

**Bi-Se İNCE FİLMERİN ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**2016  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ**

**Fatih AYDIN**

**Bi-Se İNCE FİLMLEİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Fatih AYDIN**



**Karabük Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Elektrik-Elektronik Mühendisliği**

**Anabilim Dalında**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Olarak Hazırlanmıştır**

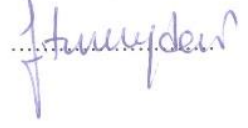
**KARABÜK**

**Haziran 2016**

Fatih AYDIN tarafından hazırlanan " Bİ-SE İNCE FİLMLEİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU " başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL

Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir. 06/06/2016

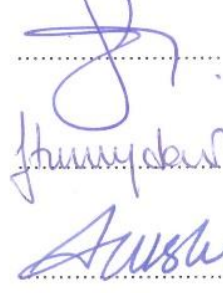
Unvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

Başkan: Doç. Dr. Serkan ISLAK (KÜ)

Üye : Doç. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Habibe TECİMER (KBÜ)

İmzası



...../...../2016

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü





*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

Fatih AYDIN

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### Bi-Se İNCE FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatih AYDIN

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL

Haziran 2016, 72 sayfa

BiSe ince filmlerin farklı alt taban üzerine büyütülmesinde kimyasal depolama metodu kullanılmıştır. Üretilen ince filmler cam, PMMA, ITO ve Si wafer alt tabaka malzemeleri üzerine büyütülmüştür. İnce filmlerin üretiminde depolama zamanı, depolama sıcaklığı ve pH değerleri sabit tutulmuştur. İnce filmlerin yapısal, yüzeysel, optiksel, elektriksel ve manyetik özellikleri sırası ile XRD, SEM, EDX, AFM, yüzey gerilimi ve temas açısı ölçüm cihazı, UV-VIS spektrofotometresi ve Hall etkisi ölçüm cihazı ile analizleri yapılmıştır. BiSe ince filmlerinin kristal yapısı ve parametreleri, tane boyutu, dislokasyon yoğunluğu, birim alan başına kristallenme sayısı, yüzey morfolojisi ve bileşim analizi, yüzey gerilimleri, optik özellikleri, taşıyıcı konsantrasyonları, taşıyıcı tipleri, Hall mobiliteleri ve voltajları, I-V karakteristikleri ve magnetodirenç değişimleri incelenmiştir.

**Anahtar Sözcükler :** Kimyasal depolama yöntemi (CBD), bizmut selenit ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) ince filmler.

**Bilim Kodu** : 905.1.092

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **Bi-Se THIN FILMS PRODUCTION AND CHARACTERIZATION**

**Fatih AYDIN**

**Karabük University**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Department of Electrical and Electronics Engineering**

**Thesis Advisor:**

**Assoc. Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL**

**June 2016, 72 pages**

Chemical bath deposition method has been used for growing BiSe thin films on various substrate. The produced thin films has been grown on substrates as glass, PMMA, ITO and Si wafer. Deposition time, deposition temperature and pH are kept to be constant during the production of thin films. The structural, surface morphology, optical, electrical and magnetic properties of thin films are examined by XRD, SEM, EDX, AFM, surface tension and contact angle device, UV-VIS spektrofotometer and Hall effect device, respectively. Crystal structure and parameters, crystal size, dislocation density, crystallization amount per area, structural morphology and composition analysis, surface tensions, optical measurements, carrier concentrations, carrier types, Hall mobilities and voltages, I-V characteristics and magnetoresistance changes of the BiSe thin films were examined.

**Key Words** : Chemical bath deposition method (CBD), bismuth selenide ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) thin films.

**Science Code** : 905.1.092

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıŐmasının gerçekleŐmesinde, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında engin bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, yönlendiren ve destekleyen sayın Hocam Doç. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

KBÜ-BAP-16/1-YL-143 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Desteklerinden dolayı Karabük Üniversitesine ve KBÜ-BAP birimine teşekkür ederiz.

Babam, annem, eŐim başta olmak üzere sevgili aileme ve ailemizin yeni üyesi küçük kızım Elif' e benden hiçbir yardımı esirgmeden benimle ve yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiii
BÖLÜM 1. ....	1
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2. ....	3
2.1. İLETKEN, YALITKAN, YARIİLETKEN .....	3
2.2. YARIİLETKENLER.....	5
2.3. YARIİLETKEN TÜRLERİ .....	6
2.3.1. Gerçek (Has) Yarıiletkenler.....	6
2.3.2. Katkılı Yarıiletkenler .....	8
2.3.2.1. n-tipi Yarıiletkenler.....	8
2.3.2.2. p-tipi Yarıiletkenler.....	9
2.4. YARIİLETKENLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ .....	10
2.4.1. Optik Özellikler .....	10
2.4.2. Optik Geçişler.....	11
BÖLÜM 3. ....	16
YARIİLETKEN İNCE FİMLER.....	16
3.1. İNCE FİLM ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	17
3.1.1. Buhar Fazda Büyütme .....	17



	<b><u>Sayfa</u></b>
3.1.1.1. Kimyasal Buhar Biriktirme (CBD).....	17
3.1.1.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) .....	18
3.1.2. Sıvı Fazda Büyütme.....	20
3.1.2.1. Sol-Jel .....	20
3.1.2.2. Kimyasal Banyo.....	21
3.1.2.3. Elektrokimyasal Yöntem (Elektroliz).....	22
3.1.3. Katı Fazda Büyütme .....	22
3.1.3.1. Mekanik Aşındırma .....	22
3.1.3.2. Devitrifikasyon .....	23
3.2. ABSORPSİYON .....	23
3.2.1. Soğurma Katsayısının Hesaplanması .....	24
<b>BÖLÜM 4. ....</b>	<b>29</b>
<b>LİTERATÜR TARAMASI.....</b>	<b>29</b>
<b>BÖLÜM 5. ....</b>	<b>34</b>
<b>MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>34</b>
5.1. KİMYASAL BANYO DEPOLAMA METODU .....	34
5.2. KİMYASAL BANYO DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE BiSe İNCE FİLMLEİNİN ÜRETİMİ.....	35
5.2.1. Cam Altıtabanların Hazırlanışı .....	35
5.2.2. Sodyum Selenesülfid ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ) Çözeltilisinin Hazırlanması .....	36
5.2.3. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemiyle BiSe İnce Filmlerin Elde Edilmesi .....	36
5.3. İNCE FİMLERİN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN CİHAZLAR .....	37
5.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	37
5.3.2. Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDX) Analizi .....	38
5.3.3. X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD) .....	38
5.3.4. UV-VIS (Ultraviolet and Visible) .....	39
5.3.5. AFM (Atomic Force Microscobe) .....	40
5.3.6. Temas Açısı Ve Yüzey Gerilimi Ölçme Cihazı .....	41
5.3.7. Hall Etkisi Ölçümü Cihazı.....	41

	<b><u>Sayfa</u></b>
5.3.8. Çözelti Hazırlamada Kullanılan Cihazlar .....	43
<b>BÖLÜM 6.</b> .....	<b>44</b>
<b>DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>44</b>
6.1. FİLMERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ VE ANALİZİ .....	44
6.1.1. XRD Analizi .....	44
6.1.2. Yüzey Özellikleri (SEM) Ve Bileşim Analizi (EDX) .....	47
6.2. YÜZEY GERİLİMLERİ VE TEMAS AÇILARI .....	52
6.3. FİLMERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ .....	55
6.4. HALL ETKİSİ ÖLÇÜMLERİ VE I-V KARAKTERİSTİĞİ .....	62
<b>BÖLÜM 7.</b> .....	<b>65</b>
<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b> .....	<b>65</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>68</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>72</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Bantlar-Modeli .....	4
Şekil 2.2. Fermi-Diac dağılım fonksiyonu .....	7
Şekil 2.3. Has yarı iletkenin farklı sıcaklıklardaki iletim ve valans bandı .....	8
Şekil 2.4. Silikon kafes.....	9
Şekil 2.5. Bir fosfor atomu içeren silikon kafes .....	9
Şekil 2.6. Enerji bant diyagramı .....	9
Şekil 2.7. İyonizasyon sonucu ortaya çıkan hol .....	10
Şekil 2.8. Enerji bant diyagramı .....	10
Şekil 2.9. Flat band ve E(k)-k çizimi için değişik optik geçişlerin karakteristiği ....	11
Şekil 3.1. İnce film üretim yöntemleri .....	17
Şekil 3.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi .....	18
Şekil 3.3. Buharlaştırma yönteminin şematik gösterilişi.....	19
Şekil 3.4. Sıçratma mekanizması .....	19
Şekil 3.5. Sol-jel kaplama işlem aşamaları.....	20
Şekil 3.6. Kimyasal banyo metodu blok diyagramı .....	21
Şekil 3.7. Elektrokimyasal düzeneği .....	23
Şekil 3.8. İnce bir tabakadaki soğurma .....	25
Şekil 5.1. Kimyasal banyo depolama ile oluşturulan kristallerin dizilimleri .....	35
Şekil 5.2. Taramalı elektron mikroskobu .....	38
Şekil 5.3. X-Işını kırınımı cihazı .....	39
Şekil 5.4. Çift kanallı UV-VIS cihazının yapısı .....	40
Şekil 5.5. Hall sistemi çalışma prensibi ve hall sistemi .....	42
Şekil 6.1. ITO, cam, PMMA ve Si wafer üzerine üretilen BiSe ince filmlerinin XRD desenleri .....	44
Şekil 6.2. ITO, cam, PMMA ve Si wafer üzerine üretilen BiSe ince filmlerinin kalınlıkları .....	45
Şekil 6.3. ITO alttaban malzeme üzerinde büyütülmüş ince filminin SEM görüntüsü, EDX analizi .....	48

