılır. Bu adım da kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmesinden dolayı reaksiyon fazı olarak da adlandırılır. K_mA_n katı malzemenin düşük çözünürlüğünden dolayı (K^+A^-) tabakası ara yüzeyde oluşur. Reaksiyon fazı, SILAR döngüsünün üçüncü adımıdır. Son adım ise taban malzemenin tekrar ayrı saf su veya deiyonize su içerisinden geçirilerek her iki başlangıç çözeltisindeki karşıt iyonları (L^- , L^+) ve zayıf bağlı A^- iyonları difüzyon tabakasından uzaklaştırılır. Bu adım çalkalama 2 adımı olarak adlandırılır. Bu dört adıma bir SILAR döngüsü adı verilir. Bu döngünün tekrarlanması sonucunda istenilen kalınlıkta K_mA_n ince filmi elde edilmiş olur. Dikkat edilmesi gereken önemli husus, her bir farklı malzeme için batırma süreleri farklıdır. Örneğin MnS için katyon ve anyon çözeltilerinde 30 saniye, su içerisinde 50 saniyedir.

Yukarıda bahsedildiği gibi her bir SILAR döngüsünde film kalınlığındaki maksimum artış teorik olarak bir tek tabakadır. Ölçülen toplam film kalınlığı SILAR döngü sayısına bölünürse, döngü başına büyüme oranı belirlenir (Nicolau and Menard 1988). Bu, verilen şartlar altında büyüme oranı için sayısal bir değer verir. Eğer ölçülen büyüme oranı, malzemenin örgü sabitini aşarsa çözeltide homojen bir çökeltme vuku bulur. Pratikte, yinede kalınlık artışı tipik olarak bir tabakadan daha azdır.

3.2. SILAR Tekniğinde İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler

SILAR tekniğinde ince film büyümesine etki eden bazı önemli parametreleri; kullanılan çözeltilerin konsantrasyonları (molarite), pH değerleri, SILAR döngü sayısı ve daldırma ve çalkalama süresi şeklinde ifade edebiliriz.

3.2.1. Çözeltilerin konsantrasyonu

SILAR tekniğinde en önemli parametrelerden birisi kullanılan çözeltilerin konsantrasyonudur. Kullanılan anyonik ve katyonik çözeltilerin uygun konsantrasyonda olması çok önemlidir. Eğer kullanılan çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerden düşük olursa bu durumda filmler istenilen kalitede büyümeyebilirler. Bu da kristal yapıda film değil de amorf yapıda ince filmlerin elde edilmesi demektir. Çözeltilerin konsantrasyonu arttıkça iyonlarında konsantrasyonu artmaktadır. Böylece film büyümesi daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu durumda daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmeleri pek mümkün olamamaktadır. Çözelti konsantrasyonu arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır ve böylece öz direncin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Çözelti konsantrasyonunun çok yüksek olması da uygun olmamaktadır. Çözelti konsantrasyonunun aşırı olması durumunda da filmler aşırı büyümekte ve yine kristal yapıda filmler yerine amorf yapıda filmler elde edilmektedir. Filmler taban malzeme üzerine aşırı birikmekte ve taban malzeme yüzeyinde tortu oluşturmaktadırlar.

3.2.2. Çözeltilerin pH değeri

Bilindiği gibi pH bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden bir ölçü birimidir. $pH = -\log [H^+]$ olup çözelti içerisindeki hidrojen iyonunun eksi logaritması olarak verilir. pH $[H^+]$ iyonu ile $[OH^-]$ iyonlarının konsantrasyonlarının doğrudan oranına bağlıdır. Eğer H^+ konsantrasyonu OH^- konsantrasyonundan fazla ise çözelti asidik; yani

pH değeri 7'den düşüktür. Eğer OH^- derişimi, H^+ konsantrasyonundan fazla ise çözeltilimiz bazik; yani pH değeri 7'den büyüktür. Eğer OH^- ve H^+ iyonlarından eşit miktarlarda mevcutsa, madde 7 pH değerine sahip olmak üzere nötrdür. Asitler ve bazlar her biri serbest hidrojen ve hidroksil iyonlarına sahiptirler. Belli koşullarda ve belli bir çözeltide hidrojen ve hidroksil iyonlarının ilişkileri sabit olduğu için, birini tesbit etmek diğerini bilmek ile mümkündür. SILAR tekniğinde kullanılan katyonik çözeltiler asidik, anyonik çözeltiler bazik özellik göstermek zorundadır. Çözeltileri hazırlarken pH değerleri en uygun seviyesine ayarlanmalıdır. Çözeltilerin pH'ı ayarlanırken eklenen çözeltilerin özgün çözeltilinin konsantrasyonunu değiştirmemesine dikkat edilmelidir. Uygun pH seçimi film büyümesinde son derece önemlidir. Metallerin hidroksil iyonuna karşı ilgisi olup, pH arttıkça yani çözeltili bazik özellik kazandıkça metallerin hidroksil iyonuna karşı olan ilgileri artacak ve hidroksil iyonu ile birleşip çökelebilecektir. Bu ilginin artması ile bu metal iyonların taban malzemeye olan ilgilerinin azalması ve dolayısıyla taban malzeme üzerine tutunmalarına neden olacak, bu da filmlerin büyümemesi anlamına gelecektir. Anyonik çözeltide de (örneğin Na_2S çözeltisi) bazik pH önemlidir. Çünkü pH azaldıkça yani çözeltili asidik özellik kazandıkça Na_2S çözeltisinde bulunan sülfür iyonlarının H_2S şeklinde çözeltiden uzaklaşma ihtimali çok yüksektir. Bu durum, filmlerde sülfür eksikliğinden kaynaklanan kusurların oluşmasına neden olacaktır. Katyonik çözeltilerin çok fazla asidik ve anyonik çözeltilerin çok fazla bazik özellik göstermemesine dikkat edilmelidir.

3.2.3. SILAR döngü sayısı

SILAR tekniğinde kontrol edilebilen parametrelerden birisi de SILAR döngü sayısıdır. Döngü sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir. Her döngü sayısı başına film kalınlığı daha da artmaktadır. Eğer döngü sayısı az olursa film kalınlıkları oldukça ince olacağından dolayı amorf yapıda filmler elde edilecektir. Döngü sayısı arttıkça, film kalınlığı arttığı için daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmelerine izin verilmez. Film kalınlığı arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır. Böylece daha

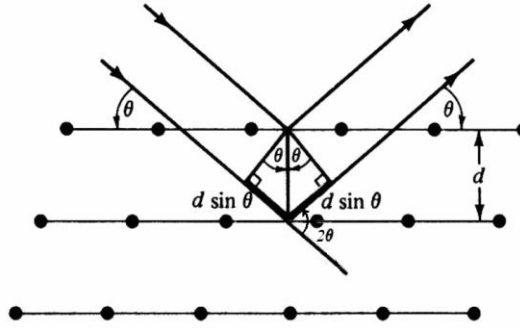
kaliteli ince filmler elde edilebilir. Yüksek SILAR döngü sayısı da uygun değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaşınca bu defa iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacaklar ve böylece filmlerin kalitesi kötüleşecektir.

3.3. X-Işını Kırınımı Tekniği

Katı kristallerin kristal yapılarının incelenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden birisi X-ışınları kırınımı (XRD) tekniğidir. XRD ile analizde kullanılacak malzeme tahrip olmaz ve küçük bir parçası bu analiz için yeterlidir. XRD ile elde edilen desenler malzemenin karakteristik bir özelliğidir ve her malzeme için farklı bir kırınım deseni elde edilir. Bu özellik aynen insanda parmak izinin belirleyici bir özellik olmasına benzer. Desenlerdeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri baz alınarak filmlerin kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi edinilebilir.

Katıların kristal yapıları, katıyı oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesiyle oluşur. Kristal yapıların analizinde X-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. X-ışınları, uygun şartlarda kristal içerisinde kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan ışınların doğrultusu; kristalin birim hücrenin şekli ve boyutları hakkında, bu ışınların şiddeti ise; birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi vermektedir. Bir X-ışınının enerjisi, dalgaboyuyla ters orantılıdır ve enerjisi $E=hc/\lambda$ şeklindedir. Dalgaboyları, görünür ışığın dalgaboylarından daha küçük olup 0,1 Å ile 100 Å arasında değişir. Kristal yapılarıyla ilgili çalışmalarda, dalgaboyları 0,2 Å ile 2,5 Å arasında olan X-ışınları kullanılır. Bu çalışmada dalgaboyu $\lambda=1,5405$ Å olan $CuK\alpha$ ışını kullanılmıştır. X-ışınlarının kristal içerisinde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekir. Bir kristal materyale, tek dalgaboylu elektromanyetik dalgalar olan X-ışınları gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Bu nedenle kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalgaboyuna sahip ışın yayınlırlar. Böylece kristaldeki her atomun bütün elektronları, X-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışına yaparlar. Bu durumda, kristal içinde örgü noktalarındaki atomların her biri aynı

faz ve frekansta ışınım yapan birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışınımalar atomların düzenli bir biçimde dizili olmalarından dolayı, bazı yönlerde birbirini kuvvetlendirirken, bazı yönlerde ise birbirini zayıflatırlar. Yani bu ışınımalar bazı yönlerde yapıcı, bazı yönlerde ise yıkıcı girişim yaparlar. Girişim ile kuvvetlenmiş ışınlar, bir fotoğraf filmi üzerinde desen oluşturarak görünür hale getirilebilirler. Kuvvetlenmenin olduğu yönlerin bağlı bulunduğu kurallar Bragg yasası ile verilir.



Şekil 3.2. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınıma uğratılması

Bir kristalde kırınım olayının açıklanması W.L.Bragg tarafından yapılmıştır. Bu yasayı açıklamak için Şekil 3.2’de gösterildiği gibi aralarındaki mesafe d olan birbirine paralel bir düzlemler takımı ele alalım. Bu paralel düzlemlere λ dalgaboylu X-ışınları θ açısında gelsinler. Ancak X-ışınlarının kırılmadığını kabul edelim. Bu durumda, her düzlemdeki atomlardan; X-ışınları, düzlemle θ açısı yapacak şekilde Snell yasasına (geliş açısı ile yansıma açısı birbirine eşittir) göre yansılar. Bu ışınlar, yol farkından dolayı birbirini kuvvetlendirici veya zayıflatıcı yönde etkilerler. Kuvvetlendirici girişimi düzlemden yansıyan aynı fazdaki ışınlar meydana getirir. Bu şartın sağlanabilmesi için Şekil 3.2’de görülebileceği gibi gelen ışınlar arasındaki yol farkının λ dalgaboyunun tam katları olmasıdır. Böylece gelen ışınlar arasındaki yol farkı,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (3.1)$$

elde edilir ve bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada, d ; kristal düzlemleri arasındaki mesafe, n ; 1,2,3... değerlerini alabilen yansıma mertebesi, λ ; gelen ışının

dalgaboyu ve θ ise; kristal düzlemleri üzerine düşen ışınların düzlemlerle yaptıkları açıdır. Bu ifadeye göre gelen ışınlar arasındaki yol farkı ancak gelen ışının bazı açılarında dalgaboyunun tam katları olur. Bu açıya Bragg açısı denir. X-ışını kristalografisinde genellikle birinci mertebe ile çalışılır ($n=1$). Çünkü kırınıma uğrayan ışının şiddeti hızla azalır. Deneysel bakımdan Bragg yasasından iki şekilde faydalanılır. λ dalgaboyu bilinen X-ışınını kullanarak, Bragg açısı θ 'nın ölçülmesiyle kristal içindeki paralel düzlemler arası mesafe 'd' bulunabilir. Buna ilave olarak, kristal içindeki atom koordinatlarını veren Bragg yansımalarının şiddeti ölçülerek kristal yapı analizi gerçekleştirilir. Buna, X-ışınları kristal yapı analizi denir.

Bir malzemedeki deformasyon iki tip kırınım etkisine neden olabilir. Eğer deformasyon düzgün ise (çekme veya sıkışma) makro gerilme olarak adlandırılır ve desendeki kırınım piklerinde kaymaya neden olur. Bu durumda birim hücre mesafeleri daha büyük ya da daha küçük olacaktır. Makro gerilme örgü parametrelerini değiştirerek piklerde kaymalara neden olur.

Mikro gerilmeler çekme ve sıkışma kuvvetlerinin bir dağılımı ile oluşur ve kırınım piklerinde genişlemeye neden olur. Tanelerdeki mikro gerilme dislokasyonlar, boşluklar ve kesilmiş düzlemlerden kaynaklanabilir. Bu etki, gerilme olmamış pik pozisyonu etrafında dağılmış pikler ve kırınım desenindeki piklerde bir genişleme şeklinde görülür. Büyük boyutlu taneler (örneğin binlerce birim hücre) için kırınım Bragg açısının tam ve kesin değerlerinde kırınım pikleri verecektir. Bunun nedeni, büyük kristal yapısındaki örgü düzlemleriyle olan diğer açılardaki koherent olmayan saçılmayla kırınımın yok olmasıdır. Parçacık boyutu küçük ise (öyle ki Bragg açısına yakın açılardaki tüm koherent saçılmaları yok edecek kadar örgü düzlemi yok) net sonuç, Bragg açısı etrafında kırınım piklerinin genişlemesidir. Küçük tanelerde Bragg açısında olan küçük sapmaların birbirini tam yok edememesi ile ilgili olan kırınım piklerindeki bu genişleme "parçacık boyutu genişlemesi" olarak bilinir. Bu kavram, cihaza bağlı etkilerden kaynaklanan genişlemeden farklıdır. Çoğu durumda, parçacık boyutu genişlemesi $1 \mu\text{m}$ 'den büyük tane boyutları için gözlenemeyecektir. Bir kırınım pikinin genişlemesi (β), ortalama tane boyutuna (D) Scherrer formülü ile bağlıdır.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

Burada D tane boyutu, β ilgili kristal yönü için yarı pik genişliği ve θ Bragg açısıdır (Cullity and Stock 2001).

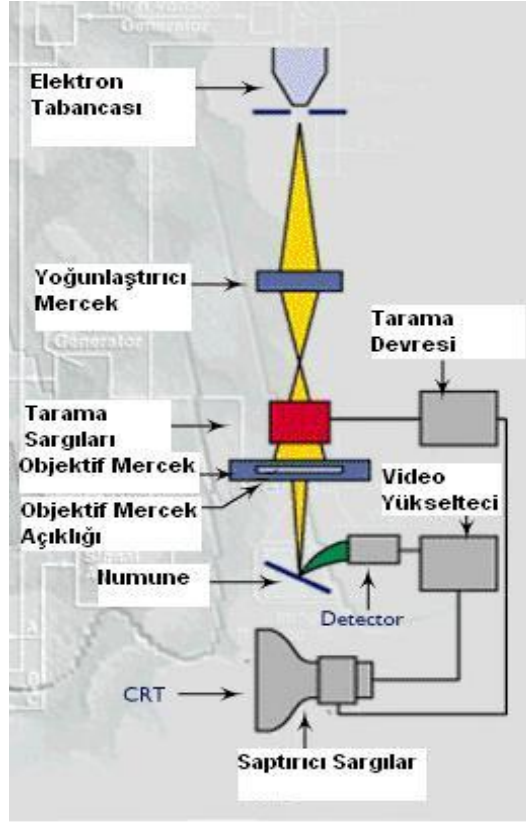
Dislokasyon yoğunluğu (δ), bir malzemenin belli bir kısmında bulunan dislokasyonların sayısının bir ölçüsüdür. Dislokasyon çizgisel bir kusur olduğu için δ , dislokasyonun birim hacimdeki toplam uzunluğu olarak da tanımlanır. Yani, birim alanı kesen dislokasyon çizgisi sayısıdır. Dislokasyon yoğunluğu (δ),

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (3.3)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanabilir. Minimum δ değeri için $n=1$ alınır. Küçük δ değerleri malzemenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir (Callister 1997).