	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil 6.4. PMMA alttaban malzeme üzerinde büyütülmüş ince filminin SEM görüntüsü, EDX analizi. ....	49
Şekil 6.5. Cam alttaban malzeme üzerinde büyütülmüş ince filminin SEM görüntüsü, EDX analizi. ....	50
Şekil 6.6. Si wafer alttaban malzeme üzerinde büyütülmüş ince filminin SEM görüntüsü, EDX analizi. ....	51
Şekil 6.7. Cam, ITO, PMMA ve Si wafer üzerine büyütülen ince filmleri için yüzey gerilimleri. ....	53
Şekil 6.8. BiSe ince filmlerinin % geçirgenlik (T) ve % yansıma (R) değerlerinin dalga boyuna göre değişimi. ....	56
Şekil 6.9. Cam, ITO, PMMA üzerine büyütülen BiSe ince filmlerinin absorpsiyon değerlerinin dalga boyuna göre değişimi ....	57
Şekil 6.10. Cam, ITO, PMMA üzerine büyütülen BiSe ince filmlerinin Eg değerleri.....	58
Şekil 6.11. Cam, ITO, PMMA üzerine büyütülen BiSe ince filmlerinin n kırılma indisi ve k sönüm katsayısının dalga boyuna göre değişimi. ....	60
Şekil 6.12. Cam, ITO ve PMMA üzerine büyütülen BiSe ince filmlerinin dielektrik sabitinin reel kısımlarının dalga boyuna göre değişimi. ....	61
Şekil 6.13. BiSe ince filmlerinin I-V karakteristikleri ....	63
Şekil 6.14. BiSe ince filmlerinin manyetik alan ile magnetodirenç değişim karakteristikleri ....	63

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 6.1. ITO ve Si wafer üzerine büyütülen kristal yapılı $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ kristallerinin yapısal özellikleri .....	46
Çizelge 6.2. Cam, ITO, PMMA, Si wafer üzerine büyütülen BiSe ince filmleri için kullanılan sıvılar, yüzey gerilimleri ve temas açıları değerleri.....	55
Çizelge 6.3. Hall etkisi ölçüm sonuçları .....	62



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

Ag	: Gümüş
B	: Bor
Bi	: Bizmut
Cl	: Klor
Fe	: Demir
H	: Hidrojen
N	: Azot
Na	: Sodyum
O	: Oksijen
P	: Fosfor
Se	: Selenyum
Si	: Silisyum
$\text{Na}_2\text{SeSO}_3$	: Sodyum Selenesülfit
E	: Enerji
$E_g$	: Yasak Enerji Aralığı
$E_F$	: Fermi Enerjisi
$E_v$	: Valans Bandı Enerjisi
$E_c$	: İletkenlik Bandı Enerjisi
$E_d$	: Donör Enerji Seviyesi
$E_a$	: Akseptör Enerjisi Seviyesi
c	: Işık Hızı
d	: İnce Film Kalınlığı
$h\nu_{pt}$	: Foton Enerjisi
$I(\lambda)$	: Işık Şiddeti
$I_0$	: Gelen Işığın Şiddeti

- $I_T$  : Ortamdan Geçen Işığın Şiddeti  
 $k_0$  : Optiksel Geçişin Yapıldığı  $\vec{k}$  Değeri  
 $K_{pt}$  : Foton Dalga Vektörü  
 $m_r^*$  : İndirgenmiş Kütle  
O.Y. : Optik Yoğunluk  
 $r$  : Yansıma Katsayısı  
R : Yansıma  
 $x$  : Ortam İçinde Gidilen Yol  
 $\Delta k$  : Foton momentum  
 $\alpha$  : Soğurma Katsayısı

## KISALTMALAR

- AFM : Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)  
CBD : Chemical Bath Deposition (Kimyasal Depolama Yöntemi)  
EDX : Energy-Dispersive X-Ray (X-Işını Enerji Dağınımı)  
FBB : Fiziksel Buhar Biriktirme  
MBE : Molecular Beam Epitaxy (Moleküler Tabaka Büyütme)  
MOCVD : Metalorganic Chemical Vapour Deposition (Metalorganik Kimyasal Buhar Depolama)  
RBS : Rutherford Back Scattering Spectrometry (Rutherford Geri Saçılım Spektrometresi)  
SEM : Scattering Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)  
UV-VIS : Ultraviyole-Visible Spectrophotometry (Ultraviyole Ve Görünür Işık Spektrofotometresi)  
XRD : X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

İnce filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel analizlerinin yapılması günlük yaşantımızda birçok alanda kullandığımız yarıiletken cihazlar içerisinde bilimsel açıdan son derece önemli bir yere sahiptir. Yarıiletkenler teknolojisinin gelişmesiyle birlikte sanayi teknolojisinde, askeri cihazlarda, uzay araçlarında tıpta ve haberleşme teknolojisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Günümüzde yarıiletken malzemeler diyod, transistör, birçok algılayıcı malzeme, güneş pili, iletişim sistemleri ile askeri saldırı ve savunma teknolojisi gibi birçok alanda kullanımları görülmektedir. Ayrıca manyetik film, mikro elektronik aygıt, girişim filtre gibi birçok alanda uygulamaları vardır. Yarıiletken ince filmler, farklı üretim yöntemleri ile malzeme atom veya moleküllerinin, filmi destekleyerek ince filmin meydana gelmesine yardımcı olan bir alt tabaka üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan, kalınlığı 1,5 µm' den küçük olan malzemelerdir. İnce filmler birçok yöntemle üretilmektedir. Bu metotlardan bazıları kimyasal püskürtme, vakumda buharlaşma, RF sputtering, moleküler tabaka büyütme (MBE), MOCVD, sol-gel, hidrotermal ve kimyasal banyo depolamadır. Bu yöntemlerin birçoğu büyük yüzey kaplamaları, düşük sıcaklık süreci ve küçük üretim maliyeti için uygun olmamakla birlikte büyük yüzeyleri kaplamak için gerekli olan malzemeler oldukça pahalıdır. Kimyasal buhar depolama yöntemiyle (CBD) yarıiletken ince film üretmek düşük maliyetli ve uygulanması basit olduğu için tercih edilen bir tekniktir.

Gelişen teknoloji ile birlikte enerji ihtiyacının giderek artması insanoğlunun enerji kaynaklarına bakış açısının değişmeye başlamıştır. En çok kullanılan enerji kaynaklarının başında gelen petrol, petrol türevleri ve diğer fosil yakıtların tükenmeye başlaması, küresel ısınma ve çevre kirliliği gibi nedenlerden insanoğlunun yenilenebilir ve daha ucuz olan yeni enerji kaynaklarını araştırmasını zorunlu hale getirmiştir. Yenilenebilir enerji kaynağı arayışına giren insanoğlu



yaptığı araştırmalarda bilinen diğer enerji kaynaklarıyla karşılaştırlamayacak kadar uzun ömürlü, bitmek tükenmek bilmez bir enerji kaynağı olan güneşi keşfetmiştir. Böylece sınırsız gibi görünen bu kaynaktan en verimli şekilde yararlanabilmek için yoğun bir şekilde çalışmaya başlamıştır. Bu çalışmalar sonucunda, dünyayı ve birçok gezegeni aydınlatıp ısıtabilen bu büyük enerji kaynağını güneş pilleri ile günlük hayatta kullanabileceğini bulunmuştur. Güneş pilleri, güneşten gelen ışınları doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir p-n eklemidir. Bu pillerin kullanım alanları üretiminin çok zor olmayışı, uzun ömürlü oluşları, yüksek verim için sıcaklık ihtiyacı olmayan bir cihaz olmaları, ürettikleri enerjiye göre kütlelerinin küçük olması, artıkları ve çevreye zararlarının olmaması, çok kolay taşınabilme özellikleriyle gün geçtikçe artmaktadır.

Bu çalışmadaki amacımız ekonomik ve basit bir yöntem olan Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi ile güneş enerjisini alternatif enerji kaynaklarına dönüştüren güneş pilleri, güneş panelleri ayrıca elektronik ve optoelektronik cihazların yapısında kullanılan BiSe ince filmlerini elde ederek bu filmlerin bazı optik ve yapısal özelliklerini incelemektir. Çalışmamızın amacı doğrultusunda BiSe ince filmleri sıcaklığa, depolama zamanına, kullanılan altlıklara ve pH değerlerine bağlı olarak üretilecektir. Elde edilen tüm filmlerin x-ışını kırınım desenlerine bakılarak kristal yapıları, örgü parametreleri, tane boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve birim alan başına kristallenme yoğunlukları incelenecektir. Daha sonra bu filmlerin oda sıcaklığındaki optik absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak enerji bant aralıkları, geçirgenlik katsayısı, yansıma katsayısı, optik absorpsiyon katsayısı, kırınım indisleri, sönümleme katsayısı ve dielektrik sabitleri hesaplanacaktır. Ayrıca filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey özellikleri, X-ışını enerji dağınımı (EDX) analizi ile de kimyasal bileşenleri analiz edilecektir.

## BÖLÜM 2

### İLETKEN, YARIİLETKEN, YALITKAN

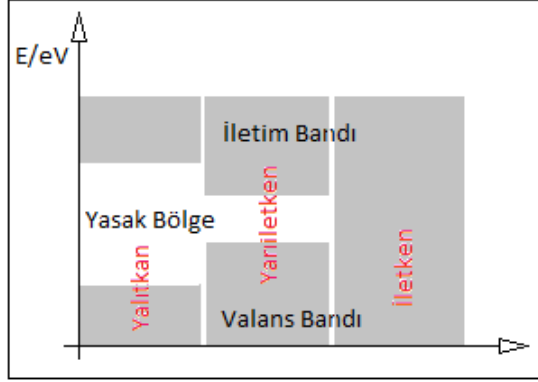
Doğadaki bütün maddeler atomların bir araya gelmesi ile meydana gelmektedir. Atom da çekirdek ve bu çekirdek etrafından dönen elektronlardan meydana gelmektedir. Elektronlar çekirdek etrafında farklı yörüngelerde hareket eden negatif yüklü parçacıklardır. Maddeler elektriksel iletim özelliklerine göre üçe ayrılırlar;

- a) İletkenler
- b) Yarı iletkenler
- c) Yalıtkanlar

Bir atomda bulunan elektronlar belirli enerji seviyesine sahiptir. Elektron ile çekirdek arasındaki mesafe arttıkça elektron enerji seviyesi artar. Elektronların enerji seviyeleri pozitif yüklü olan çekirdek yükünden büyük ise bu elektronlar serbest elektron haline gelirler. Serbest haldeki bu elektronlara valans elektronları, serbest halde buldukları bölgeye de valans bandı denir.

Elektriksel iletimi, elektronların olabileceği değişik enerji durumlarının yer aldığı bir enerji modeli ile açıklayabiliriz. İletim elektronlarının bulunduğu bölge iletim bandı, valans elektronlarının bulunduğu bölge ise valans bandı olarak isimlendirilir. Valans ve iletim bandı arasındaki enerji farkına bant aralığı adı verilir. Atomların enerji seviyeleri arasında elektron bulunmadığı gibi katılarda da elektronların buldukları enerji seviyeleri arasında elektron bulunamaz. Buna göre, “bir enerji ekseninde hem elektronların bulunabileceği enerji bölgeleri ve hem de elektronların bulunamayacağı enerji bölgeleri vardır. Yani iki farklı karakterde bant vardır. Bir tanesi elektronların bulunabileceği izinli enerji bantları, diğeri bunlar arasında kalan, elektronların bulunamayacağı izinsiz veya yasak enerji bantlarıdır. Yasak enerji bantlarına, genel olarak, yasak bölge (yasak enerji aralıkları) denir” [48]. “İletim bandı ve valans

bandına ait enerji şeması yardımıyla elektriksel iletim olaylarını açıklayan modele bantlar-modeli denir” [43].



Şekil 2.1. Bantlar-Modeli [43].

#### a) İletken

Elektrik akımına karşı direnç göstermeden üzerinden geçmesine izin veren maddelere iletken madde denir. Bir maddenin iletkenliğini belirleyen en önemli etken, maddeyi oluşturan atomların son yörüngesinde sahip oldukları elektron sayısıdır. Örneğin bakır elementinin  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$  elektron diziliminde anlaşıldığı gibi son yörüngesinde 1 elektrona sahiptir ve Şekil 2.1’ de son diyagramı dikkate alındığında bakır elementinin valans elektronunun iletim elektronuna dönüşebilmesi için küçük bir enerji ile uyarılması yeterli olacaktır. Bu da bakırın iyi bir iletken olduğunu belirtir.

#### b) Yarı iletken

Elektriksel iletkenliği iletkenlerle yalıtkanlar arasında olan maddelerdir. Elektrik akımının bir değere kadar akmasına izin vermezler. Son yörüngeleri iletkenler kadar az elektrona sahip değil ve yalıtkanlar kadar çok elektrona dolu değildir. Örneğin selenyum elementinin  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^4$  elektron dizilimi ve Şekil 2.1’ de ortadaki diyagram dikkate alındığında yasak bölgenin aşılması gerektiği görülmektedir. Normalde yalıtkan olarak davranan bu maddeler ışık, ısı, elektriksel uyarım gibi dış etkiler ile valans elektronlarının bir kısmının iletkenlik bandına geçmesiyle birlikte iletken hale gelirler.

### c) Yalıtkan

Şekil 2.1' de baştaki diyagramda görüldüğü gibi yasak bölge çok geniştir. Bu nedenle valans elektronunun iletim bandına geçişi için çok enerjiye ihtiyaç duyarlar. Son yörüngeleri elektron ile dolu olduğu için elektron alıp verme istekleri yoktur. Elektriksel iletkenliği sıfır ya da çok zayıf olan maddelerdir.

## 2.2. YARIİLETKENLER

Yarıiletkenlerin gelişim sürecine bakıldığında, 1839 yılında Edmond Becquerel, aynı iki elektrotu aynı elektrolit içine batırarak ve birisinin üzerine ışık düşürerek bu iki elektrot arasında bir potansiyel farkı meydana geldiğini görmüştür. Daha sonra, 1883 yılında Faraday sıcaklığın artması ile gümüş sülfatın direncinin azaldığını bulmuştur. 1920'lerde ise detektörler selenyum ve bakır oksit kullanılması ile yapılmaya başlanmıştır. Schottky'nin 1923 yılında kuru redresörler teorisini yayınlamıştır. Bununla birlikte yarıiletkenlerin teorik olarak incelenmesinde ilk adım olduğu kabul edilmektedir. II. Dünya Savaşı sırasında savunma sanayisinde radar sistemi ihtiyaçlarının bir sonucu olarak, yarıiletkenler yeni bir gelişme ortamına sahip olmuştur. Brattain ve Bordein 1958'de ABD'nde, nokta temaslı detektörleri keşfedilmiştir. Kısa bir zaman sonra da Shockley yüzey temaslı transistörü üretmiştir [12].

Elektriksel iletkenliği iletkenlerle yalıtkanlar arasında olan maddelerdir. Elektrik akımının bir değere kadar akmasına izin vermezler. Yarıiletken bir maddenin valans bandında bulunan elektronlarının iletim bandına geçebilmesi için iki bant arasındaki yasak bölgenin aşılması gerekmektedir (Şekil 2.1). Yarıiletkenler, yasak bölgenin aşılabilmesi için ihtiyaç duyulan enerji seviyesi yaklaşık olarak 1-2 eV civarında olan maddelerdir. “ $T=0^{\circ}$  Kelvin sıcaklığında bütün elektronlar valans bandındadır ve iletim bandında hiçbir elektron yoktur. Bunun için yarı iletkenler düşük sıcaklıklarda zayıf iletkenlerdir” [26]. İletken maddelerde ise sıcaklık arttıkça iletkenlik olumsuz etkilenirken yarıiletken maddelerde ısı artışı iletkenliğin artmasına neden olur.

Özdirençlerine göre oda sıcaklığında, metallerinki  $10^{-8}$ - $10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$  arasında, yarıiletkenlerinki  $10^{-2}$ - $10^9$   $\Omega\text{cm}$  arasında yalıtkanlarınki ise  $10^9$ - $10^{20}$   $\Omega\text{cm}$  arasında değişmektedir. Bu sınırlar kesin belirlenememekle beraber özdirençleri  $10^9$   $\Omega\text{cm}$ ' den büyük olan maddelere yalıtkan denilirse mutlak sıfır sıcaklıkta saf yarıiletkenlerin çoğu yalıtkan olurlar [17,10]. Doğada iletkenliğin dışında hiçbir fiziksel özelliğin iki aşırı ucu, yani karşılaşılabilecek en büyük ve en küçük değerleri arasında yaklaşık  $10^{18}$ - $10^{20}$  katlık bir oran yoktur. Ama "iletkenler şurada biter ve artık yalıtkanlar başlar" denebilecek kesin bir sınır da yoktur [2].

### 2.3. YARIİLETKEN TÜRLERİ

Günümüzde yarıiletkenler, teknolojik gelişmeler ile birlikte sanayi teknolojisinde, uzay araçlarında, enerji üretiminde ve tıp gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Yarıiletkenler kullanılarak üretilen malzemeler fotodiyod, güneş pilleri, transistörler, algılayıcılar, radarlar, haberleşme araçları ve askeri sistemler gibi birçok cihaz sayılabilir. Bu tür cihazların üretiminde kullanmak için uygun özelliklere sahip yarıiletkenler, genellikle doğada hazır halde bulunmazlar. Bu nedenle doğada bulunan yarıiletkenlerin bazı işlemlerden geçirilerek, özelliklerini uygun hale getirmek gerekir. "Örneğin yarıiletken düzenekler p-n eklemi içerirler. Bir p-n eklemi elde edebilmek için çoğunluk yük taşıyıcısı holler olan p-tipi yarıiletkenler ile çoğunluk yük taşıyıcısı elektronlar olan n-tipi yarıiletkenler elde edilip, bunlar bir birine eklenmelidirler. Çünkü p-n eklemi, mono kristal (tek kristal) yarıiletkenin iletkenliğinin bir tipten başka bir tipe değiştiği bölgedir. p-tipi ve n-tipi iletkenliğe sahip yarıiletkenler uygun katkılama işlemleriyle elde edilebilirler" [12].

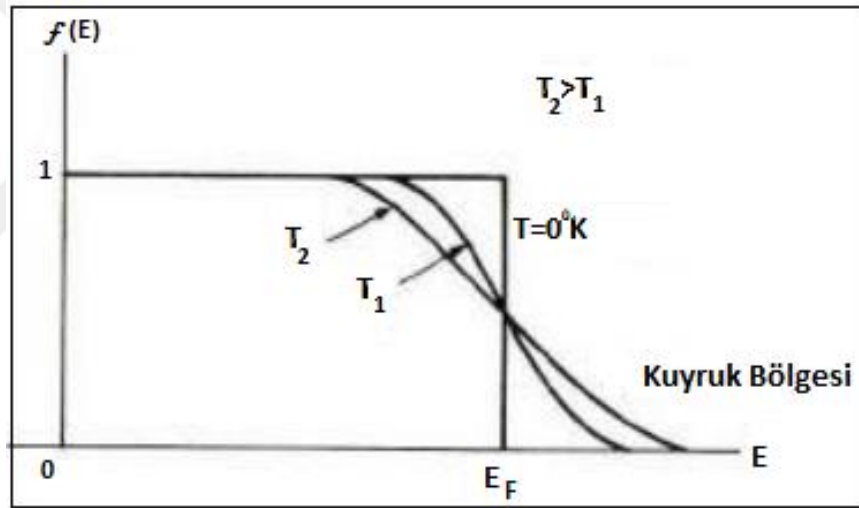
#### 2.3.1. Gerçek (Has) Yarıiletkenler

Aynı cins atomlardan oluşan yarıiletkenlerdir. Valans bandı elektronla doldurulmuş, iletim bandı ise boştur. Yeterli enerji uygulandığında valans bandındaki elektron koparak iletim bandına geçer ve valans bandında hol (deşik) oluşacaktır. İletim bandındaki elektron sayısı ile hol sayısı eşittir.

Yarıiletkenlerde elektrik akımının oluşmasını sağlayan holler ve elektronlar serbest taşıyıcı ya da sadece taşıyıcı olarak adlandırılır. Taşıyıcı yoğunluğu yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliğini belirleyen önemli bir özelliğidir. Taşıyıcı yoğunluğunu saptamak için bazı temel istatistiksel sonuçlar gereklidir. Bu konuda en önemli sonucu Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu verir [25].