3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunun yapısı şematik olarak Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Elektron tabancasının V-şeklindeki tungsten filamanı vakum içerisinde yaklaşık 2800 °C'lik sıcaklığa kadar ısıtılır. Termiyonik olayla tungstenden elektronlar salınır ve bunlar ~ 30 kV'luk negatif bir potansiyel yardımıyla filamandan itilirler. Havası boşaltılmış tüp içerisinde geçen elektronlar, tüpün etrafına yerleştirilmiş olan elektromanyetik mercekler (2 veya 3 tane) yardımıyla numune üzerine odaklanırlar. Tarayıcı bobinler odaklanmış elektron demetinin, numuneyi bir baştan bir başa taramasını sağlar. Numuneden yayınlanan elektronlar detektörler tarafından toplanarak, gelen demet ile eş zamanlı olarak taranan, katot ışınları tüpü üzerinde görüntü oluştururlar. Görüntü kontrastı, elektronik kontrol düğmelerinin ayarlanması ile geniş ölçüde değiştirilebilir.



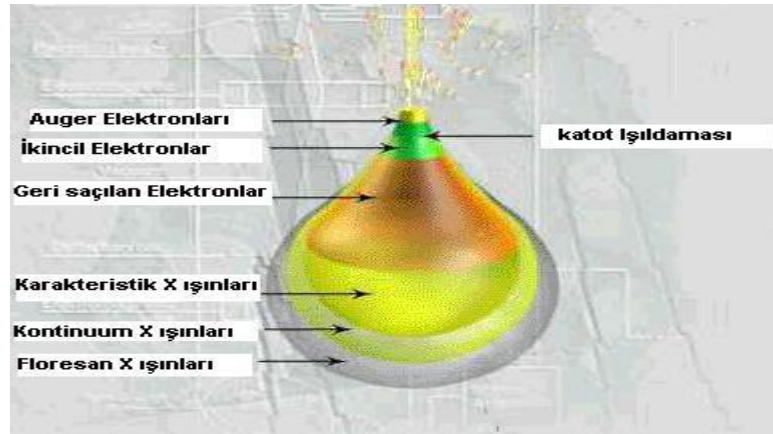
Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskobunun şematik yapısı

3.4.1. Demet numune etkileşimi ve sonuçları

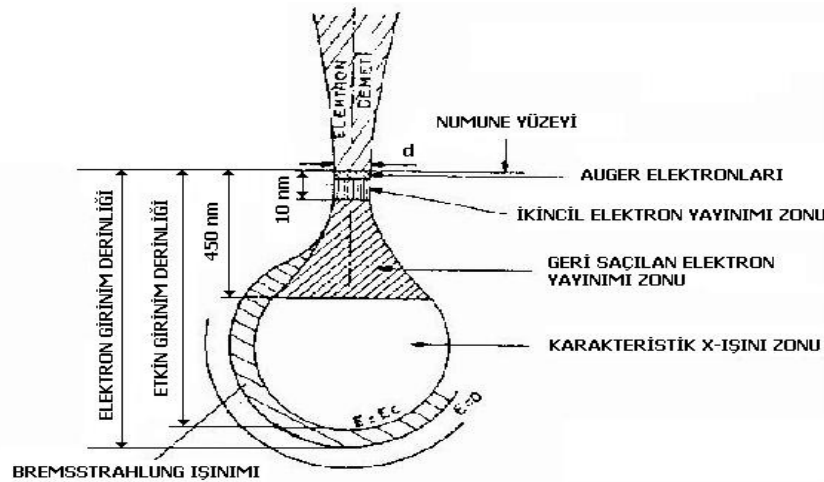
Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 3.4'te şematik olarak gösterilmektedir. Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi 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 (secondary 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.

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



(a)



(b)

Şekil 3.4. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim

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 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.

3.4.2. SEM için numune hazırlanması

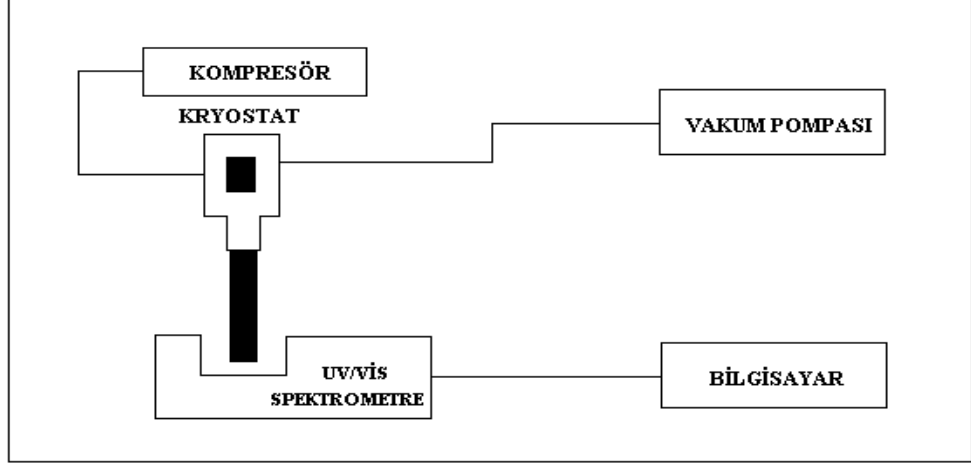
SEM'in kullanımında, numunenin elektriksel olarak yüklenmesini önlemek için, demet içerisindeki fazla elektronların toprağa akmasını sağlamak gerekir. Bunun için numunenin, numune tutucusu ile elektriksel temas halinde olması gerekir. Yalıtkan malzemelerde yüklenmenin eliminasyonu için numune yüzeyi çok ince bir iletken tabaka ile kaplanır. Bunun için karbon veya altın gibi elementler vakum içerisinde buharlaştırılarak numune üzerine püskürtülür. Enerji dağılımlı X-ışınları verileri veya geri saçılan elektron görüntü (BSE) metoduyla atom numarası kontrastı elde etmek isteniyorsa, mutlaka karbon kullanılmalıdır. Altın kaplama, elektriksel iletkenlik sağladığı gibi ayrıca organik malzemelerin incelenmesinde ikincil elektron

görüntüsünün verimini arttırır. Metaller üzerindeki oksit film tabakaları bölgesel boşalma problemleri doğurarak ayırma gücünün azalmasına sebep olurlar. Numunenin uygun çözeltiler içerisinde temizlemek veya altınla kaplamak suretiyle bu problem önlenebilir. BSE metoduyla düzgün yüzeylerin metalografik incelenmesi için, geleneksel metalografide olduğu gibi, numune mekanik metotlarla parlatılır ve yüzey dağlanır.

Özet olarak; kullanışlı ve değişik uygulama metot ve alanlarına sahip SEM, hasar ve malzeme problemlerinin incelenmesinde iyi bir başlangıç noktası teşkil eder. İyi ayırma gücü ve yüksek alan derinliğine sahip olması sebebiyle bu sistem, özellikle pürüzlü yüzeylerin incelenmesinde çok kullanışlıdır. Ayrıca SEM parlatılmış ve dağlanmış düzgün yüzeylerden yüksek büyütmelemlerle malzemelerin mikroyapılarını gösteren görüntüler verir. Bir enerji dispersif X-ışınları dedektörü ile birlikte kullanıldığında SEM, incelenen alan içerisindeki farklı elementlerin dağılımlarını veya belli bölgelerin yarı-kantitatif kimyasal analizlerini verir.

3.5. Soğurma Ölçümlerinin Alınması

Soğurma ölçümleri, bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için en çok kullanılan metotlardan birisidir. Yapılan bu ölçümler neticesinde numune zarar görmediği için oldukça tercih edilmektedir. Kaynaktan gelen ışın monokromatörden geçerek ışın bölücüye gelmekte, ışın bölücü de birisi referans diğeri numune hücrelerine gönderilmek üzere ikiye ayrılmakta ve aynalar vasıtasıyla bu hücrelere gönderilmektedir. İnce filmlerde tamamen filmde gelen soğurmayı ölçmek için spektrometrenin referans gözüne üzerine film büyütülen taban malzemenin konulması gerekir. Böylece soğurulduktan sonra her iki fotodedektöre gelen ışınlar fark yükseltecinde kıyaslanarak bilgisayara gönderilir. Filmde gelen soğurma bilgisayardaki uygun yazılım sonucunda ölçülür. Şekil 3.5'te soğurma ölçümünün blok şematik diyagramı verilmektedir.



Şekil 3.5. Soğurma ölçümlerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı

Yarıiletken malzemelerin kırılma indisi (n) ve dielektrik sabiti (ϵ) değerleri, bu malzemelerin elektrik ve optik özelliklerini belirlemede oldukça önemlidir. Güneş pili uygulamalarının yanı sıra opto-elektronik aygıtlarda, heteroyapıya sahip lazerlerin fabrikasyonunda kullanılan malzemelerin kırılma indisi değerlerinin bilinmesi gerekir. İnce filmlerin kırılma indisi değerleri, filmlerin yasak enerji aralığı ile direk ilişkili olan Moss ilişkisi kullanılarak hesaplanabilir (Hannachi *et. al.* 2009; Yıldırım 2012):

$$E_g n^4 = k \quad (3.4)$$

Burada, k 108 eV değerine sahip bir sabiti, E_g yasak enerji aralığını ve n kırılma indisini ifade etmektedir. Kırılma indisi ve yasak enerji arasındaki farklı bir ilişki Herve ve Vandamme tarafından sunulmuştur (Mezrag *et. al.* 2010; Yıldırım 2012). Bu ilişki:

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (3.5)$$

şeklinde. Burada, A ve B sırasıyla 13,6 eV ve 3,4 eV gibi nümerik sabitlerdir.

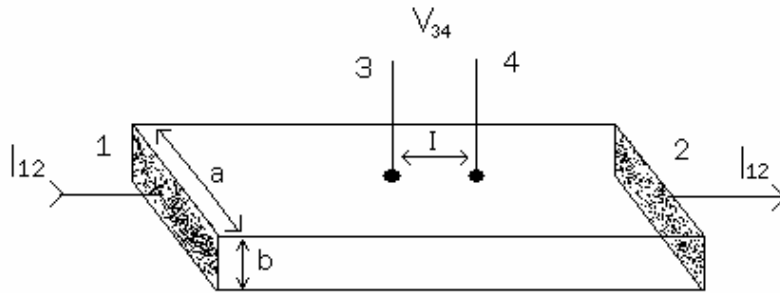
Katıların dielektrik davranışı birçok elektronik aygıt için önemlidir. Filmlerin statik (ϵ_0) ve yüksek frekans (ϵ_∞) dielektrik sabiti değerleri sırasıyla kırılma indisi ve yasak enerji aralığı değerlerinin fonksiyonu olarak hesaplanabilir (Hannachi *et. al.* 2009; Mezrag *et. al.* 2010; Yıldırım 2012):

$$\epsilon_0 = 18.52 - 3.08E_g \quad (3.6)$$

$$\epsilon_\infty = n^2 \quad (3.7)$$

3.6. İki Nokta Uç Yöntemi ile Akım-Voltaj Ölçümü

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için en çok iki uçlu, dört uçlu ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken belli bir bölgedeki elektriksel potansiyel farkı ölçümleri bu yöntemin temelidir. İki uçlu yöntem ölçümleri için örneklerin şekli tam belirli olmalıdır. Dört uçlu ve Wan der Pauw yöntemlerinde kullanılan örneklerin şekli serbest olabilir. İki uçlu yöntemde kullanılan örnekler düzgün dikdörtgen geometrik şeklinde ve sabit kesit alana sahip olmalıdırlar. Örneğin iki karşı kenar yüzeylerinde akım için kullanılan omik kontaklar bulunmalıdır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. İki nokta uç yöntemiyle özdirenç ölçme devresi

Gerilim ölçümleri (V_{34}) için, akım çizgileri üzerine 3 ve 4 küçük alanlı, birbirinden l uzaklıkta omik kontaklar yapılmaktadır. Homojen bir örnekte özdirenç değeri şu şekilde verilir:

$$\rho = \frac{S V_{34}}{l I_{12}} \quad (3.8)$$

Burada I_{12} 1 ve 2 numaralı kontaklardan geçen sabit akım, V_{34} 3 ve 4 kontakları arasında oluşan gerilim, $S=ab$ akımın yönüne dik olan örneğin kesit alanı, l ise 3 ve 4 gerilim uçları arasındaki uzaklıktır.

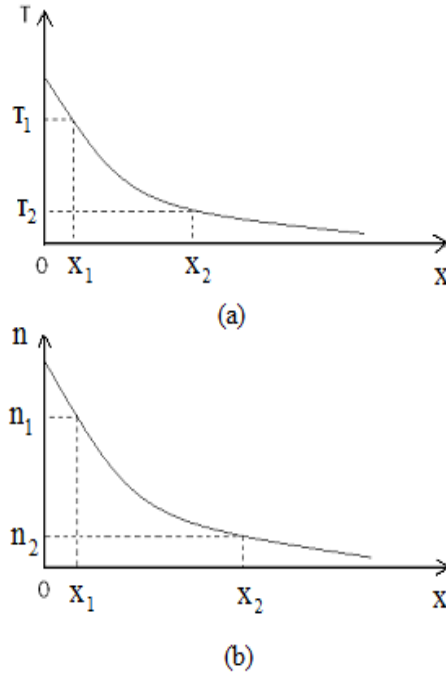
Akımın birimi amper, gerilimin birimi volt, örnek boyutlarının birimi santimetre olduğu zaman (3.8) formülüyle hesaplanan öz direncin birimi ohm-cm (Ω -cm) olur. Öz direnç ölçümlerinde kontakların direncinin etkisini ortadan kaldırmak için yüksek iç dirençli voltmetreler kullanılmaktadır (Kittel 1986).

3.7. Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Belirlenmesi

Yarıiletkenlerin iletkenlik tipini (n-tipi veya p-tipi) bulmak için, birkaç yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri Hall olayı, diğeri ise Termal elektromotor kuvveti ölçümleridir. n-tipi yarıiletken için Hall sabitinin (R_H) işareti negatiftir, p-tipi yarıiletken için Hall sabitinin işareti pozitifdir.