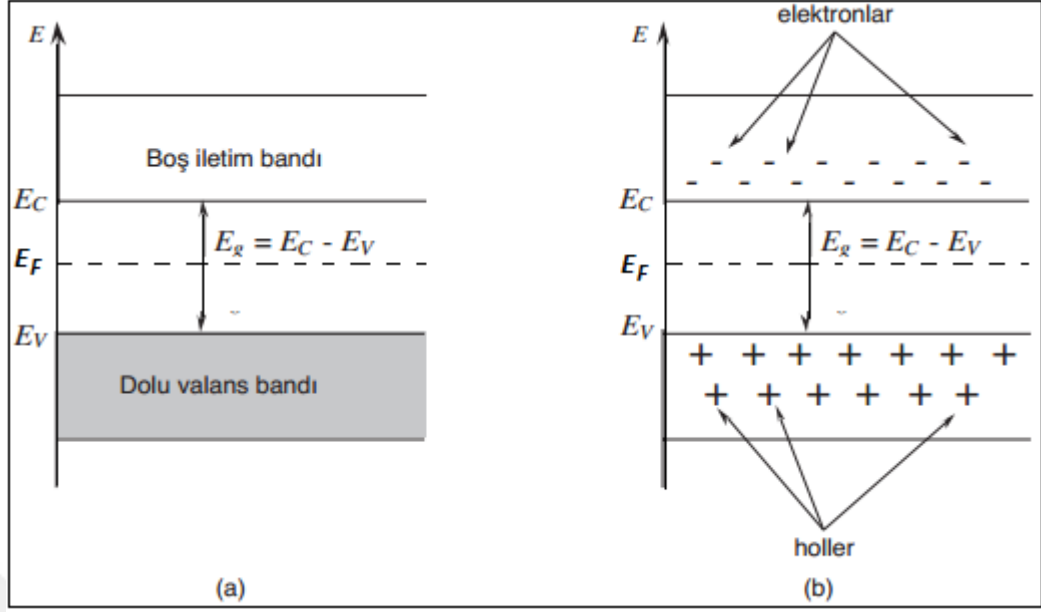
$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (2.1)$$

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, sistem T sıcaklığında elektronun E enerji seviyesini işgal etme olasılığını verir. Fonksiyonun farklı sıcaklıklarına göre değişimi ise Şekil 2.2' deki gibidir [25].



Şekil 2.2. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu [25].

Yarıiletkende  $T = 0^\circ\text{K}$  mutlak sıcaklıkta hiçbir taşıyıcı hareketi meydana gelmez. Ancak; sıcaklığın artması ile birlikte yasak enerji aralığının aşılması için ihtiyaç duyduğu enerjiyi dış ortamdan karşılayan bir kısım elektron valans bandından iletim bandına geçiş yapar. Bu durumda iletim ve valans bandında (boşaltılan enerji durumlarından dolayı) iletim meydana gelmeye başlar. Doğal olarak iletim meydana gelmesindeki katkı, iletim bandında bulunan elektronlardan ve valans bandında bulunan boş durumlara geçen elektronlardan gelecektir [48].



Şekil 2.3. Has yarı iletkenin farklı sıcaklıklardaki valans bandı ile iletim bandı. a) T=0°K, b) T>0°K [48].

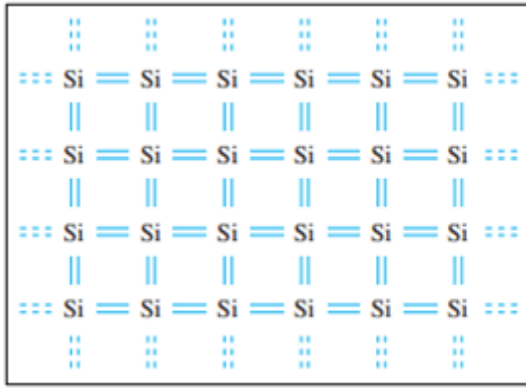
### 2.3.2. Katkılı Yarıiletkenler

Katkısız yarıiletken ilginç bir malzeme olabilir, fakat yarıiletkenleri gerçek gücü özel takviye veya kirlilik atomlarını küçük kontrollü miktarlarda ekleyerek gerçekleştirilir. “Takviye atomlarının çeşitli yöntemlerle katılmasına katkılama ve bu tür yarıiletkenlere de katkılı yarıiletkenler denir.” Bu katkılama süreci, büyük ölçüde yarıiletkenin elektriksel özelliklerini değiştirir [24].

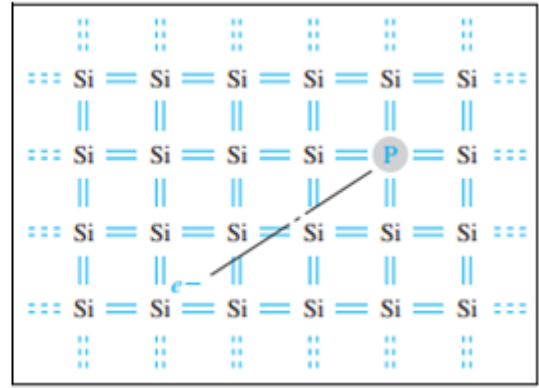
#### 2.3.2.1. n-tipi Yarıiletkenler

Şekil 2.4’ te silisyum atomlarının kovalent bağ yaparak tek kristal silikon kafesin basit ve iki boyutlu şekli temsili olarak gösterilmiştir. Şimdi katkı atomu olarak, fosfor gibi bir beşinci grup elemanın eklendiğini düşünelim. Beşinci grup fosfor elemanın beş değerlik elektronu vardır. Bunlardan dördü silisyum atomu ile kovalent bağ yaparken beşinci elektron fazladan açığa çıkar. Bu etki Şekil 2.5’ te gösterilmiştir [24]. Açığa çıkan beşinci elektron çok düşük bir enerjiyle (yaklaşık 0,04 eV) fosfor atomuna bağlı kalmaktadır. Elektron, iletim bandına geçmek için ihtiyaç duyduğu bu enerjiyi ortamdan karşılayarak iletim bandına geçer. İhtiyaç duyduğu enerji miktarı silisyumun atomununkine (1,1 eV’ a) göre ne kadar küçük

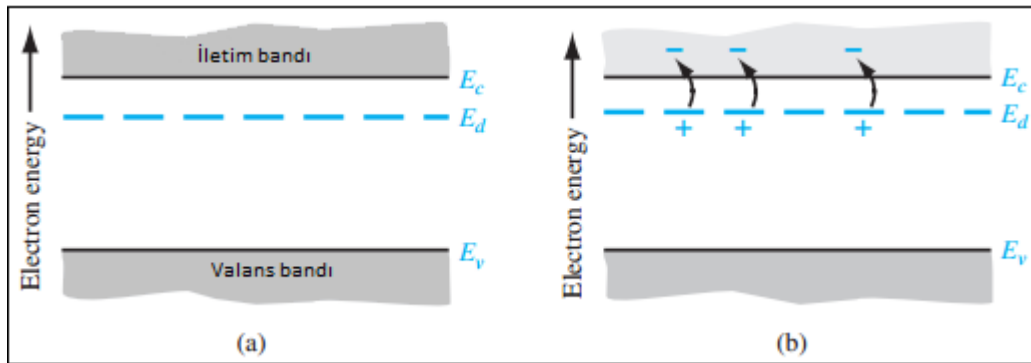
olduğunu görülmektedir. Fosfor atomunun 5. elektronunu vermesi ile birlikte iletim bandında bulunan elektron sayısında artış meydana gelecek, valans bandta ise elektronun gidişi ile birlikte hol sayısında artış olmayacaktır. (Şekil 2.6). Fosfor atomunun bu şekilde katkılanması ile birlikte oluşan yarıiletkende elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan daha büyük olacaktır. Ortama elektron veren (fosfor atomu gibi) atomlara da donör denir. Bu şekilde meydana gelen yarıiletkenlere de n-tipi yarıiletken denir [48].



Şekil 2.4. Silikon kafes [24].



Şekil 2.5. Bir fosfor atomu içeren silikon kafes [24].



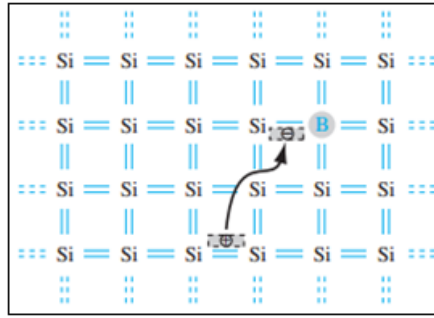
Şekil 2.6. Enerji bant diyagramı. a) Donör atomu enerji seviyesi b) İyonize olduktan sonra donör atomunun etkisi [24].

### 2.3.2.2. p-tipi Yarıiletkenler

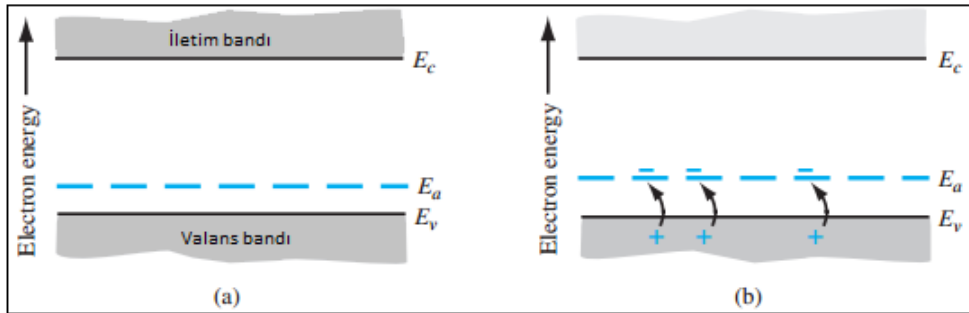
Silisyum (Si) kristal yapısında bulunan bir Si atomunun yerine, periyodik tablonun üçüncü grubunda bulunan elementlerden birisi olan bor (B) atomu yerleştirilim. Bor



atomunun üç, silisyum atomunun 4 adet dış elektronu bulunduğu için meydana gelen bor-silisyum bağlarından bir tanesinde bir boşluk durumu meydana gelir. (Şekil 2.7). Meydana gelen bu boşluk valans bandında bulunan elektronlardan bir tane alarak doldurulur. Valans bandından elektron alınması için gerekli enerji (0,04 eV) oldukça küçüktür. Oluşan durumda bor atomu elektron kabul eden anlamına gelen akseptör ismini alır. Valans bandından elektron verildiği için hol oluşmuş olup iletim bandına elektron veremez. Böylece yarıiletkende bu tür katkı atomu eklenerek valans banttaki hol sayısı artmış olur (Şekil 2.8). Bu şekilde meydana gelen yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken denir. Burada meydana gelen iletkenlik katkı atomu miktarına bağlı olarak artar [48].



Şekil 2.7. İyonizasyon sonucu ortaya çıkan hol [24].



Şekil 2.8. Enerji bant diyagramı. a) Akseptör atomu enerji seviyesi b) İyonize olduktan sonra akseptör atomunun etkisi [24].

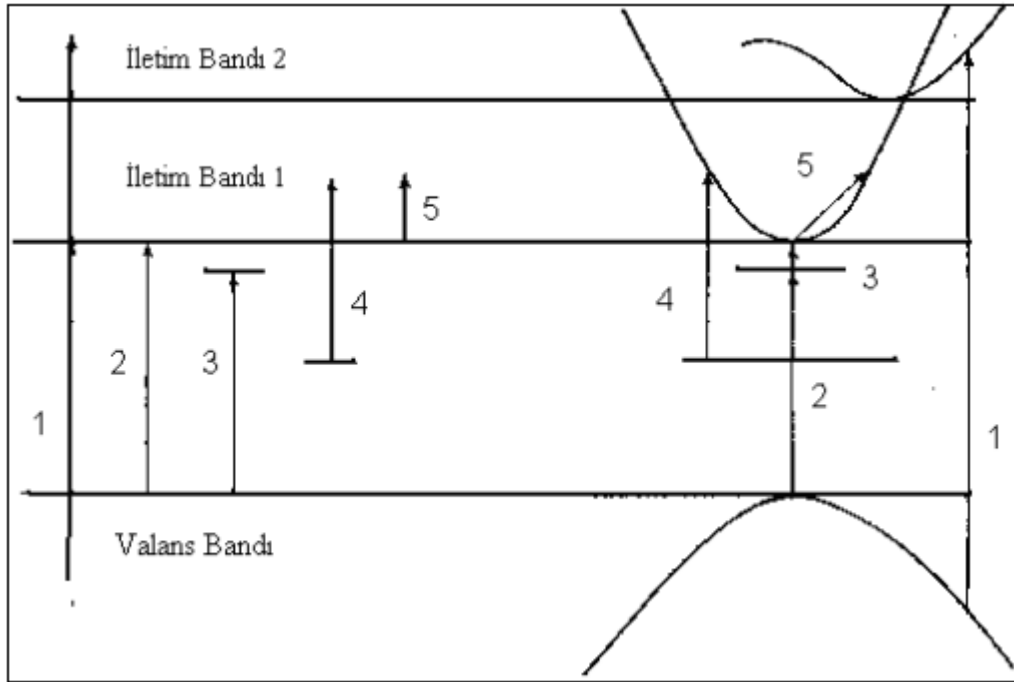
## 2.4. YARIİLETKENLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

### 2.4.1. Optik Özellikler

Kristal bir katı yapı içerisine ışık düşürüldüğünde birçok optik olay meydana gelir. Meydana gelen bu olaylar; soğurma, yansıma, kırılma ve geçirgenliktir. Bunların yanı sıra değişik elektronik geçişler katkıda bulunur. Yüksek enerji seviyesinden düşük enerji seviyesine geçildikçe meydana gelen olaylar değişiklik göstermektedir.

### 2.4.2. Optik Geçişler

“Kristallerde gözlenen farklı optik soğurma işlemleri altı ana başlıkta toplanmaktadır. Bu olaylardan bir tanesi elektronik soğurma içermediği için üzerinde durulmayacaktır. Diğer beş elektronik soğurma işlemleri bant ve enerji-k diyagramı aracılığı ile açıklanacaktır” [35].



Şekil 2.9. Flat band ve  $E(k)$ - $k$  çizimi için değişik optik geçişlerin karakteristiği [8].

(1) Burada valans bandında bulunan elektronun iletim bandının yüksek enerjili düzeyine transferi görülmektedir. Durum perdelemesi olarak isimlendirilen etki derin

geçişlerde meydana gelir. Bu etki, geçişe uygun birçok grup enerji düzeylerinin bulunmasından kaynaklanır ve enerji büyüdükçe etkisi artar.

(2) Buradaki geçişler malzemenin temel soğurma kenarından kaynaklanır. İki numaralı geçiş banttan banda direk geçiştir. Direk geçişlerde yalnızca foton enerjisine ihtiyaç vardır. Geçişlerin direk olmadığı dolaylı geçiş durumunda ise fonon enerjisine de ihtiyaç vardır. Direk geçişlerde enerji korunumuna gerek vardır. Bu enerji korunumu

$$hw_{pt} = E_g + h^2k_0^2/2m_r^* \quad (2.2)$$

olarak ifade edilir.  $E_g$  yasak enerji aralığı,  $hw_{pt}$  foton enerjisi,  $k_0$  optiksel geçişin meydana geldiği  $\vec{k}$  değeri,  $m_r^*$  ise indirgenmiş kütleyle ifade eder. İndirgenmiş kütle;

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (2.3)$$

olarak ifade edilebilir. Momentum korunumu  $k$  dalga vektörünün korunumuna karşılık gelir. Foton momentumu ( $\Delta k$ )  $wr/c$  ya da  $h\Delta k = hrv/c$  olarak ifade edilir ve sıfır kabul edilebilecek kadar küçüktür.  $\Delta k = K_{pt} \cong 0$  olarak kabul edilir.  $c$  ışık hızı,  $r$  yansıma katsayısı ise  $c/r$  ışığın madde içerisindeki hızıdır.  $K_{pt}$  foton dalga vektörüdür.  $\Delta k$  ile  $k_{max}$  nicelikleri Brillouin bölgesinin kıyısında karşılaştırılırsa

$$\frac{\Delta k}{k_{max}} = \frac{2rv}{c} = \frac{2raE_g}{hc} \quad (2.4)$$

şeklinde bulunur.  $E - k$  diyagramında direk geçişler valans bandından iletkenlik bandına bir dik çizgi ile gösterilir.  $k=0$  için İki nolu geçiş (Şekil 2.9) minimum enerji geçiştir. Eğer direk geçiş ihtimali kuantum teorisi ile hesaplanırsa, karakteristik bağımlılığı;

$$a^2 \propto (hw_{pt} - E_g) \quad (2.5)$$

ifadesi ile bulunur. Bu nedenle  $a^2$ 'nin  $hw_{pt}$ 'ye göre grafiği düz bir çizgi şeklindedir ve enerjiyle kesiştiği noktada  $E_g$  elde edilir. Direk geçiş işlemi birinci dereceden bir işlemdir ve bundan dolayı yüksek soğurma katsayısına denk gelir. Yasak enerji bant aralığı foton enerjisinden daha küçük olduğu zaman soğurma katsayısı hızla artar ve  $10^{-5}$ - $10^{-6}$   $cm^{-1}$  aralığındadır. 2.4'te yazılan denklem,  $E_g$ 'den biraz fazla olan foton enerjilerinin küçük bir kısmı için geçerlidir. Soğurma katsayısı  $E_g$ 'den daha fazla enerjili olan fotonlar için sabit hale gelir. Küçük farklar ise durum yoğunluklarının değişmesinden ve bantların üst üste gelmesinden oluşur.

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

$$a \propto \left[ \frac{hw_{pt} + hw_{pn} - E_g}{\exp\left(\frac{hw_{pt}}{kT}\right) - 1} + \frac{(hw_{pt} - hw_{pn} - E_g)^2 \exp\left(\frac{hw_{pn}}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{hw_{pn}}{kT}\right) - 1} \right] \quad (2.6)$$

olarak elde edilir. Burada 1. terim foton ile fononun birlikte soğurulmasına, 2. terim ise foton soğurulmasıyla fonon yayınımına karşılık gelir” [35].

Dolaylı geçişler için  $a^{1/2} - hw_{pt}$  grafiği çizilirse, enerji eksenini kesen iki farklı nokta bulunur. Bu noktalar  $hw_1$  ve  $hw_2$ 'dir. Dolaylı band aralığı  $E_g = (hw_1 + hw_2)$  ile, fonon enerjisi ise  $hw_{pn} = (hw_2 - hw_1)$  ile ifade edilir.

Dolaylı geçişler ikinci sıradaki işlemlerdir. Bu nedenle doğrudan geçişlerdeki soğurma katsayılarından daha küçük soğurma katsayılarına sahiplerdir. Dolaylı optik soğurma grafiklerinden ve fonon dağınım eğrisi yardımıyla Brillouin bölgesindeki iletkenlik bandının minimumunu belirlemek mümkündür.  $hw_{pn}$  ve dağınım eğrisi yardımıyla  $K_{pn}$  belirlenebilir.

“Serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerjili durumlarını doldururlar ise, optik soğurma kenarı yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olur. Böylesi bir olay safsızlık yoğunluğu çok fazla olursa meydana gelir. Bir yarıiletkenin dejenere olması fermi enerji seviyesinin bant içinde yer alması demektir. Bundan dolayı bant içi durumların doldurulması Boltzmann kuyruğu ile değil tamamen fermi fonksiyonu ile tanımlanmalıdır. İletkenlik bandının bu doldurulmuş hali serbest elektron modeline yaklaşıır. Fermi enerji seviyesi

$$E_F = \left(\frac{h^2}{2m}\right)(3\pi^2n)^{\frac{2}{3}} \quad (2.7)$$

denklemleri yardımıyla belirlenir” [35].