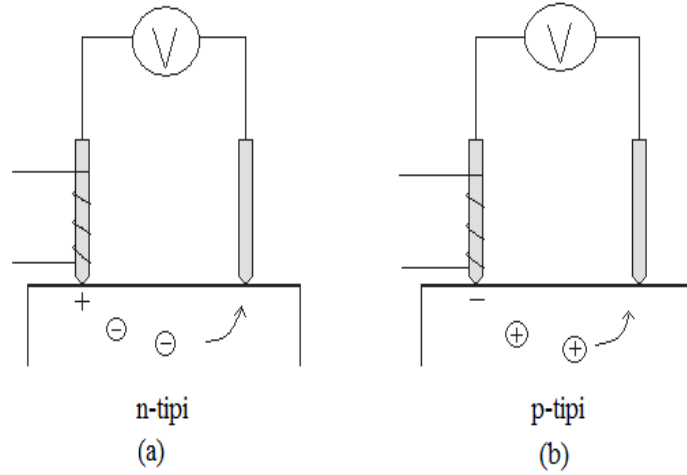
Termoelektrik ölçümlerden yarıiletkenin iletkenlik tipi belirlenebilir. Önce, yarıiletkenlerde termoelektrik olayı göz önüne alalım. Yarıiletken (örneğin n-tipi yarıiletken) homojen olamayacak şekilde ısıtıldığında $T_1(x_1) > T_2(x_2)$ (Şekil 3.7.a) elektronların konsantrasyonu daha sıcak bölgede artmakta, x-eksenin pozitif yönünde elektronların konsantrasyon gradyenti oluşmakta ve bu nedenle elektronlar daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgeye doğru hareketlenmektedirler (Şekil 3.7.b). n-tipi yarıiletkende elektronların daha sıcak bölgeden soğuk bölgelere difüzyonu neticesinde, daha sıcak bölgede pozitif hacimsel yük (pozitif yüklü donör iyonlarından oluşmuş) ve daha soğuk bölgede elektron konsantrasyonunun fazlalığından oluşmuş negatif yük meydana gelmektedir. Böylece, sıcaklık gradyenti şartında ısınan yarıiletkende, x_1 ve x_2 noktaları arasında termal elektromotor kuvveti (TEMK) oluşmaktadır. Eğer

yarıiletkenin bu noktaları kapalı devre haline getirilirse, bu durumda devreden termoelektrik akımı geçecektir. p-tipi yarıiletkende tersine, pozitif yüklü boşlukların daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgeye difüzyonu nedeniyle, daha sıcak bölgede hacimsel negatif elektrik yükü oluşmaktadır. n-tipi yarıiletkende, elektronlardan oluşmuş akım ve p-tipi yarıiletkende, boşluklardan oluşmuş akım daha sıcak bölgelerden daha soğuk bölgeler yönünde hareket etmektedir. n-tipi yarıiletkende daha sıcak bölgenin elektrik kutbu pozitif, p-tipi yarıiletkende ise daha sıcak bölgenin elektrik kutbu negatiftir.



Şekil 3.7. Yarıiletkenlerde (a) sıcaklığın ve (b) elektron konsantrasyonunun dağılımı

Şekil 3.8 termal elektromotor kuvveti yöntemiyle yarıiletkenin yük taşıyıcılarının tipini bulmak için kullanılan devreleri göstermektedir. Bu yöntemde iki uç kullanılır. Probu birisi (T_1) ısıtılmakta (yaklaşık $200-300^\circ\text{C}$ 'ye kadar) ikinci ucunun sıcaklığı (T_2) oda sıcaklığında tutulmaktadır.



Şekil 3.8. Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi

n-tipi yarıiletkende elektronlar daha sıcak (T_1) ucu civarından, oda sıcaklığında (T_2) tutulan ucun yönünde hareketlenmektedirler. Neticede, daha sıcak ucun civarındaki yarıiletken bölgesinin elektrik kutbu pozitifdir ve bu işaret devredeki voltmetre ile kaydedilmektedir (Şekil 3.8.a). p-tipi yarıiletkende ise tersine, daha sıcak ucun elektrik kutbu negatif olmaktadır (Şekil 3.8.b).

Deneysel ölçümlerde yarıiletken örneklerin iletkenlik tipini bulmak için, öncelikle belirli tipe sahip yarıiletkenin TEMK ölçümü ile devredeki voltmetrenin kalibrasyonu yapılır ve daha sonra incelenen örneğin tipi belirlenir (Kittel 1986).

3.8. Taban Malzemelerin Temizlenmesi

Taban malzemesi (substrate) olarak mikroskop camları (lam) kullanıldı. Cam taban malzemeler, öncelikle yağlardan arındırılmak için sabunlu suda iyice yıkandıktan sonra aseton içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlendi. Daha sonra bire bir (1:1) etanol su karışımı içinde 10 dakika ultrasonik olarak temizlendi. Temizlenmiş cam taban malzemeler kurutulduktan sonra desikatör içerisinde tutuldu.

3.9. Çözeltilerin Hazırlanması

MnS ince filmlerinin üretimi için, belirlenen molar oranlarında hazırlanmış $MnCl_2$ ve Na_2S çözeltileri kullanılarak SILAR tekniği ile gerçekleştirildi. İşlemler oda sıcaklığında ve çözeltileri çevreleyen atmosfer basıncı altında yapıldı.

3.9.1 $MnCl_2$ çözeltisinin hazırlanması

Mn kaynağı olarak kullanılan saf $MnCl_2$ suda kolay çözünebilen ve formül ağırlığı 125,843 g/mol olan bileşiktir. Çözelti 0,1 M konsantrasyonunda ve 100 mL saf su içerisinde 1,2584 g $MnCl_2$ çözülecek şekilde hazırlanmıştır. Çözeltinin pH değeri ~5,5' dir.

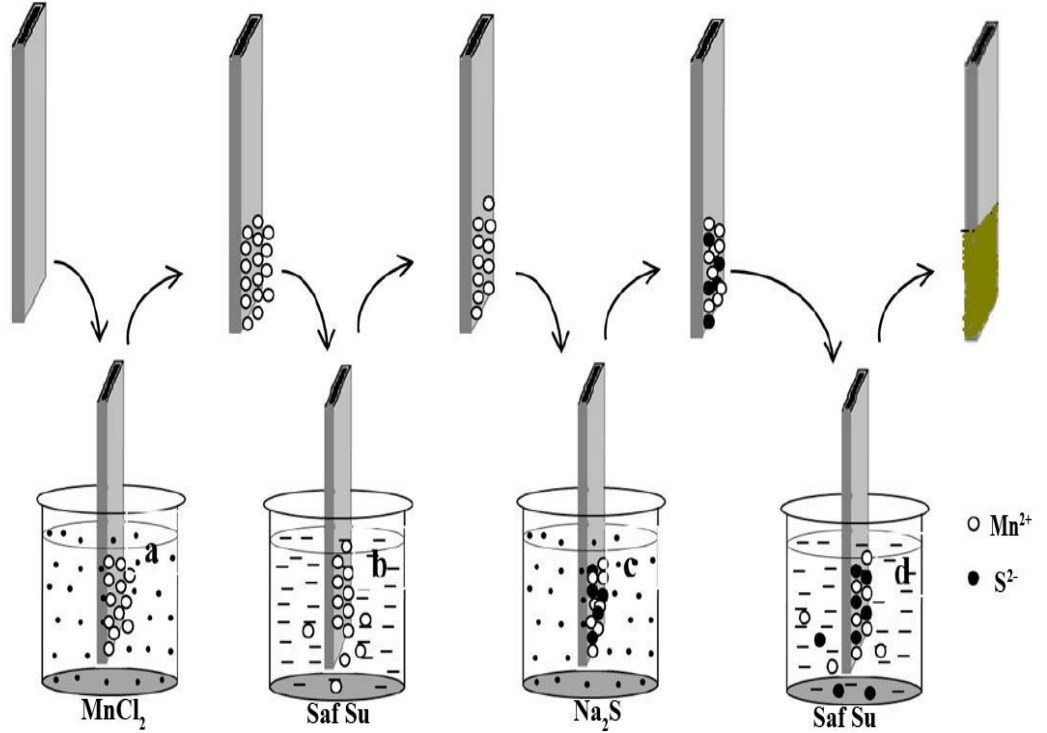
3.9.2. Na_2S çözeltisinin hazırlanması

S kaynağı olarak kullanılan Na_2S tuzu da suda kolay çözünebilen ve formül ağırlığı 78,04 g/mol olan bir bileşiktir. Çözelti 0,05 M konsantrasyonunda ve 100 mL saf su içerisinde 0,3902 g Na_2S çözülecek şekilde hazırlanmıştır. Çözeltinin pH değeri ~12'dir. Bekletilen çözeltide herhangi bir çökeltme gözlenmemiştir.

Yukarıdaki her iki çözeltinin hazırlanmasında, tartım işlemi on binde bir hassasiyetli (0,0001 g) Sartorius TE markalı elektronik terazi ile yapılmıştır. Hazırlanan $MnCl_2$ ve Na_2S çözeltileri daha önceden iyice temizlenmiş olan şişelerde ayrı ayrı muhafaza edilmişlerdir. Çözeltilerin molarite ve pH değerleri için, deneysel çalışmalar ve literatürün incelenmesi sonucu optimum değerler kullanılmıştır.

3.10. MnS İnce Filmlerin Büyütülmesi

MnS ince filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülme mekanizması şekil 3.9'da gösterilmiştir. Taban malzemesi MnCl_2 çözeltisi içerisinde 30 saniye bekletilir ve Mn^{2+} içeren bir sulu ince film tabakası taban malzeme yüzeyine kaplanır (a). Taban malzemesi çözelti içerisinde çıkarılır ve oda sıcaklığındaki saf su içerisinde 50 saniye bekletilir (b). Burada amaç, Cl^- ve zayıf bağlı Mn^{2+} iyonlarının yüzeyden ayrılması sağlanır.



Şekil 3.9. MnS ince filmlerin SILAR tekniğiyle büyütülme mekanizması

Taban malzemesi saf su içerisinde çıkarılarak 30 saniye boyunca Na_2S çözeltisi içine daldırılır. Böylece S^{2-} iyonları, taban yüzeyine yapışmış Mn^{2+} iyonları ile reaksiyona girer (c). Son olarak taban malzemesi oda sıcaklığındaki saf su içerisinde 50 saniye çalkalanır (d). Na^+ ve zayıf bağlı S^{2-} iyonlarının, zayıf bağlı MnS parçalarının ayrılması

sağlanır. Böylece bir SILAR turu tamamlanarak katı bir MnS tabakası büyütülmüş olur. Tur sayısını artırarak istenilen kalınlıkta filmler elde edilir. Bu SILAR turunu 60, 80, 100, 120, 140 kez tekrarlayarak MnS ince filmler elde edildi.

3.11. Film Kalınlıklarının Ölçümü

Cam taban malzemeler üzerine elde edilen MnS filminin kalınlığı tartım metoduyla belirlenmiştir. Tartım işlemi 0,0001 gram hassasiyete sahip elektronik terazi ile yapılmıştır. Tartım işlemleri iki aşamada yapılmıştır. Cam taban malzemeler büyütme işleminden önce tek tek tartılıp taban malzemeler numaralandırılmıştır. Aynı taban malzemeler, üzerine film oluşturulduktan sonra tekrar tartılmıştır. İki tartım arasındaki fark taban malzemeler üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Elde edilen film kalınlıkları,

$$d = \frac{\Delta m}{S\rho} \quad (3.9)$$

belirlenmiştir. Burada; ρ film yoğunluğunu, Δm film kütlesini, S filmin yüzey alanını, d ise filmin kalınlığını ifade etmektedir. Tartım metodu kullanılarak cam taban malzemesi üzerine büyütülen MnS ince filmlerinin kalınlıkları 60, 80, 100, 120 ve 140 sırası ile 180, 240, 315, 350 ve 372 nm olarak hesaplanmıştır.

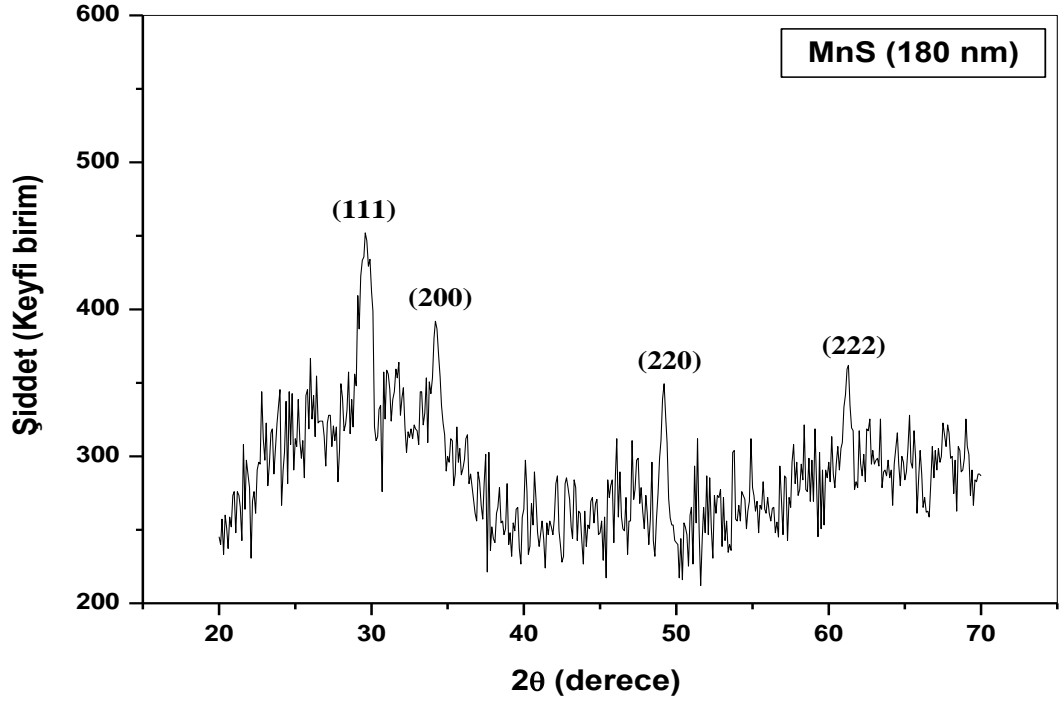
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Yapısal Karakterizasyon

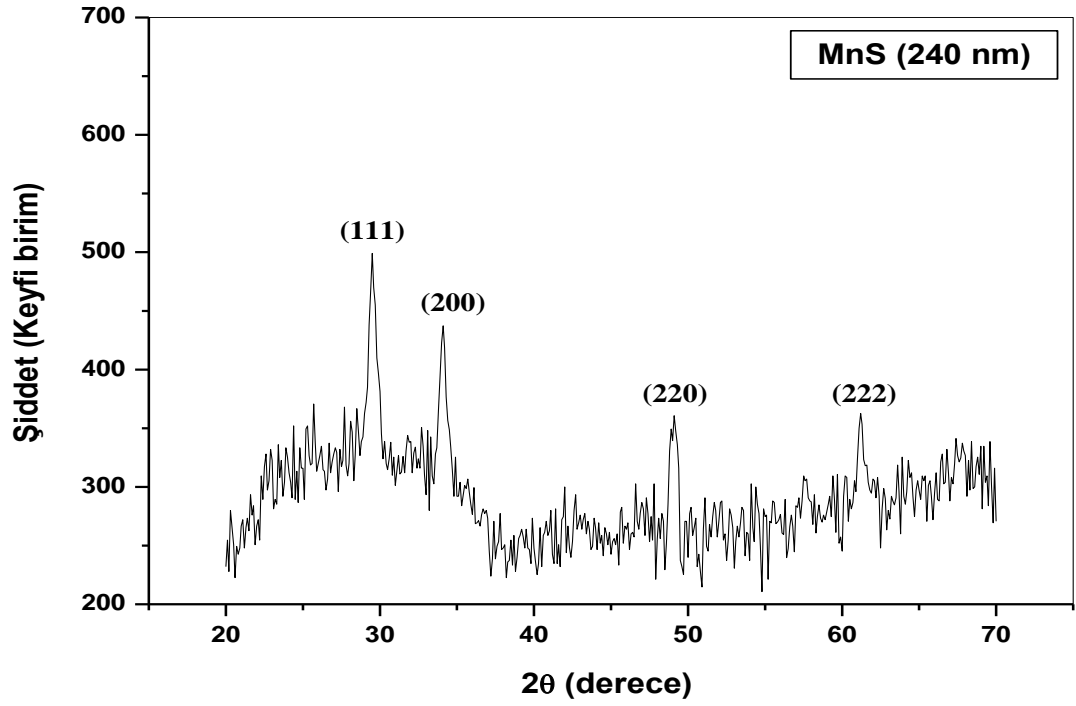
4.1.1. İnce filmlerin X-ışını kırınım ölçüleri

SILAR tekniği ile büyütülen ince filmlerinin yapısal özelliklerini ve film kalınlığının bu özellikler üzerinde etkisini incelemek amacıyla filmlerin XRD desenleri Rigaku 2200D/Max Difraktometre cihazında $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ dalgaboylu $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak $2\theta=20-70^\circ$ aralığında $0,1^\circ$ lik adımlarla alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanarak filmlerin yapısal özellikleri analiz edilmiştir. Bu amaçla, XRD desenlerinden alınan kırınım açısı (2θ), yarı pik genişliği (FWHM) değerleri ve (3.1)-(3.3) ifadeleri kullanılarak; düzlemler arası mesafe (d), tane boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu (δ) değerleri hesaplanmış ve bu değerler yardımıyla yapısal özellikler açıklanmaya çalışılmıştır. Elde edilen MnS filminin X-ışını kırınım desenlerinde, piklerin üzerine parantez içerisinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri belirtilmiştir.