Bu gibi hallerde küçücük bir foton enerjisi bile elektronları valans bandından iletkenlik bandına taşımak için yeterli olacaktır. Bunun gibi meydana gelen geçişler dolaylı geçişlerdir.  $(E_F - E_c)$  serbest elektron yoğunluğu ile değiştiği için materyalin soğurma kenarı serbest elektron yoğunluğu değiştikçe kayar. Bu nedenle direk geçişler valans bandının daha derin seviyelerinde meydana gelirken Şekil 2.9’ da görüldüğü gibi dolaylı geçişler ise valans bandının tepesinden meydana gelmelidir.

(3) Serbest elektron-deşik çifti oluşturacak kadar enerjinin olmadığı durumlarda bağlı elektron-deşik çifti meydana gelir. Bağlı elektron-deşik çifti eksiton olarak isimlendirilir. Bunlar hiçbir net yüke sahip olamadan kristal yapı boyunca enerji taşırlar. Deşik ve elektronun oluşturduğu eksiton ısıll yolla tekrar serbest elektron ve deşiğe dönüşebilir veya foton yayımlayarak tekrar birleşebilirler.

(4) Kristal yapıda kusurlar ve düzensizlikler bulunuyor ise bandlar arası yasak enerji bölgesinde yeni ara geçiş düzeyleri meydana getirirler. Bu şekilde band aralığı enerjisinden daha küçük enerjilerde dahi elektronlarla doldurulan kusur seviyelerinden iletim bandına veya valans bandından boş kusur seviyelerine elektronları uyararak mümkün olur. İki işlem de optik soğurmanın artmasını sağlar. Foton enerjisi kusur seviyesinden iletkenlik bandına geçmek için gerekli olan

enerjiden ya da valans bandından kusur seviyesine geçmek için gerekli olan enerjiden küçük olduğu zaman soğurma işlemi biter.

(5) Serbest elektron foton soğurması, aynı bandta daha yüksek enerji seviyelerine veya daha yüksek bandlara geçişe yardımcı olur. Bu işlem geniş bir foton enerjisi aralığında meydana gelir. Bu uyarılma işlemi esnasında enerji ile birlikte dalga vektörü ( $k$ ) de değişeceği için foton ile fononun birlikte soğurulması gerekmektedir. Ayrıca plazma rezonans soğurması da oluşabilir. Plazma rezonans soğurması bir çeşit elektron gazı gibi davranan serbest yükler nedeniyle meydana gelen optiksel soğurmadır [35].



## BÖLÜM 3

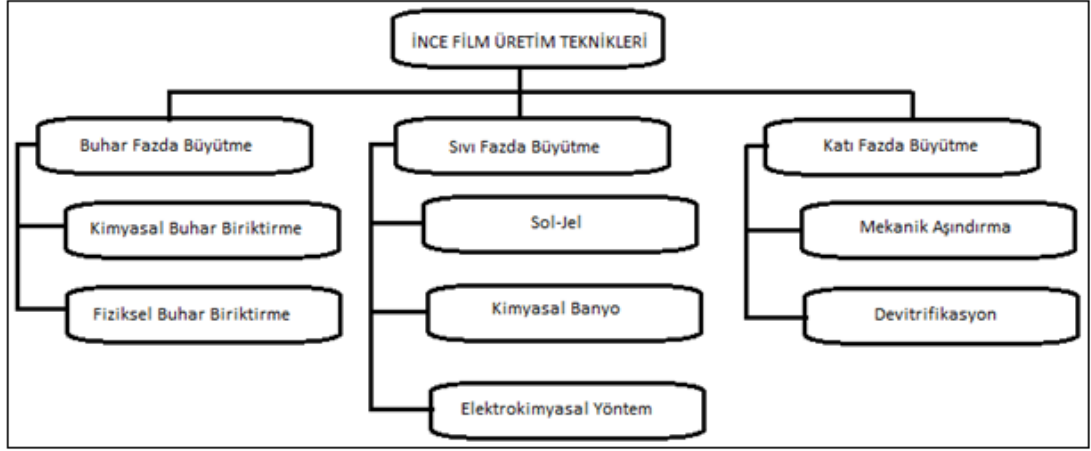
### YARIİLETKEN İNCE FİLMLER

Yarıiletken ince filmler, farklı üretim yöntemleri kullanılarak kaplanacak olan alt taban malzemesinin atom veya moleküllerinin, bu alt taban malzemesinin filmi destekleyerek ince bir tabaka halinde filmin meydana gelmesine yardımcı olan ve kalınlıkları genellikle  $1\mu\text{m}$ ' den küçük olan malzemelerdir [32].

Nanokristal yarıiletken ince filmler kullanılarak yapılan malzemeler temel özelliklerinin önemli ölçüde gelişmesine imkân sunmaktadır. Böyle malzemelerde, malzemeyi meydana getiren parçacık miktarının artması ile katı yapıdan moleküler yapıya doğru kademeli bir geçiş olur. Yarıiletken ince bir filmin nanokristal büyüklüğü, materyalin band yapısına etki ettiği için, materyali meydana getiren parçacıkların yeteri kadar küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının kesikli enerji düzeylerine ayrışmasına sebep olmaktadır [28].

İnce film teknolojisi Günümüzde teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici unsurlarından birisini oluşturmaktadır. Yarıiletken ince filmler kişisel cihazlardan, askeri sistemlere kadar birçok elektronik cihazın üretiminde kullanılmaktadır. İnce filmler sahip oldukları özellikler sayesinde telefonlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, elektronik malzeme üretiminde, askeri ürün geliştirmekte, tıp alanında, iletişim sistemlerinde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, algılayıcı üretiminde ve daha birçok uygulamada kullanılmaktadırlar. İnce filmler istenen özellikleri gerçekleştirilmede kalınlık ve karakteristik özellikleri önemlidir. Bu nedenle farklı üretim teknikleri ve alt tabaka malzemelerin üzerine üretimi test edilerek daha verimli, kaliteli ve ucuz filmler üretilmeye çalışılmaktadır [32].

### 3.1. İNCE FİLM ÜRETİM YÖNTEMLERİ



Şekil 3.1. İnce film üretim yöntemleri [32].

#### 3.1.1. Buhar Fazda Büyütme

Buhar fazında büyüme ile yapılan kaplama teknikleri kaplamaya veya taban malzemeyi sınırlandırmadan yüksek kalitede kaplamalar elde etmeyi sağlar. Fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme olarak ikiye ayrılır.

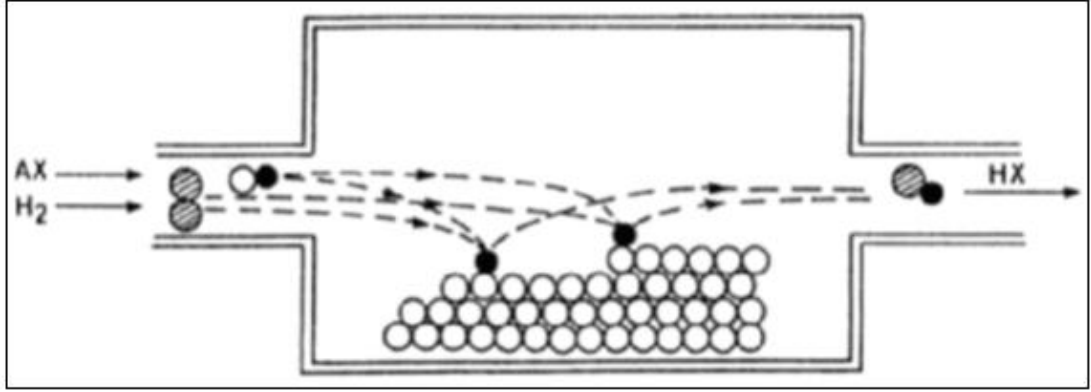
##### 3.1.1.1. Kimyasal Buhar Biriktirme (CBD)

CBD yönteminde, ısıtılmış olan alt tabakanın, taşıyıcı bir gaz ile yüksek sıcaklıkta kimyasal reaksiyona girmesi neticesinde meydana gelen katı bir tabaka ile kaplanmasıdır. Alt tabakada kullanılan malzeme, gaz basıncı, alt tabakanın ısısı, akış hızı, reaktif maddelerin konsantrasyonu gibi faktörlerin değişmesi ile farklı özelliklerde kaplanabilir.

Bu yöntemde kaplama yapılacak olan malzeme yüksek ısı değerinde gaz veya buhar fazına dönüştürülür. Sonra reaksiyon odasına taşıyıcı bir gaz vasıtasıyla gönderilir. Taşıyıcı gaz, bir ocak ile ısıtılmış alt tabakanın olduğu bölüme taşınır. Bu bölümde gaz alt tabaka ile kimyasal reaksiyona girer. Burada ısı uygulanması, elektriksel alan, elektrik arkı oluşturulması, alt tabaka yüzeyinin elektronlarla veya x-ışınları ile bombardımanı gibi farklı teknikler uygulanarak meydana gelen kimyasal



reaksiyonun hızı arttırılabilir. Bu sayede kaplama işlemi gerçekleşir. Reaksiyon esnasında meydana gelen istenmeyen gazlar, vakumla buharlaştırılarak ortamdaki atılır. Gerçekleşen işlem sırasında basınç ve sıcak önemli değişkenlerdir. CBD “mikroelektronik endüstrisinde, yüksek sıcaklık malzemelerin (tungsten, seramik vb.) hazırlanmasında, güneş pili üretiminde kullanılır” [23]. Şekil 3.2’ de kimyasal buhar biriktirme yöntemi verilmiştir.



Şekil 3.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi.