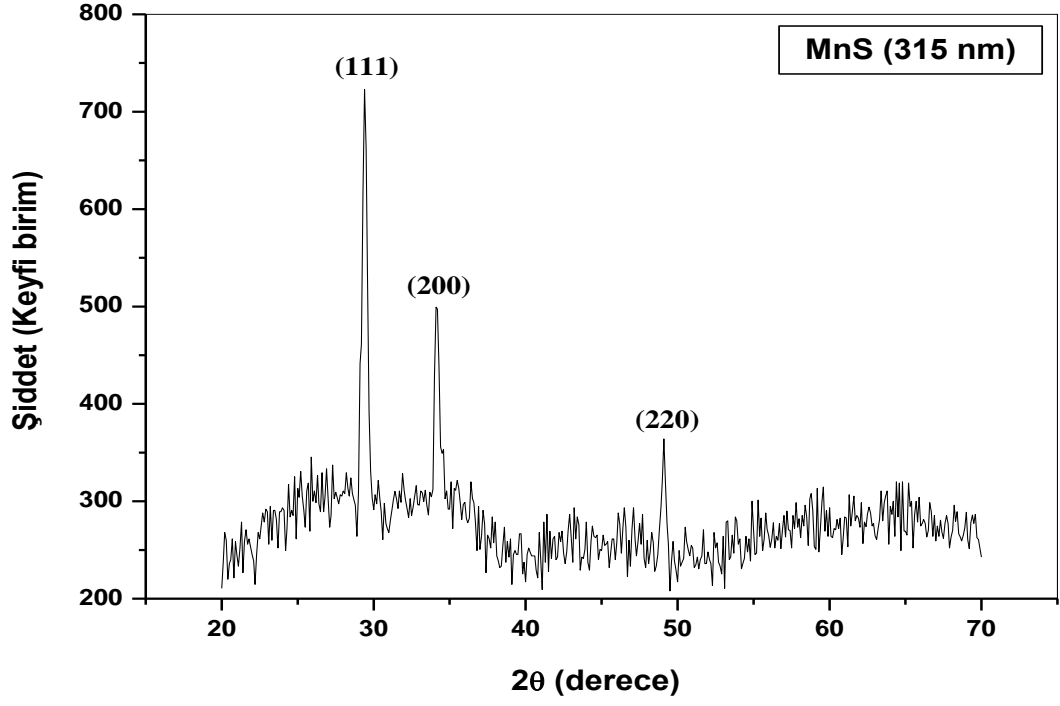
SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen MnS ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1-5'te verilmiştir.



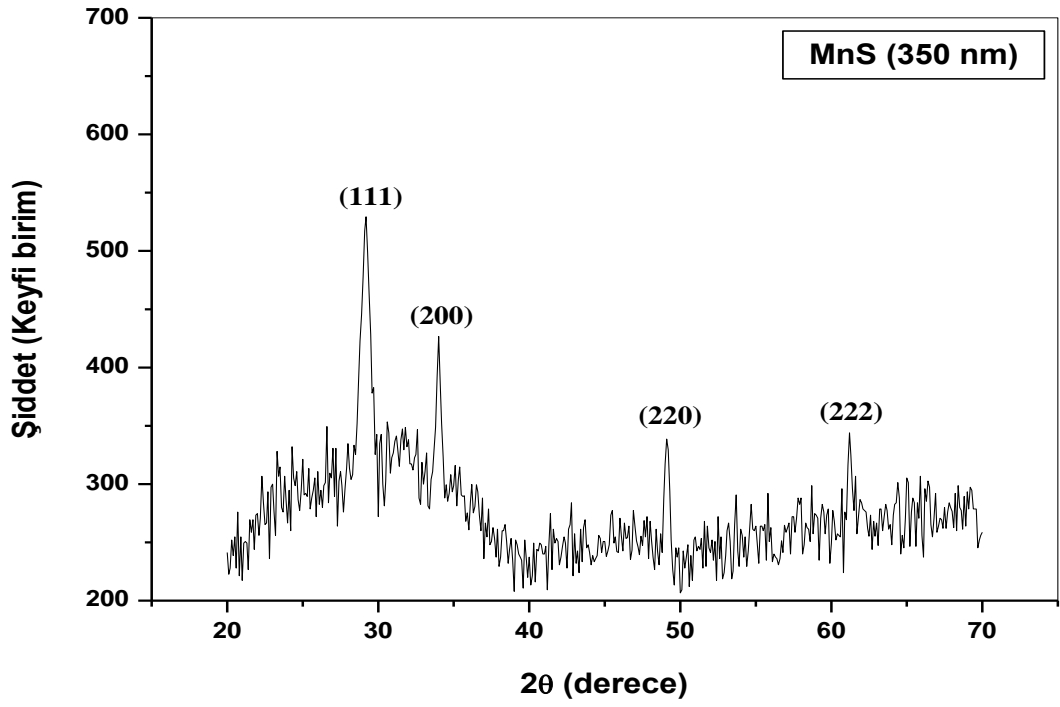
Şekil 4.1. 180 nm kalınlığındaki MnS ince filminin X-ışını kırınım deseni



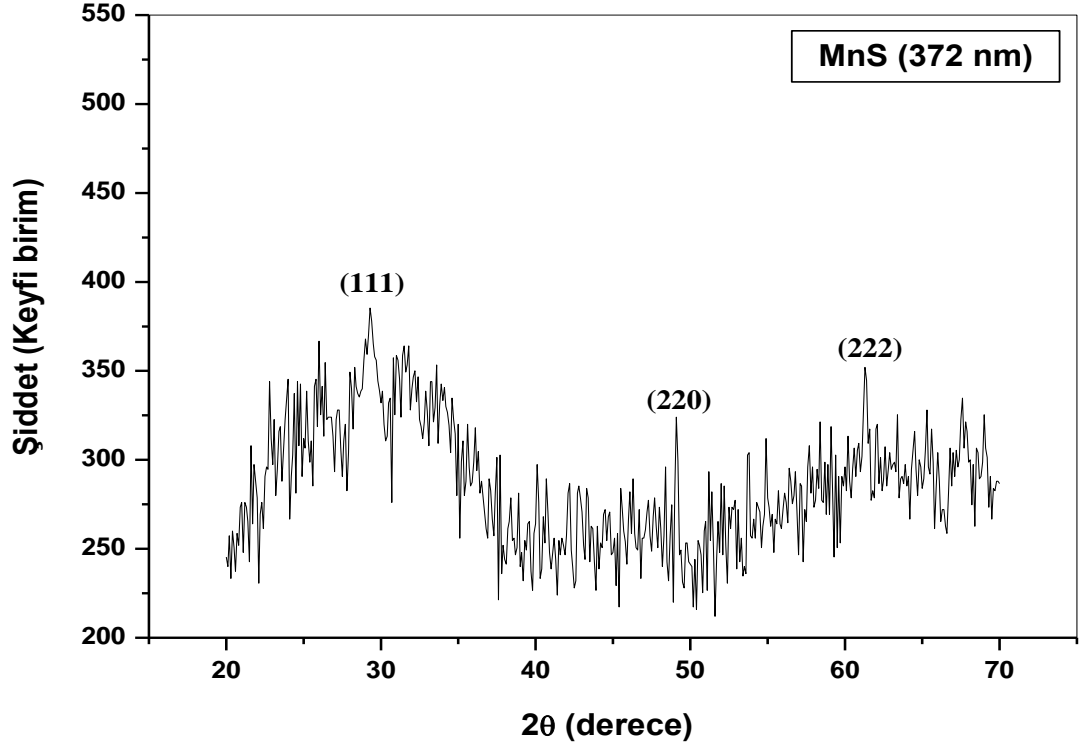
Şekil 4.2. 240 nm kalınlığındaki MnS ince filminin X-ışını kırınım deseni



Şekil 4.3. 315 nm kalınlığındaki MnS ince filminin X-ışını kırınım deseni



Şekil 4.4. 350 nm kalınlığındaki MnS ince filminin X-ışını kırınım deseni

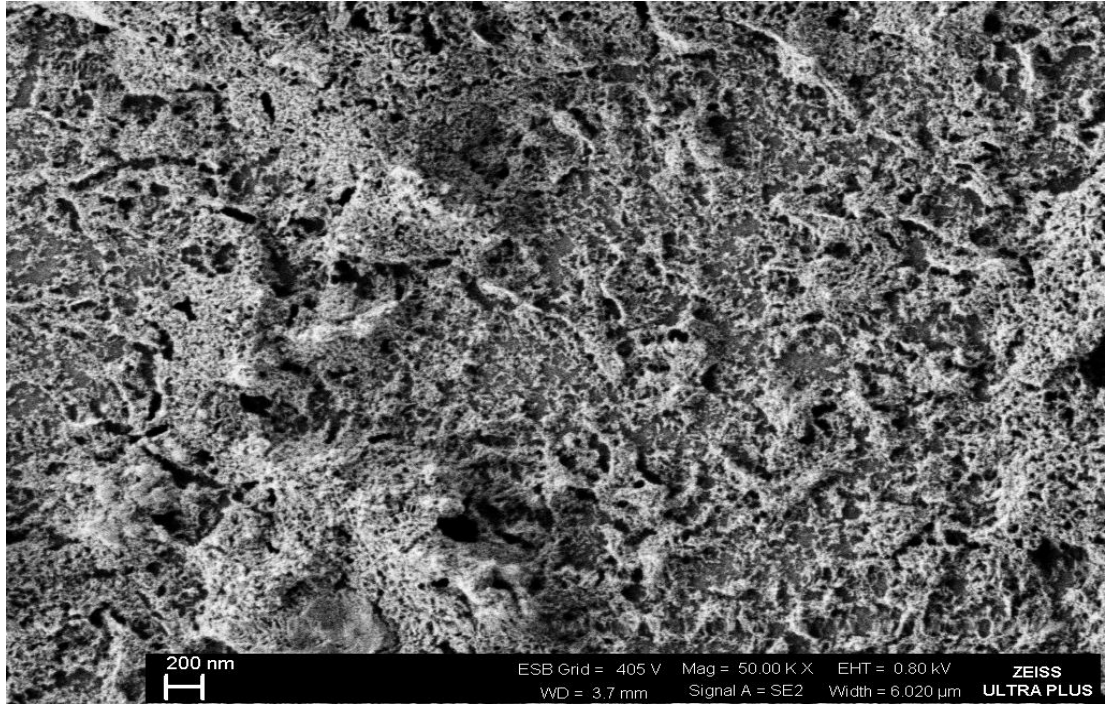


Şekil 4.5. 372 nm kalınlığındaki MnS ince filminin X-ışını kırınım deseni

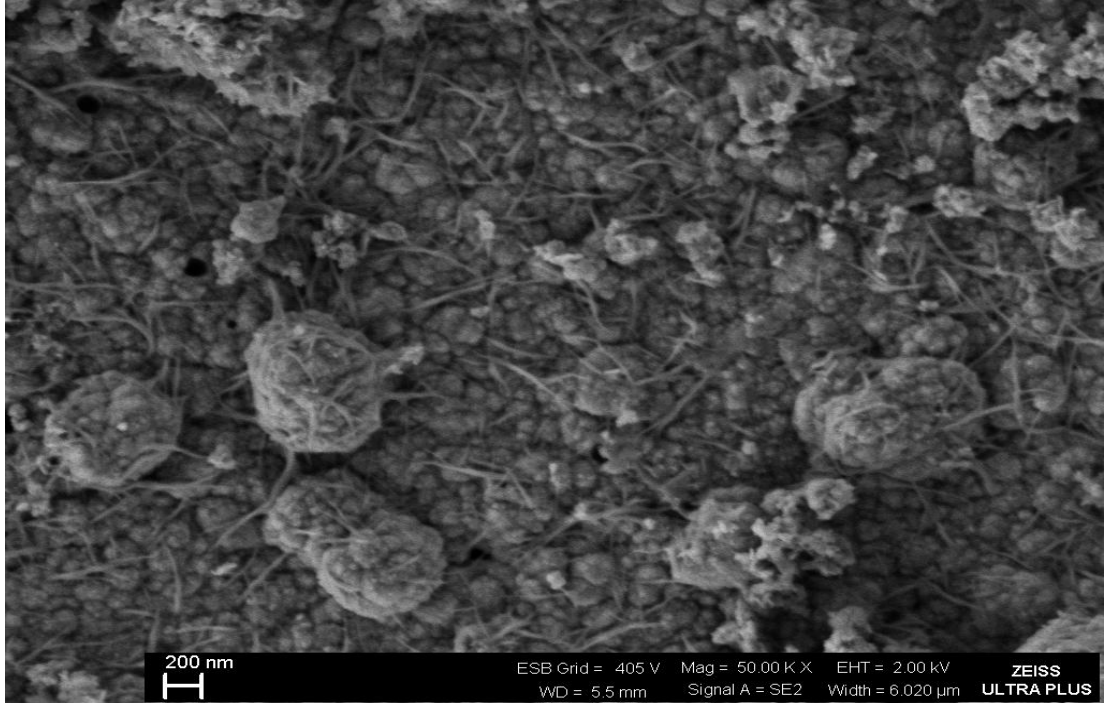
4.1.2. İnce filmlerin yüzey görüntüleri

Yarıiletken ince film şeklinde elde edilen bir malzemenin yüzey özellikleri gerek elektriksel gerekse optik parametreleri önemli ölçüde etkilemektedir. Bu durum da malzemenin opto-elektronik aygıtlarda kullanım verimini etkileyecek önemli bir faktör olacaktır. Örneğin, filmlerin yüzey pürüzlülüğündeki artış fotovoltaiik güneş pillerinin veriminde bir azalmaya neden olacaktır. Dolayısı ile elde edilen filmlerin yüzey özellikleri ayrıntılı bir şekilde analiz edilmelidir. Bunun için kullanılan en yaygın tekniklerden biri de taramalı elektron mikroskobudur (SEM). SEM incelemesi sonucunda elde edilen filmin pürüzlülüğü, tabana tutunması, homojenliği ve yüzey kusurları hakkında bilgi edinilebilir. MnS ince filminin yüzey görüntüleri FEI Quanta 200 FEG model Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) cihazı kullanılarak alınmıştır.