### 3.1.1.2. Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB)

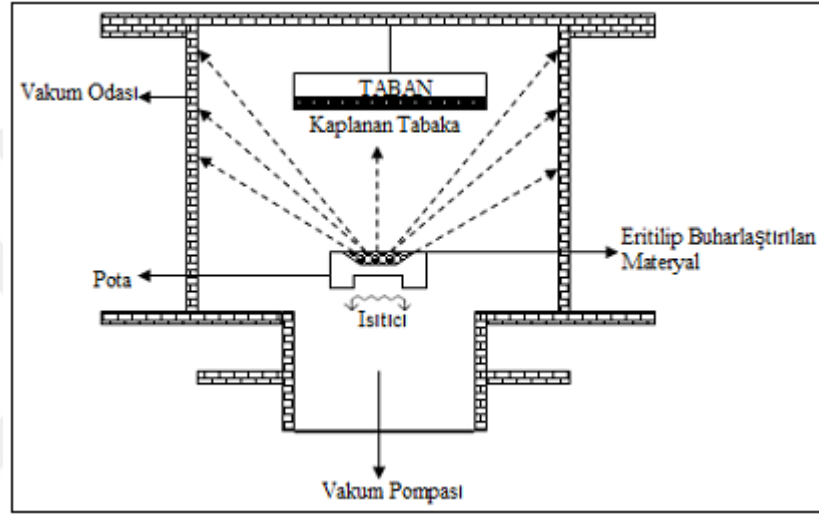
Günümüzde farklı kaplama işlemlerinin geliştirilmesi ile uygulanan bu teknik; vakum ortamında, ısıtıcı sistem kullanılarak buharlaştırılmış olan alt tabakayı kaplayacak olan malzemenin, alt tabaka malzemesi üzerinde ince bir katman şeklinde biriktirilmesi ve katı formdaki ham madde yüksek enerji ile iyonlaştırılmış ve reaktif gazlar ile plazma formu oluşturularak, denetimli bir şekilde, alt taban malzemenin üzerine yapıştırılması işlemleri olarak tanımlanabilir.

Özellikle sanayi ortamındaki gelişmeler ve sanayileşmedeki artışla beraber aşınmaya karşı direnç önemli bir ihtiyaç haline gelmiştir. 20. yüzyılın ortalarından sonra günümüzde kullanmakta olduğumuz vakum sistemlerinin temelleri atılmıştır. Endüstride yarıiletken teknolojisinin gelişmesi ile birlikte FBB tekniği de endüstride birçok farklı alanda kullanılmaktadır.

Bu yöntem “Buharlaştırma” ve “Sıçratma” olarak iki başlıkta incelenmektedir;

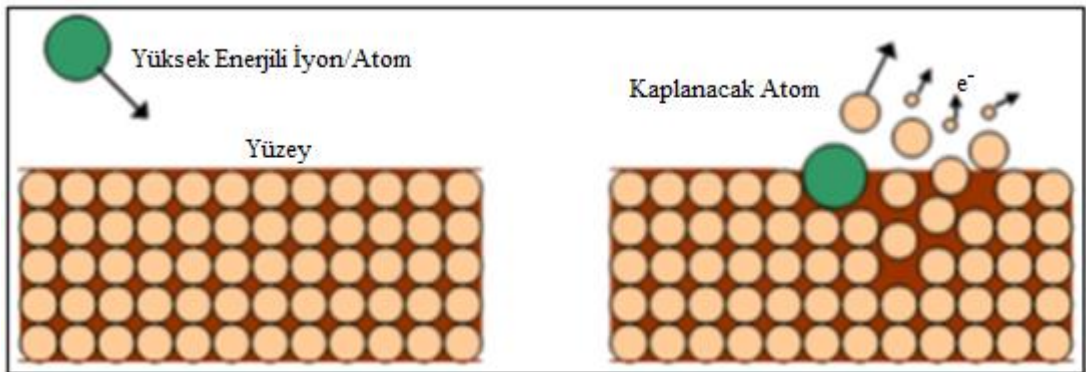
### a) Buharlaştırma

Erime, kaynama ve buharlaşma sıcaklıkları gibi maddeler kendine özgü ayırt edici özelliklere sahiplerdir. Bu teknikte kaplama yapmak istediğimiz malzeme ilk olarak vakum ortamında ısıtılarak buharlaştırılır. Buharlaştırma, rezistans, endüktif, lazer çökertme, elektron bombardımanı gibi farklı yöntemlerle yapılabilir. İnce film buharlaştırılan malzemenin alt tabaka üzerine çökertilmesi ile oluşturulur (Şekil 3.3)



Şekil 3.3. Buharlaştırma yönteminin şematik gösterilişi [32].

### b) Sıçratma



Şekil 3.4. Sıçratma mekanizması [32].

Sıçratma yöntemi, genellikle plazma veya iyon tabancası aracılığı ile hedef alt tabaka malzemesinin reaktif olmayan veya yüksek enerjili iyonlar ile bombardımanı sonucu

momentum aktarımıyla molekül veya atomlarının kopartılması olayıdır. Hedef alt tabaka malzemesinden koparılan bu molekül veya atomlar, alt tabaka üzerinde birikerek yarıiletken ince filmin oluşmasını sağlarlar [23].

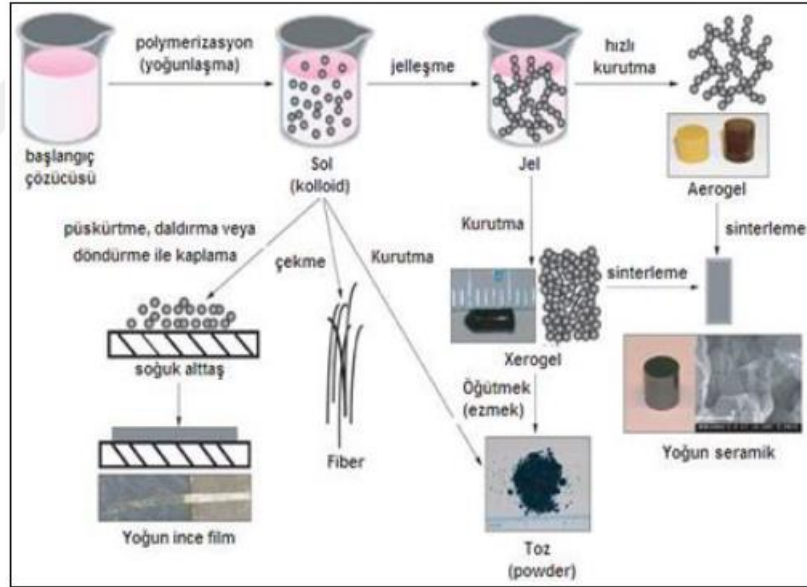
### 3.1.2. Sıvı Fazda Büyütme

Sıvı fazda büyütme teknikleri;

- a) Sol-jel yöntemi
- b) Kimyasal banyo yöntemi
- c) Elektrokimyasal yöntem

olarak 3 bölüme ayrılır.

#### 3.1.2.1. Sol-Jel



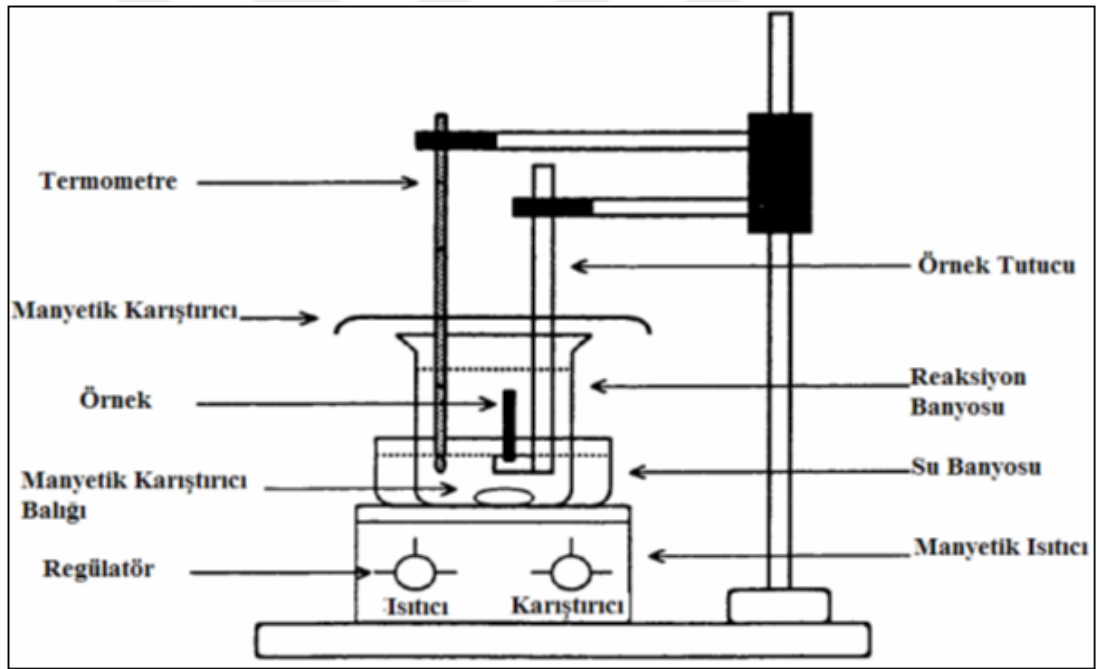
Şekil 3.5. Sol-jel kaplama işlem aşamaları [32].

Sol-jel yöntemi 1846 yılında keşfedilmiştir. Alt tabaka malzemesinin başlangıçta solüsyon şeklinde bulunan malzemenin jel şeklini almasıdır. Sol, katı malzemenin, sıvı içindeki süspansiyonunun adıdır. Ama çözeltilen farklı şekilde sol, tek bir fazdan meydana gelmez. Molekülün çözelti içinde genişlemesi durumunda jel durumuna geçtiği için bütün sollar jel durumunda olmayabilir [23]. Sol-jel tekniği çözelti

halinden yola çıkılarak seramik, kompozit ve cam malzemelerin üretim şekli olarak bilinmektedir [34].

### 3.1.2.2. Kimyasal Banyo (CBD)

CBD yöntemi, blok diyagram olarak Şekil 3.6' daki gibidir. Şekilde görüldüğü gibi bu sistem temelde, ısıtıcı, su banyosu, karıştırıcı, manyetik karıştırıcı balığı, reaksiyon banyosu, alt tabaka, alt tabaka tutucusu, sıcaklık ölçer ve bir de pH metreden meydana gelmektedir. Bu yöntem, çözeltide filmi meydana getirecek iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması ile meydana gelmektedir. Başlangıçta temizlenmiş olan alt tabanlar, hazırlanmış olan çözelti içinde belli bir süre bekletilmek suretiyle alt tabaka yüzeyinde yarıiletken ince filmler oluşması sağlanır.