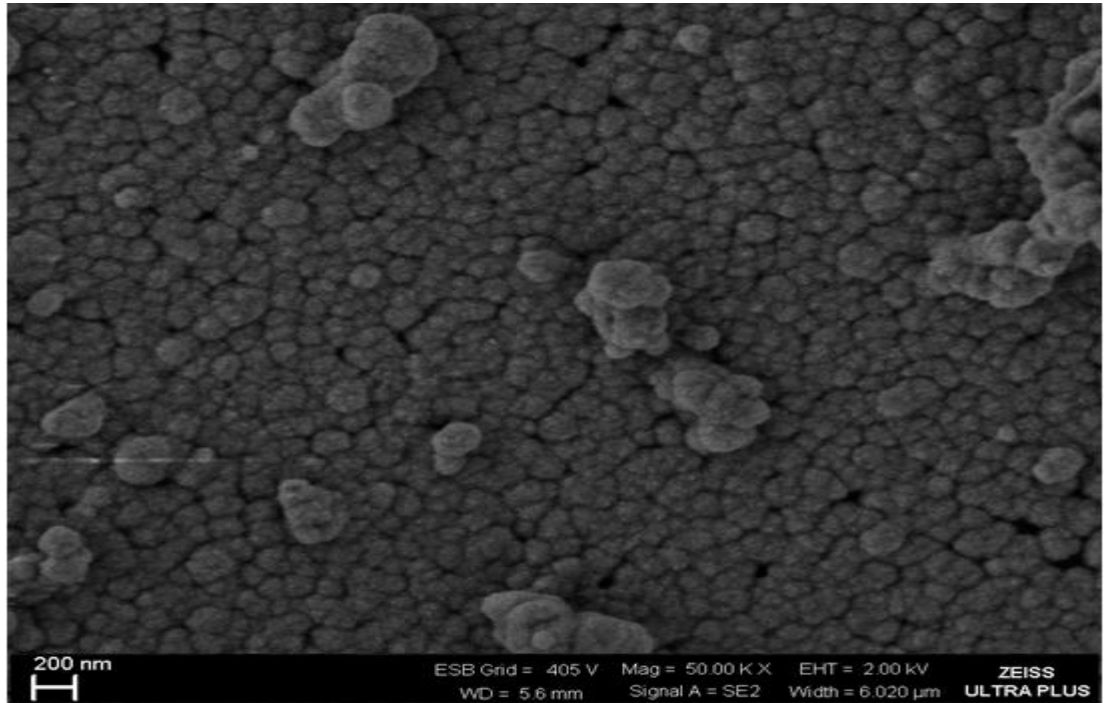
SILAR tekniği ile büyütülen MnS ince filmlerinin yüzey özelliklerini ve film kalınlığının bu özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır. 180, 240, 315, 350 ve 372 nm kalınlığa sahip MnS ince filmlerinin 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri şekil 4.6-10'da sırasıyla verilmiştir.



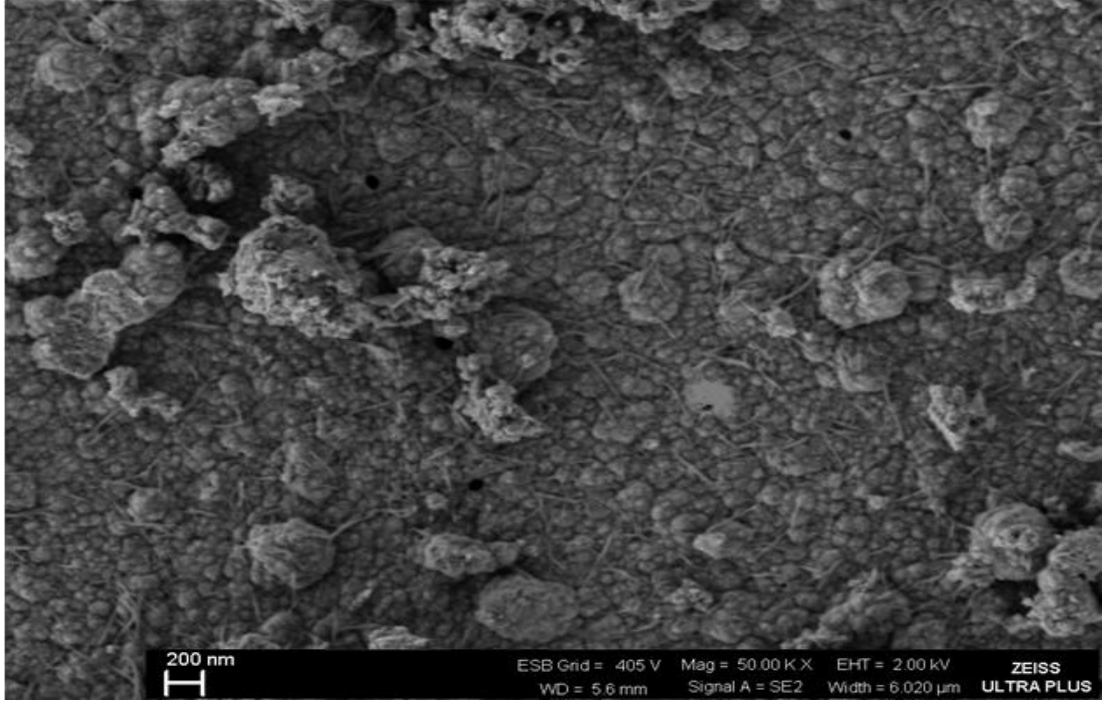
şekil 4.6. 180 nm kalınlığındaki MnS ince filminin 50000 büyütmedeki SEM görüntüsü



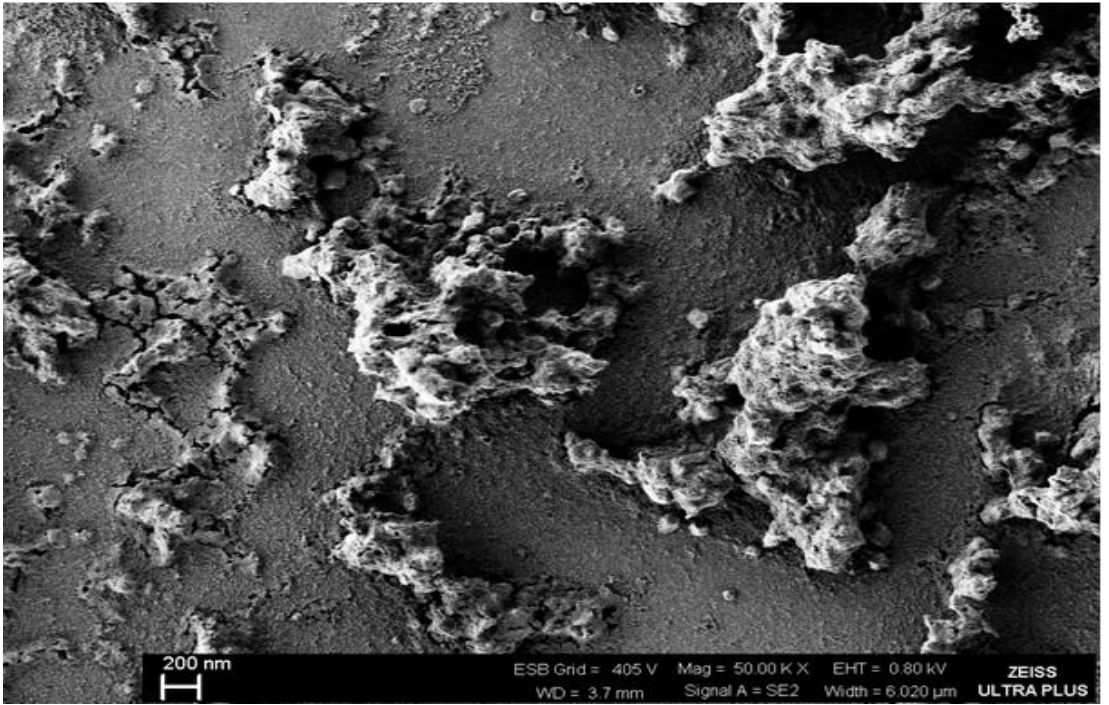
Şekil 4.7. 240 nm kalınlığındaki MnS ince filminin 50000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 4.8. 315 nm kalınlığındaki MnS ince filminin 50000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 4.9. 350 nm kalınlığındaki MnS ince filminin 50000 büyütmedeki SEM görüntüsü



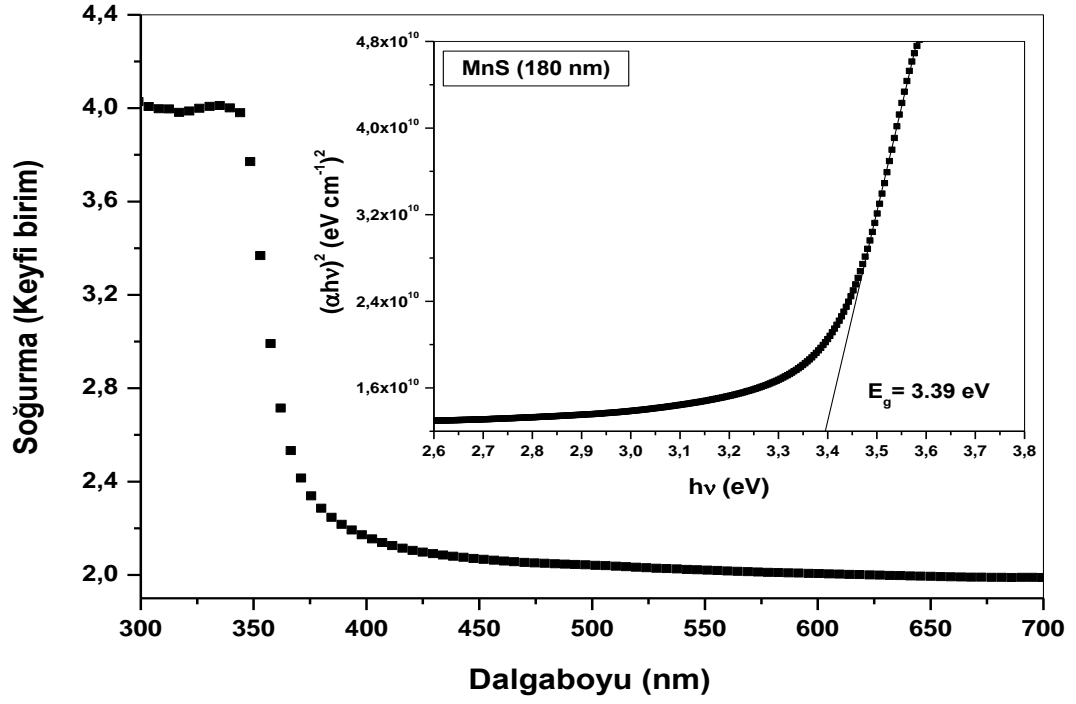
Şekil 4.10. 372 nm kalınlığındaki MnS ince filminin 50000 büyütmedeki SEM görüntüsü

4.2. Optik Karakterizasyon

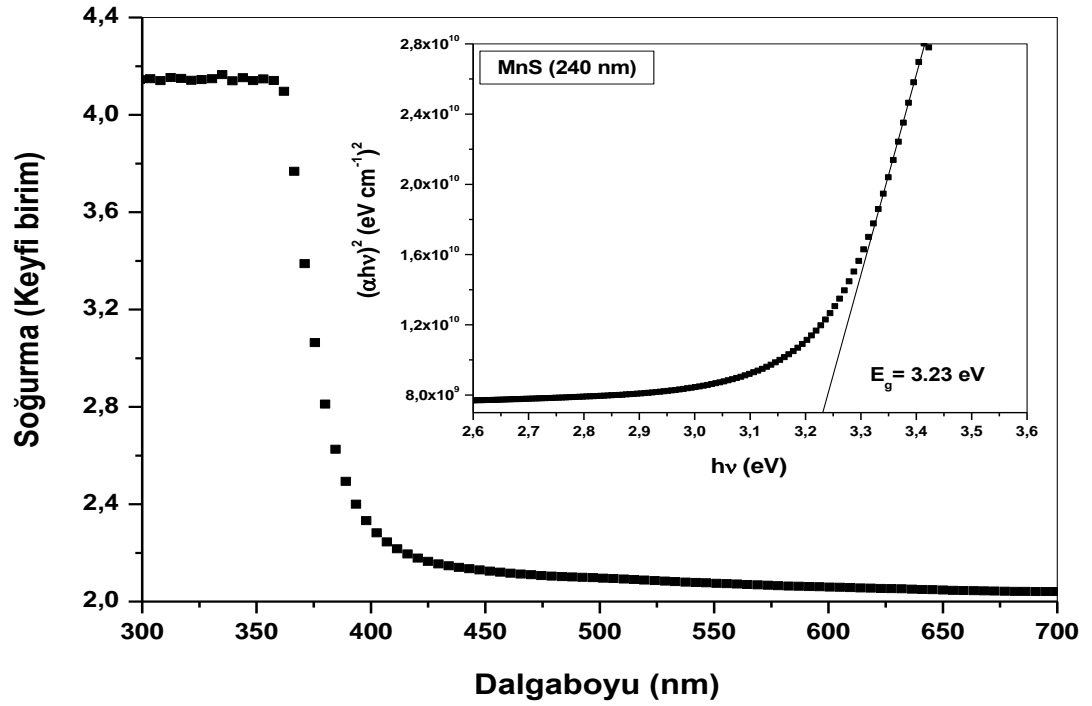
4.2.1. İnce filmlerin optik soğurma ölçüleri

SILAR tekniği ile büyütülen MnS ince filmlerinin optik özelliklerini ve film kalınlığının bu özellikler üzerinde etkisini incelemek amacıyla filmlerin optik soğurma ölçümleri $\pm 0,3$ nm hassasiyete sahip ve çalışma aralığı dalga boyu cinsinden 190-1100 nm olan Perkin Elmer UV/VS Lambda 2S spektrometresi ile alınmıştır. Oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak soğurma spektrumu ve $(\alpha hv) = A(hv - E_g)^{1/2}$ denklemine göre $(\alpha hv)^2$ (eVcm^{-1})²'nin enerjiye bağlı grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler yardımıyla ince filmlerin yasak enerji aralığı belirlenmiş ve film kalınlığı ile yasak enerji aralığının değişimi incelenmiştir.

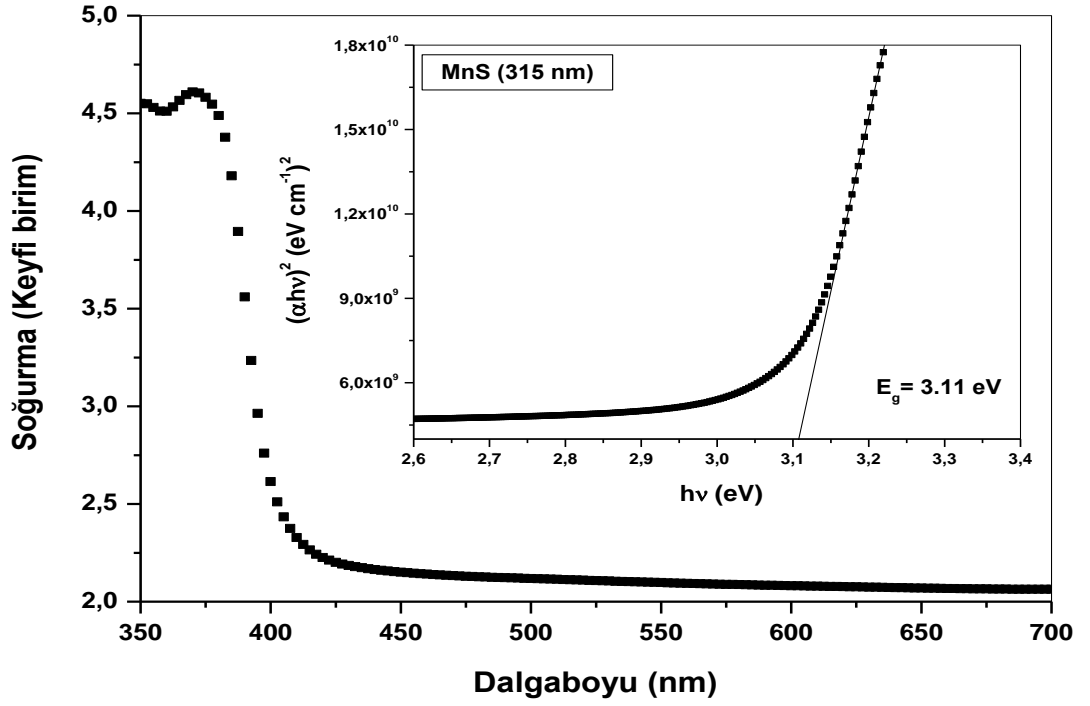
SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine büyütülen MnS ince filmleri için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen soğurma spektrumu ve $(\alpha hv)^2$ (eVcm^{-1})²'nin enerjiye bağlı grafikleri sırası ile Şekil 4.11-14'de verilmiştir. XRD ve SEM ölçülerinden de görüldüğü gibi 372 nm film kalınlığında MnS ince filmi bozulduğu için bu kalınlıkta soğurma ölçümü alınamamıştır.



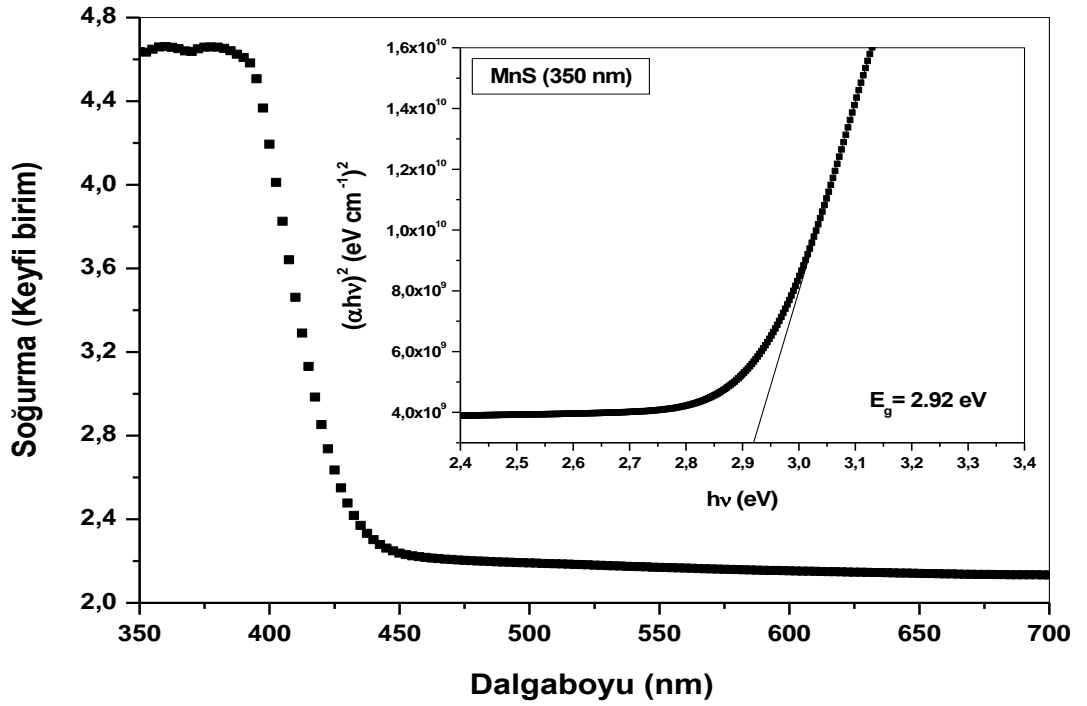
Şekil 4.11. 180 nm kalınlığındaki MnS ince filminin soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye bağlı değişimi



Şekil 4.12. 240 nm kalınlığındaki MnS ince filminin soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye bağlı değişimi



Şekil 4.13. 315 nm kalınlığındaki MnS ince filminin soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye bağlı değişimi

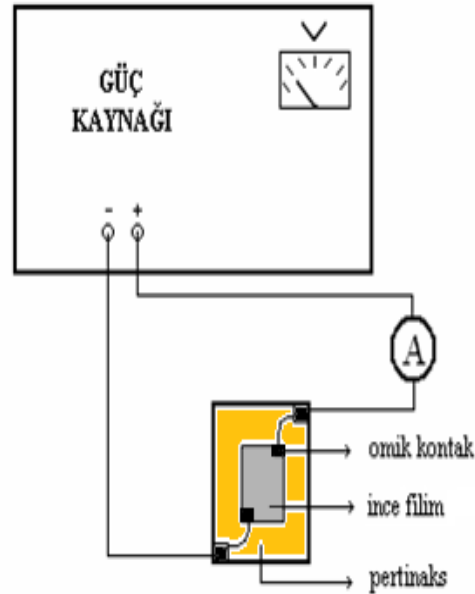


Şekil 4.14. 350 nm kalınlığındaki MnS ince filminin soğurma spektrumu ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye bağlı değişimi

4.3. Elektriksel Karakterizasyon

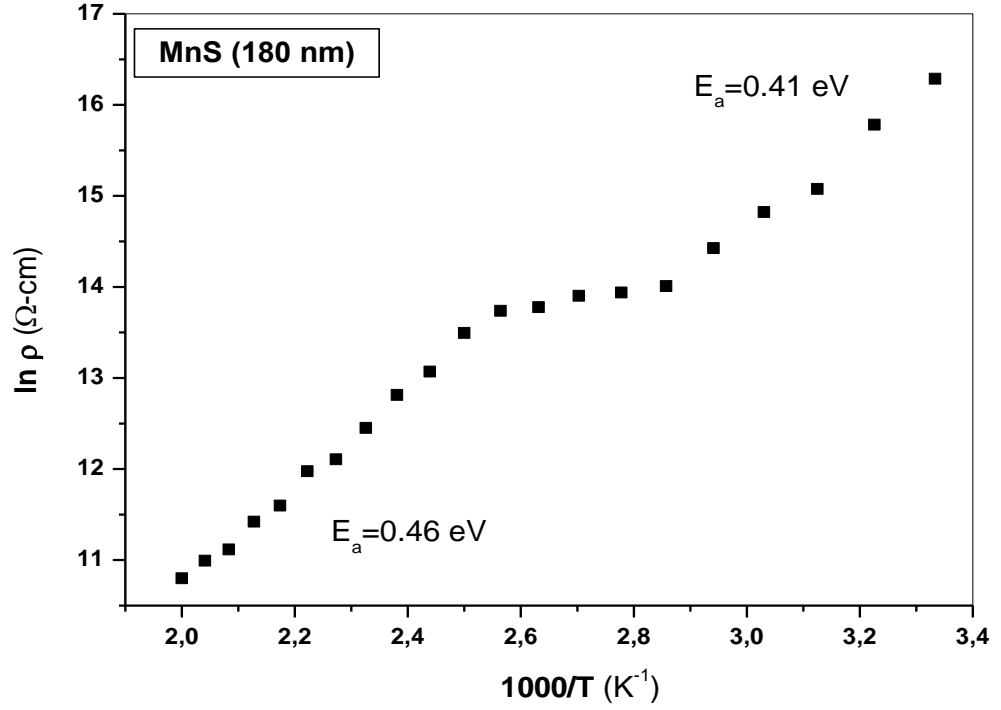
4.3.1. İnce filminin elektriksel ölçümleri

Film kalınlığının, SILAR tekniği ile büyütülen MnS ince filmlerin öz direnci üzerindeki etkisini araştırmak için iki nokta uç yöntemi kullanılarak sıcaklığa bağlı akım voltaj (I-V) ölçümleri alınmıştır. Büyütülen filmler ilk olarak, belli bölgelerindeki bakır kısımları hidroklorik asit (HCl) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) karışımı kullanılarak baskı devresi çıkarılan bakır pertinaks üzerine yapıştırıldı. Sonra numune ve pertinaks üzerine Şekil 4.15'te gösterildiği gibi kontaklar yapılarak kapalı devre soğutma sistemine yerleştirildi. Akım ölçme işlemi 0,000001µA hassasiyetine sahip Keithley 487 pikoampermetresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistem önce 300 K sıcaklığına getirildi ve kontaktardan numuneye 100 V sabit gerilim uygulayarak numune üzerinden geçen akım ölçüldü. Aynı işlem 500 K sıcaklık değerine kadar 10 K adımlarla tekrarlandı. Her bir sıcaklık değişiminde sistem dengeye gelmesi için birkaç dakika beklendi. Elde edilen ölçümler ve (3.8) ifadesi yardımıyla MnS ince filmlerin öz direncinin sıcaklığa bağlı değişimi incelendi.

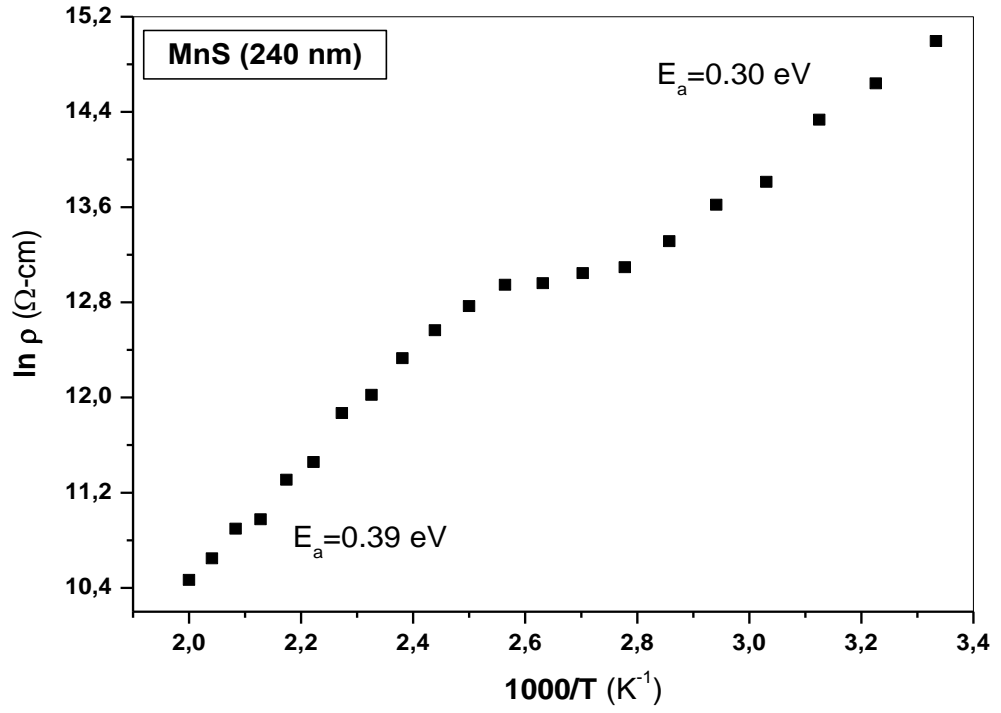


Şekil 4.15. İki nokta uç yöntemiyle öz direnç ölçümü için deney düzeneği

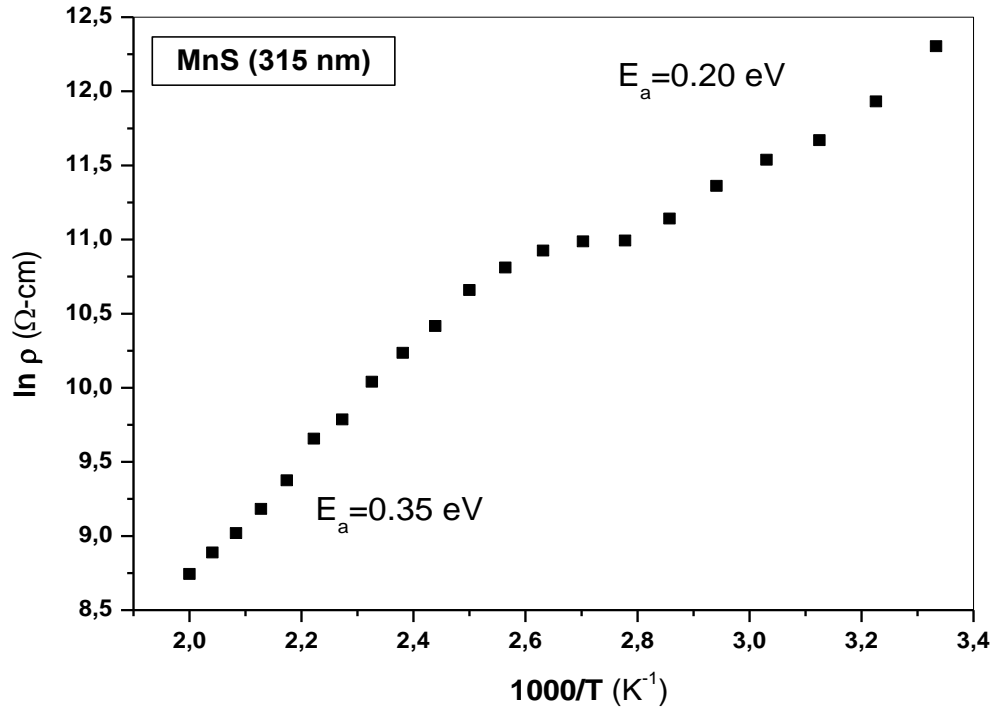
SILAR tekniği ile büyütölen MnS ince filmlerinin sıcaklığa bağlı alınan I - V ölçöleri kullanarak çizilen sıcaklığa bağlı öz direnç değişimleri Şekil 4.16-19'da verilmiştir. XRD ve SEM ölçölerinden göröldüğü gibi 372 nm film kalınlığında MnS ince filmi bozulduğu için I - V ölçümü alınamamıştır.



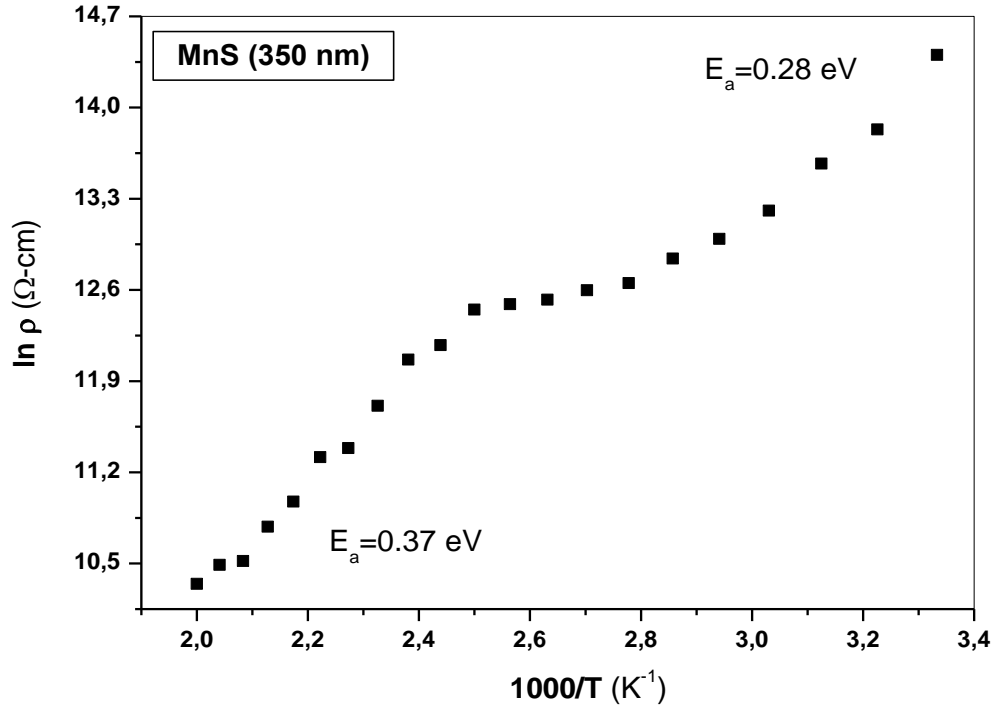
Şekil 4.16. 180 nm kalınlığındaki MnS ince filminin $\ln \rho$ - $1000/T$ değişimi



Şekil 4.17. 240 nm kalınlığındaki MnS ince filminin $\ln\rho$ -1000/T değişimi



Şekil 4.18. 315 nm kalınlığındaki MnS ince filminin $\ln\rho$ -1000/T değişimi



Şekil 4.19. 350 nm kalınlığındaki MnS ince filminin $\ln\rho$ -1000/T değişimi

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada; MnS ince filmleri vakum gerektirmeyen, geniş yüzeylere film büyütme imkânı sunan, uygulanabilirliği ve kontrol edilebilen parametreler açısından ucuz ve basit olması nedeniyle SILAR tekniği kullanılarak cam taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Büyütme işleminde büyütme şartları, kullanılan çözelti türleri ve konsantrasyonları, daldırma süresi gibi parametrelerin en uygun değerleri için SILAR tekniği ve bu ince filmler ile ilgili literatür çalmalarının araştırılması yapılmış ve yapılan birçok deneysel çalışma sonucunda mümkün en uygun değerler belirlenmiştir.

Büyütme işleminde kullanılan çözeltilerin türleri ve konsantrasyon değerleri kaliteli film elde etmek için çok önemlidir. Eğer kullanılan çözeltilerin konsantrasyonu olması gereken değerden düşük olursa bu durumda filmler istenilen kalitede büyümeyebilir. (Salunkhe *et al.* 2008). Çözeltilerin konsantrasyonu arttıkça iyonlarında konsantrasyonu artmakta ve böylece film büyümesi kararlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu durumda daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmeleri pek mümkün olamamaktadır. Çözelti konsantrasyonu arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır ve böylece kaliteli ince filmler elde edilebilir. Çözelti konsantrasyonun çok yüksek olması durumunda ise filmler aşırı büyümekte ve filmlerin kristalliğinin bozulmasına neden olmaktadır. Rodriguez *et al.* (2006) ve Salunkhe *et al.* (2008) tarafından sırasıyla ZnO ve CdO ince filmler için çözelti konsantrasyonunun etkisi araştırılmış ve konsantrasyonun filmler için çok önemli bir parametre olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca Lokhande *et al.* (1998) ve Shi *et al.* (2011) tarafından MnS filmlerinin karakteristik özellikleri üzerinde çözelti konsantrasyonu gibi büyütme parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda çözelti türlerinin ve konsantrasyonlarının filmlerin özelliklerini etkilediği sonucuna varılmıştır. MnS ince filmleri için farklı çözeltiler ve farklı konsantrasyon değerleri kullanılarak birçok deney yapılmıştır. Her bir değer için elde edilen filmlerin yapısal, optik ve elektriksel ölçümleri sonucunda filmler için en uygun değerler

belirlenmiştir. MnS ince filmleri için 0,1M MnCl₂ (pH~5,5) katyonik ve 0,05 M Na₂S (pH~12) anyonik çözeltileri büyütme işleminde kullanılmıştır.

MnS ince filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesinde taban malzeme-çözelti ara yüzeyindeki reaksiyon süresi de filmlerin özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi MnS ince filmlerin SILAR tekniği ile büyütülme mekanizmaları dört aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada taban malzemesi, MnCl₂ çözeltisinde 30 s bekletilerek Mn²⁺ iyonlarının yüzeye yapışması sağlanmıştır. İkinci aşamada taban malzemesi saf su içerisinde 50 s çalkalanarak Cl⁻ ve zayıf bağlı Mn²⁺ iyonlarının yüzeyden ayrılması sağlanmıştır. Üçüncü aşamada taban malzemesi Na₂S çözeltisinde 30 s bekletilir ve S²⁻ iyonları ile yüzeye yapışmış Mn²⁺ iyonları arasında reaksiyon gerçekleşir. Dördüncü aşamada ise taban malzemesi saf su içerisinde 50 s çalkalanarak zayıf bağlı MnS parçacıklarının, Na⁺ ve zayıf bağlı S²⁻ iyonlarının taban malzeme yüzeyden atılması sağlanmıştır. Böylece bir SILAR turu tamamlanarak katı MnS ince film tabakası elde edilmiştir. Eğer bu süreler olması gereken değerden küçük veya büyük olursa bu durumda istenilen özellikte, kalitede ve yapıda filmler elde edilemez. Birinci ve üçüncü aşamalarda taban malzeme-çözelti ara yüzeyindeki reaksiyon süresinin yetersiz olması, filmin oluşması için gerekli olan reaksiyonların tamamlanamaması anlamına gelmektedir ve sonuçta film taban malzeme yüzeyinde büyüyememektedir. Reaksiyon süresinin fazla olması durumunda ise filmler aşırı büyümekte, filmlerin homojenliğinin ve kristalliğinin bozulmasına neden olmaktadır. İkinci ve dördüncü aşamadaki saf su içerisindeki bekleme süresinin yetersiz olması Cl⁻, Na⁺, zayıf bağlı Mn²⁺ iyonlarının ve zayıf bağlı MnS parçalarının tabana malzeme yüzeyinden atılması sağlanmamış olur. Bekleme süresinin fazla olması durumunda ise saf suyun taban malzeme yüzeyinde oluşan filmin yüzeyden ayrılmasına neden olmaktadır. Bu dört aşamada kullanılan sürelerin uygun değerleri, ilgili literatür (Pathan *et al.* 2007; Kundakci *et al.* 2008; Shi *et al.* 2011; Yıldırım *et al.* 2012) ve yapılan birçok deney sonucunda belirlenmiştir.

SILAR tur sayısı da kaliteli film büyütülmesi için önemlidir. Tur sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir (Pathan *et al.* 2007; Shinde *et al.* 2007; Yıldırım ve Ateş 2010; Yıldırım *et al.* 2012). Eğer tur sayısı az olursa film kalınlıkları oldukça ince

olacağından dolayı amorf yapıda filmler elde edilecektir. Tur sayısı arttıkça, film kalınlığı arttığı için daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların yapıya girmelerine izin verilmez ve tanecikler arasındaki boşlukların sayısı daha da azalacaktır. Böylece daha kaliteli ince filmler elde edilebilir. Yüksek SILAR tur sayısı da uygun değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaşıncaya bu defa iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacaklar ve böylece filmlerin kalitesi kötüleşecektir. Yapılan deneyler ve ölçümler sonucunda, MnS ince filmler için en uygun SILAR tur sayısı 100 tur (315 nm) olarak belirlenmiştir.

Cam taban malzemeler üzerine büyütülen MnS ince filmlerinin kalınlıkları (3.9) ifadesi kullanılarak tartım metoduyla belirlenmiştir. SILAR tur sayısını 60, 80, 100, 120, 140 kez ayrı ayrı tekrarlayarak sırasıyla 180 nm, 240 nm, 315 nm, 350 nm, 372 nm farklı kalınlıklara sahip MnS ince filmleri elde edilmiştir.

5.1. X-Işını Kırınım (XRD) Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

SILAR tekniği ile cam taban malzeme üzerine farklı kalınlıklarda büyütülen MnS ince filminin XRD desenleri sırası ile Şekil 4.1-5'te verilmiştir. Cam taban malzeme üzerine büyütülen MnS ince filmlerinin yapısal özellikleri üzerinde film kalınlığının etkisi araştırılmıştır. Kırınım desenlerinde bulunan farklı şiddetlere ve yönelimlere sahip pikler filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermiştir. Bu piklerin MnS ince filmine ait olduğu ve filmin kübik β -MnS yapısında kristalleştiği belirlenmiştir (Lokhande *et al.* 1998; Shi *et al.* 2011; JCPDS 40-1288). Bu pikler (111), (200), (220), (222) şeklindedir. Filmin kırınım desenleri incelendiğinde piklerin genişlikleri ve şiddetleri her film kalınlığında farklılık göstermektedir. MnS ince filminin kırınım desenlerinden, film kalınlığı 315 nm'ye arttıkça taban şiddetlerinde düzelme, pik şiddetlerinde (özellikle (111) pikinde) artış ve yarı pik genişliklerinde azalma olduğu görülmüştür. Böylece film kalınlığı ile film kristalliğinin iyileşmesi ve filmin daha kararlı bir hale gelmesi sağlanmıştır. Çünkü kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri büyük ve yarı pik genişlikleri dar ise filmlerde kristalleşmenin iyi olduğu, piklerin şiddetleri küçük ve yarı

pik genişlikleri büyük ise filmlerde kristalleşmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Ancak 350 nm film kalınlığında pik şiddetlerinde bir azalma, yarı pik genişliklerinde artış görülmüştür. Bu durum, bu kalınlıkta film kristalliğinin bozulmaya başladığını göstermiştir. Şekil 4.5'ten, 372 nm film kalınlığında film kristalliği tamamen bozulduğu, filmin amorfılaştığı görülmüştür. Kırınım desenleri incelendiğinde, filmlerin kimyasal olarak büyütülmesinde sıkça karşılaşılan $Mn_x(OH,S)_y$ fazına ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bunun üç farklı nedeni olabilir: Birincisi, büyütme işlemi tamamıyla MnS fazı büyütülmüştür. İkincisi, filmin yapısında az miktarda bulunan $Mn_x(OH,S)_y$ fazının tane sınırları boyunca yerleşmesi sonucu tespit edilememiştir. Üçüncüsü ise, $Mn_x(OH,S)_y$ fazının amorf yapıda olduğu düşünülmüştür (Lokhande *et al.* 1998; Shinde *et al.* 2005, Yılmaz 2011).

(3.1) ifadesi ve XRD ölçüleri kullanılarak (hkl) düzlemlerine ait 2θ açılarının ve düzlemler arası mesafenin (d) film kalınlığı ile değişimi Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çizelge 5.1'den, ölçülen düzlemler arası mesafe değerlerinin standart değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Farklı film kalınlıkları ile 2θ açılarında ve buna bağlı olarak d değerlerinde çok küçük farklılıklar oluşmuştur. Bu farklılıklar, yapı içerisinde oluşan kusurlardan kaynaklandığını söyleyebiliriz. MnS ince filminin (111), (200), (220), (222) pikleri ile wurtzite yapıda kristalleştiği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.1. MnS ince filmlerine ait 2θ ve d değerlerinin film kalınlığı ile değişimi

(hkl)	Standard d (Å)	180 nm		240 nm		315 nm		350 nm		372 nm	
		2 θ (deg.)	d (Å)	2 θ (deg.)	d (Å)	2 θ (deg.)	d (Å)	2 θ (deg.)	d (Å)	2 θ (deg.)	d (Å)
(111)	3,028	29,6	3,015	29,5	3,025	29,4	3,035	29,2	3,055	29,3	3,045
(200)	2,622	34,2	2,619	34,1	2,627	34,1	2,627	34,0	2,634	-	-
(220)	1,854	49,2	1,850	49,1	1,853	49,1	1,853	49,1	1,853	49,1	1,853
(222)	1,514	61,3	1,510	61,2	1,513	-	-	61,2	1,510	61,3	1,510

Farklı film kalınlıklarındaki MnS ince filmleri için şiddeti en yüksek olan (111) düzleminin kırınım ölçüleri, (3.2) ve (3.3) ifadeleri kullanılarak tane büyüklüğü (D) ve dislokasyon yoğunluğu (δ) değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.2'de verilmiştir. İlgili

düzlemin yarı pik genişliği (FWHM), tane büyüklüğü ve dislokasyon yoğunluğu filmin kristalleşme seviyesi hakkında bilgi verir. Tane büyüklüğünün büyük, yarı pik genişliğinin ve dislokasyon yoğunluğunun küçük olması filmin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir (Callister 1997; Yıldırım 2012, Akaltun *et al.* 2012). SILAR tur sayısı ile taneler birleşerek tane büyüklüğünün ve film kalınlığının artmasına neden olurlar. Tane büyüklüğünün artması ile taneler arasındaki yarıkların, boşlukların ve dislokasyon olarak görünen tane sınırlarının sayısında bir azalma olacaktır. Çizelge 5.2 de görüldüğü gibi film kalınlığı arttıkça tane büyüklüğünün arttığı, dislokasyon yoğunluğunun ve yarı pik genişliğinin azaldığı belirlenmiştir. 315 nm film kalınlığında tane büyüklüğünün en büyük ve dislokasyon yoğunluğunun en küçük olduğu görülmüştür. Bu da, 315 nm film kalınlığındaki MnS ince filminin kristalleşme seviyesinin en iyi olduğunu göstermiştir. 350 nm ve 372 nm kalınlıktaki filmlerde ise film kristalliğinin bozulduğu ve kusur yoğunluğunun arttığı Çizelge 5.2'den de görülmektedir.

Çizelge 5.2. MnS ince filmlerine ait yarı pik genişliği (FWHM), tane büyüklüğü (D) ve dislokasyon yoğunluğu (δ) değerlerinin film kalınlığı ile değişimi

MnS	180 nm	240 nm	315 nm	350 nm	372 nm
FWHM	1,0388	0,5738	0,3735	0,7562	1,1287
D (nm)	7,909	14,316	21,989	10,856	7,274
$\delta \times 10^{-4} (\text{nm}^{-2})$	159,866	48,793	20,682	84,852	188,996

5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçülerin Değerlendirilmesi

SILAR tekniği ile büyütülen MnS ince filminin yüzey özelliklerini ve film kalınlığının bu özellikler üzerinde etkisini incelemek amacıyla filmlerin SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.6-10'da sırası ile 180, 240, 315, 350 ve 372 nm film kalınlıklarında olan MnS ince filminin 50000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde parlak bölgelerle birlikte nispeten karanlık bölgeler de görülmektedir. Bu durum farklı yüksekliklerden gelen elektron sinyallerinin sonucudur ve ince filmlerin kalınlık olarak

homojen olmadığını göstermektedir. Filmlerdeki daha karanlık görülen bölgelerdeki oluşumlar daha küçük tanelerden veya boşluklardan oluşmakta, nispeten daha kalın olan parlak bölgelerdeki oluşumlar ise daha büyük tanelerden oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.6'da 180 nm kalınlıkta olan MnS filminin SEM görüntüsünden, taban malzeme yüzeyinde yoğun bir tabakalaşmanın ve homojenliği bozan büyümenin olduğu görülmektedir. Şekil 4.7-8'deki görüntülerden, film kalınlığı arttıkça boşlukların ve yüzey pürüzlülüğünün azaldığı, bölgesel yığılmaların birbirleriyle birleşerek daha homojen ve düzgün bir tabakalaşmanın oluştuğu gözlenmiştir. Özellikle 315 nm kalınlıktaki film yüzeyi diğer görüntülerle karşılaştırıldığında daha yoğun, homojen, tanelerin birbirine daha iyi tutunduğu ve taban malzeme yüzeyinde tabakalaşmanın daha iyi olduğu görülmüştür. 372 nm kalınlıktaki filmin yüzeyinin bozulduğu, tabakalaşmanın azaldığı, boşlukların ve çatlakların arttığı gözlenmiştir.

5.3. Optik Soğurma Ölçülerinin Değerlendirilmesi

SILAR tekniği ile büyütülen farklı kalınlıktaki MnS ince filmleri için oda sıcaklığında alınan soğurma ölçüleri kullanılarak çizilen soğurma spektrumları ve $(\alpha hv)^2$ (eVcm^{-1})²'nin enerjeye bağlı grafikleri sırası ile Şekil 4.11-14'te verilmiştir. XRD ve SEM ölçülerinden görüldüğü gibi 372 nm kalınlıktaki MnS ince filmi bozulduğu için soğurma ölçümü alınamamıştır. Bu grafiklerdeki soğurma spektrumlarından film kalınlığının artması ile soğurma kenarının keskinleştiği ve soğurma şiddetinin arttığı görülmüştür. Film kalınlığının artması ile film kristalliğinin ve yüzey özelliklerinin iyileşmesi filmdeki boşlukların ve çatlakların azalmasına ve soğurmanın artmasına neden olmuştur. Optik soğurma ölçümleri ve (3.4-7) ifadeleri kullanılarak filmlerin yasak enerji aralığı, kırılma indisi ve dielektrik sabiti değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 5.3'te MnS ince filmlerinin yasak enerji aralığı, kırılma indisi, statik dielektrik sabiti (ϵ_0) ve yüksek frekans dielektrik sabiti (ϵ_∞) değerlerinin film kalınlığı ile değişimi verilmiştir. MnS ince filmlerinin yasak enerji aralığı değerlerinin film kalınlığı ile 3,39 eV'tan 2,92 eV'ta azaldığı belirlenmiştir (Lokhande *et al.* 1998; Shi *et al.* 2011; Ulutas 2013). Bu azalmanın birkaç farklı sebebi olabilir: Film kalınlığının artması ile film kristalliğinin ve yüzey özelliklerinin iyileşmesi, atomik uzaklıkların ve tane boyutunun

değişmesi; filmin yapısında az miktarda bulunan ve tane sınırları boyunca yerleşen oksijen kirliliklerinin film kalınlığı ile azalması gösterilebilir (Yılmaz 2011; Yıldırım *et al.* 2012).

Çizelge 5.3. MnS ince filmlerinin yasak enerji aralığının (E_g), kırılma indisinin (n), statik dielektrik (ϵ_0) ve yüksek frekans dielektrik sabitinin (ϵ_∞) film kalınlığı ile değişimi

MnS	E_g (eV)	ϵ_0	Moss İlişkisi		Herve & Vandamme	
			n	ϵ_∞	n	ϵ_∞
180 nm	3,39	8,08	2,37	5,62	2,24	5,02
240 nm	3,23	8,57	2,40	5,76	2,28	5,20
315 nm	3,11	8,94	2,42	5,86	2,31	5,34
350 nm	2,92	9,53	2,46	6,05	2,37	5,62

5.4. Akım-Voltaj Ölçülerinin Değerlendirilmesi

SILAR tekniği ile büyütülen MnS ince filmlerinin elektriksel özellikleri üzerinde film kalınlığının etkisini araştırmak için iki nokta uç yöntemi kullanılarak sıcaklığa bağlı akım-voltaj (I - V) ölçüleri alınmıştır. XRD ve SEM ölçülerinden görüldüğü gibi 372 nm kalınlıkta MnS ince filmi bozulduğu için I - V ölçümü alınamamıştır. I - V ölçüleri ve (3.8) ifadesi kullanılarak filmlerin özdirenç değerleri her bir sıcaklıkta hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı I - V ölçüleri kullanılarak sıcaklığa bağlı özdirenç değişimleri Şekil 4.16-19'da verilmiştir.

Her bir grafik için düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve genel olarak yüksek sıcaklık bölgesindeki aktivasyon enerjisinin düşük sıcaklık bölgesine göre daha büyük değerler aldığı belirlenmiştir. Çizelge 5.4'te MnS ince filmlerinin özdirenç değerinin ve aktivasyon enerjisinin film kalınlığı ve sıcaklık ile değişimi verilmiştir. MnS ince filmlerinin özdirenç değerinin 315 nm film kalınlığına kadar film kalınlığı ile azaldığı görülmüştür. Özdirenç değerinin film kalınlığı ile azalmasının nedenleri şunlar olabilir: Film kalınlığının artması ile film kristalliliğinin ve yüzey özelliklerinin iyileşmesi; filmin yapısında az miktarda bulunan, tane sınırları boyunca yerleşen ve elektriksel iletkenliğe direnç gösteren oksijen

kirliliklerinin film kalınlığı ile azalması; tane boyutunun film kalınlığı ile büyümesi gösterilebilir. Tane boyutunun büyümesi ile taşıyıcı yüklerin tane sınırlarındaki saçılması ve/veya yakalanması azaltılabilir (Reddy *et al.* 2008; Ulutas *et al.* 2012; Yılmaz 2011; Yıldırım *et al.* 2012). Filmlerinin özdirenç değerinin 350 nm film kalınlığında arttığı görülmüştür. Bu artış, film kristalliğinin ve yüzey özelliklerinin kötüleşmesine atfedilmiştir.

Şekil 4.16-19'dan, yarıiletken karaktere uygun olarak özdirencin artan sıcaklık ile azaldığı görülmüştür. Sıcaklığa bağlı özdirenç ölçümlerinden akseptör ve donör tipi tuzak seviyelerinin varlığını görmekteyiz. Sıcaklık arttıkça özdirenç azalmakta, belli bir sıcaklık seviyesinde bir plato bölgesi oluşturup doyuma ulaşmıştır. Sıcaklık artırılmaya devam ettikçe özdirenç tekrar azalmaya devam ettiği görülmüştür. Öncelikle sıcaklık artırıldığında iletkenlik bandının altında bulunan donör tipi tuzak seviyeleri iyonlaşmaktadır. Bu sayede iletkenlik bandında ki elektron sayısı arttığı için özdirenç azalmaktadır (düşük sıcaklık bölgesi). Sıcaklık artırılmaya devam edildikçe tüm donör enerji seviyeleri iyonlaşarak bir doyum bölgesi (plato) oluşmaktadır. Sıcaklık arttırılırsa bu defa da akseptör tipi tuzak seviyeleri iyonlaşmaya başlar. Sıcaklık daha da arttırıldığında iyonlaşan akseptör tipi tuzaklara valans bandından elektronlar geçer. Belli bir sıcaklık aralığında sıcaklığın artmasına rağmen özdirencin azalmaması bir plato bölgesinin oluşmasına sebep olur. Sıcaklık daha da arttırıldığında artık tuzak seviyelerinin tamamı iyonlaşmıştır ve elektron geçişi sadece valans bandından iletkenlik bandına olur. Böylece iletkenlik bandındaki elektron sayısı artar ve bu artış özdirencin azalmasına sebep olur (yüksek sıcaklık bölgesi). Aktivasyon enerjileri de bu tuzak seviyelerinin varlığını göstermektedir. Düşük sıcaklık bölgesindeki kusur seviyeleri donör tipi kusur seviyeleri olup bunları küçük aktivasyon enerjileri ile uyarabiliriz. Yüksek sıcaklık bölgesindeki akseptör tipi kusur seviyelerini uyarmak daha zordur. Bunlar için daha yüksek aktivasyon enerjileri gerekmektedir.

Termal elektromotor kuvveti ölçümü tekniği ile MnS ince filmlerinin p-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.4. MnS ince filmlerinin özdirenç (ρ) değerinin ve aktivasyon enerjisinin (E_a) film kalınlığı ve sıcaklıkla değişimi

MnS	ρ (Ω -cm)		E_a (eV)	
	300 K	500 K	Düşük sıcaklık bölgesi	Yüksek sıcaklık bölgesi
180 nm	$11,84 \times 10^6$	$4,90 \times 10^4$	0,41	0,46
240 nm	$3,25 \times 10^6$	$3,52 \times 10^4$	0,30	0,39
315 nm	$2,21 \times 10^5$	$6,27 \times 10^3$	0,20	0,35
350 nm	$1,80 \times 10^6$	$3,11 \times 10^4$	0,28	0,37

Bu çalışmayla; son yıllarda opto-elektronik teknolojisinde önemi giderek artan manyetik yarıiletken bileşiklerden olan MnS ince filmleri vakum gerektirmeyen, geniş yüzeylere film büyütme imkânı sunan, uygulanabilirliği ve kontrol edilebilen parametreler açısından ucuz ve basit olması nedeniyle SILAR tekniği kullanılarak cam taban malzemeler üzerine başarılı bir şekilde büyütülebileceği belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda SILAR tekniği kullanılarak manyetik yarıiletken ince filmlerin büyütülmesine devam edilecek ve bu ince filmlerin yapısına farklı oranlarda uygun elementler ekleyerek doping konsantrasyonunun etkisi araştırılacaktır. Ayrıca, bu ince filmlerin manyetik özellikleri detaylı bir şekilde araştırılarak, opto-elektronik teknolojisinde üretime katkı yapılacaktır.

KAYNAKLAR

- Akaltun, Y., Yıldırım, M.A., Ateş, A., Yıldırım, M., “Zinc concentration effect on structural, optical and electrical properties of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ thin films”, *Materials Research Bulletin*, (2012)
- Caferov, T., “Yarıiletken Fiziği-1”, *Y.T.Ü. Basım-Yayın Merkezi*, Sayı: YTÜ.FE.DK.-98.0365. (1998).
- Callister, W. D., *Materials science and engineering-an introduction*, New York: John Wiley and Sons. (1997).
- Chopra, K., Kaur, I., “Thin Film Device Applications”, *Plenum Pres*, New York, 244. (1983).
- Cullity, B. D., Stock, S. R., “Elements of X-Ray Diffraction”, *Third Ed. Prentice-Hall*, New York. (2001).
- Fan, D., Wang, H., Zhang, Y., Cheng, j., Wang, B., Yan, H.,. “Preparation of crystalline MnS thin films by chemical bath deposition”, *Materials Chemistry and Physics*, (2002).
- Gümüş, C., Ulutaş, C., Esen, R., Özkendir, O. M., Ufuktepe, Y., “Preparation and characterization of crystalline MnS thin films by chemical bath deposition, *Thin Solid Films*, Adana, (2005).
- Kale, R. B., and Lokhande, C. D., “Room temprtature deposition of ZnSe thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method”, *Mater Res. Bull.*, (2004).
- Kittel, C., 1986. “Introduction to Solid State Physics”. *John Wiley & Sons*, Inc.,USA.
- Kundakçı, M., Ateş, A., Astam, A., Yıldırım, M., “Structural, optical and electrical properties of CdS, $Cd_{0,5}In_{0,5}S$ and In_2S_3 thin films grown by SILAR method”, *Physica E*, (2007).
- Lokhande, C. D., Ennaoui, A., Patil, P. S., Giersig, M., Muller, M., Diesner, K., Tributsch., “Process and characterization of chemical bath deposited manganese sulphide (MnS) thin films”, *Thin Solid Films*, (1998).
- Ma, D. Huang, S., Zhang, L., “One-pot synthesis and magnetic, electrical properties of single-crystalline”, *Chemical Physics Letters*, (2008).
- Mezrag, F., Bouarissa, N., Boucenna, M., Hannachi, L., “Refractive index and dielectric contants of katice matched and mismatched $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ quaternary alloys”, *Physica Scripta*, (2010).
- Nicolau, Y. F., and Menard J. C.,. “Solution growth of ZnS, CdS and $Zn_{1-x}Cd_xS$ thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism”. *Journal of Crystal Growht.* 92, 128-142. (1988)
- Pathan, H. M., Lokhande, C. D., “Deposition of metal chalconide thin films by succesive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method”. *Bull. Mater. Sci.*, 27(2), 85-111, (2004).
- Pathan, H. M., Kale, S. S., Lokhande, C. D., Han, S. H., Joo, O. S., “Preparation and characterization of amorphous manganese sulfide thin films by SILAR method”, *Materials Research Bulletin*, (2006).
- Reddy, D. S., Rao, K. N., Gunasekhar, K. R., Reddy, N. K., Kumar, K. S., Reddy, P. S., “Annealing effect on structural and electrical properties of thermally evaporated $Cd_{1-x}Mn_xS$ nanocrystalline films”, *Materials Research Bulletin*, (2008).

- Ristov, M., Sinadinovski, Gj., Grozdanov, I., "Chemical deposition of Cu₂O thin films". *Thin Solid Films*, 123, 63-67. (1985).
- Rodriguez J., Maldonado A., Delgado G., Perez R., Olvera L., "Influence of the molar concentration and substrate temperature on fluorine-doped zinc oxide films chemically sprayed". *Materials Letters* 60, 1594–1598. (2006)
- Salunkhe, R. R., Lokhande, C. D., "Effect of film thickness on liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of SILAR deposited CdO thin films". *Sensors and Actuators B*, 129, 345-351. (2008).
- Shi, Y., Xue, F., Li, c., Zhao, Q., Qu, Z., "Preparation and hydrothermal annealing of pure metastable β -MnS thin films by chemical bath deposition (CBD)", *Materials Research Bulletin*, (2010).
- Shinde, V. R., Lokhande, C. D., Mane, R. S., Han, S., "Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect". *Applied Surface Science*, 245, 407-413, (2005).
- Smith, W. F., "Principles of Materials Science and Engineering", *McGraw-Hill, Inc*, USA, (1990).
- Tezcan, R., Tezcan, H., "Metaller Kimyası", *Nobel Akademik Yayıncılık*, 3, Ankara, (2007).
- Ulutaş, C., Guneri, E., Kırmızıgül, F., Altındemir, G., Gode, F., Gümüş, C., " γ -MnS thin films prepared by chemical bath deposition: Effect of bath temperature on their physical properties", *Materials Chemistry and Physics*, (2012).
- Wasa, K. and Hayakawa, S., "Handbook of Sputtering Deposition Technology", *Noyes Publication*. (1992).
- Yıldırım, M. A., Akaltun, Y., Ateş, A., "Characteristics of SnO₂ thin films prepared by SILAR", *Solid State Sciences*, (2012).
- Yıldırım, M. A., "The effect of copper concentration on structural, optical and dielectric properties of Cu_xZn_{1-x}S thin films", *Optics Communications*, (2012)
- Yıldırım, M. A., Ateş, A., "Structural, optical and electrical properties of CdO/Cd(OH)₂ thin films grown by the SILAR method". *Sensors and Actuators A: Physical*, 155, 272-277, (2009).
- Yıldırım, M. A., Ateş, A., "Influence of films thickness and structure on the photo-response of ZnO films". *Optics Communications*, 283, 1370-1377, (2010).
- Yılmaz, A., "Characterization of MnS films deposited by the spray pyrolysis method", *Physica Scripta*, (2011).
- Yu, X., Li-yun, C., Jian-feng, H., Jia, F., Chun-yan, Y., "Influence of S/Mn molar ratio on the morphology and optical property of γ -MnS thin films prepared by microwave hydrothermal", *Journal of Alloys and Compounds*, (2012).
- Zor, M., "Spray-Pyrolysis ile elde edilen AgInS₂ bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri". Doçentlik Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara, (1982).

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzincan'da doğan İlke CAVANMİRZA ilk, orta ve lise öğrenimini Balıkesir'in Susurluk ilçesinde tamamladı. 2005 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı ve 2009 yılında aynı bölümden mezun oldu. 2010 yılında Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.