Şekil 3.6. Kimyasal banyo metodu blok diyagramı [9].

Yarıiletken ince film üretiminde kullanılan yöntemler içerisinde CBD maliyetinin ucuz olması ve basit bir teknik olmasından dolayı sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde ince film kalitesine ve kalınlığına etki eden değişkenler, çözeltinin pH değeri ve sıcaklığı, reaksiyon zamanı, çözücü konsantrasyonu, kullanılan

katalizörlerin yapısı ve konsantrasyonu, tavlama sıcaklığı ve süresi, kurutma ve kurutma atmosferi gibi sıralanabilir [9].

Düşük sıcaklıkta ve atmosfer basıncında uygulanabilir olması, gerekli deney malzemesinin ucuz olması, geniş alanlara uygulanabilirliği, hızlı ve basit olması CBD yönteminin diğer yöntemlere göre daha avantajlı olmasına neden olmaktadır [32].

### **3.1.2.3. Elektrokimyasal Yöntem (Elektroliz)**

Bu teknik ile çözeltilerden yarıiletken ince filmlerin oluşturulması, maddenin metalik veya metalik olmayan alt tabakalar üzerinde biriktirilmesi ile gerçekleştirilebilir. Şekillerin istenildiği gibi oluşturulması ve büyük yüzeylerin kaplanmasında avantajlı bir tekniktir. Bu teknikte elektroliz yöntemleri akım ve potansiyel kontrollü elektrolizler olarak ikiye ayrılır. Akım kontrollü elektrolizlerde, elektroliz süresince madde konsantrasyonu azalırken uygulanan potansiyel artırılarak akımı sabit tutulabilir. Potansiyel artışı kullanılan maddenin tükenmesi problemine neden olur. Bu problemi gidermek için tükenen madde eklenerek konsantrasyonun sabit olmasını sağlamak mümkündür. Sürekli elektron değişimi gerektiren durumlarda potansiyel denetimli elektrolizle toplanma yöntemi daha avantajlıdır. Elektroliz yöntemi ile uygulanan değişik potansiyellerde farklı tepkimeler oluşuyor ise potansiyelin kontrollü değiştirilmesi ile istenen özellikte film oluşturulabilir [16].

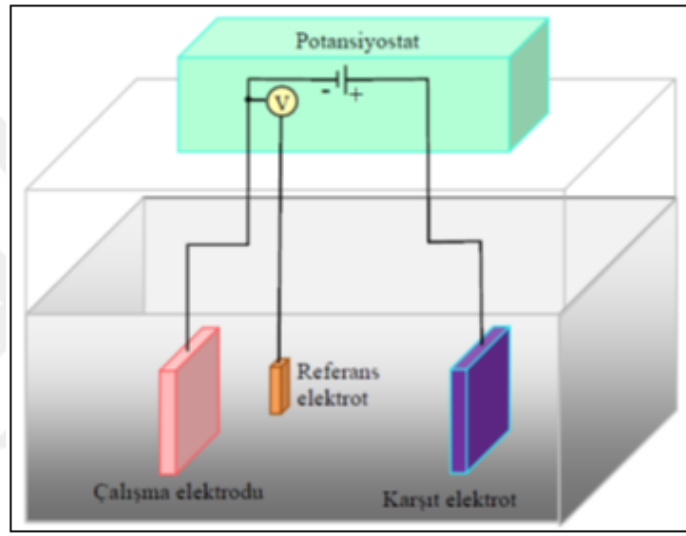
### **3.1.3. Katı Fazda Büyütme**

Daha önce bahsedilen sıvı ve buhar fazda büyütme yöntemlerine göre daha az tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntem mekanik aşındırma ve devitrifikasyon olarak iki guruba ayrılır.

#### **3.1.3.1. Mekanik Aşındırma**

“Bu yöntemde, birçok plastik deformasyonun sonucu olarak iri tanelerin yapısal dekompozisyonu ile nanoyapılı malzemelerin üretiminde kullanılır. Mekanik

aşındırma, yüksek enerjili değirmenlerdeki toz partiküllerin tekrarlanan birleşme, kırılma ve tekrar birleşme işlemlerini kapsar. Bu işlemlerle saf metallerde, intermetalik bileşenlerde ve karışmaz alaşım sistemlerinde nanokristalli ince film yapılar elde edilir. Yeterli öğütme zamanından sonra, herhangi bir malzemede nanometre boyutunda taneler elde edildiği gözlenmiştir. Öğütme zamanı ile Basit bir elektrokimyasal biriktirme sistemi Şekil 3.7’ de verilmiştir. Sistem bir potansiyostat, voltmetre, çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşmaktadır” [32].



Şekil 3.7. Elektrokimyasal düzeneği [32].

### 3.1.3.2. Devitrifikasyon

Amorf alaşımların çekirdeklenme oranının artırılması ve büyüme oranının azaltılması suretiyle nanoyapılı malzemelerin sentezlenmesinde kullanılan bir yöntemdir [32].

## 3.2. ABSORPSİYON

Absorpsiyon spektrumu ölçülerek bir yarıiletkenin bant aralığı kolaylıkla belirlenebilir. Absorpsiyon, bir materyale gelen elektromanyetik dalganın materyalde bulunan elektriksel yükler ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olayıdır [27].

Temel absorpsiyon olayında yarıiletken üzerine gelen fotonlar valans bandındaki elektronlar tarafından absorblanır ve bu elektronlar sökülerek iletim bandına geçerler. En önemli absorpsiyon olayı olması nedeniyle “temel absorpsiyon” olayı olarak adlandırılır. Temel absorpsiyon, absorpsiyonda hızlı bir artış olarak kendini gösterir ve yarıiletkenin enerji aralığının belirlenmesinde kullanılır [25].

### 3.2.1. Soğurma Katsayısının Hesaplanması

Soğurucu özelliğe sahip olan bir örnek üstüne tek renkli ışık demetinin düşürüldüğünü varsayalım. Gelen ışık demetinin bir bölümünün ilk yüzeyden ve başka bir bölümünün de örnekten ayrıldığı yüzeyden yansımamış olduğunu kabul edelim.

Bu şekilde gelen ışık şiddeti  $I_0$  ve ortamdan geçen ışık şiddeti  $I_T$  olmak üzere iki ifademiz olmuş olur. Çok ince olan bir örnek kullanılırsa ışık  $\Delta x$  kalınlığındaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti  $-\Delta I$  kadar küçülecektir. Küçülme gelen ışık şiddetine ve örnek kalınlığına bağlıdır.  $\alpha$ , sabiti soğurma katsayısıdır.

$$-\Delta I = I_T - I_0 = I_0 \alpha \Delta x \quad (3.1)$$

Soğurucu ortamın ve ışığın dalga boyunun özelliğini belirtir.

Şimdi ışığın  $\Delta x$  kalınlığında bir tabakadan değil de 2 veya daha fazla tabakadan geçtiğini varsayalım. Soğurma katsayısı, kullanılan örneğin özelliğini gösterecek ve gelen ışık şiddetinden bağımsız olacaktır. Bunun sonucunda ışık ilk tabakadan geçmeden önce başka bir tabakadan geçeceği için şiddeti daha azalmış olacaktır. Şiddeti azalmış olan ışık tabakadan geçerken meydana gelecek olan kayıp daha az olacaktır. Buradaki kayıp azalmış olsa da kullanılan iki veya daha fazla tabakada meydana gelen ışık kayıplarının oranı eşit olacaktır.

$$\Delta I = -I_0 \alpha \Delta x \quad (3.2)$$

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I_0 \Delta x} \quad (3.3)$$

elde edilen denklemde  $\alpha$  soğurucu malzemenin birim kalınlığından olan azalma oranını veya soğurucu karakteristiğini ifade etmektedir. Katmanları  $dx$  gibi çok küçük kalınlıklara indirgersek, ışık her katmanı geçerken soğurulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan  $\frac{dI}{I_0}$  oranı böylece;

$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha dx \quad (3.4)$$

şeklinde olacaktır.

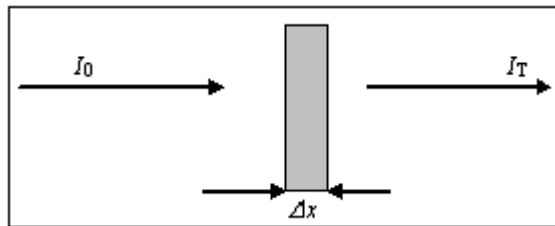
Toplam  $x$  kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalma durumunu elde etmek için bu ifade,  $x=0$  da  $I_0$  ve  $x = x$  te  $I_T$  olarak integral alınır;

$$\int_{I_0}^{I_T} \frac{dI}{I_0} = -\alpha \int_0^x dx \quad (3.5)$$

$$\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\alpha x \quad (3.6)$$

$$I_T = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.7)$$

Şeklinde elde edilen denklem eksponansiyel soğurma yasasıdır ve Lambert tarafından geliştirilmiştir.



Şekil 3.8. İnce bir tabakadaki soğurma [22,21].



Buradan gördüğümüz gibi soğurma için Beer–Lambert yasası;

$$\alpha = \frac{I}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $I(\lambda)$  ışık şiddetini ve  $x$  ortam içinde gidilen yolu ifade etmektedir.

yansıma (R);

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (3.9)$$

olarak verilebilir.  $n$  ve  $k$  kırılma indisinin gerçek ve sanal kısımlarıdır. Görünür bölgede  $k$ ,  $n$ 'den çok küçük olduğundan Denklem;

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (3.10)$$

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

$$I = (1 - R)I_0 \quad (3.11)$$

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise;

$$I = I_0(1 - R)e^{-\alpha d} \quad (3.12)$$

dır. Filmden geçen ışık miktarı;

$$I = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3.13)$$

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

$$I = R^{2n}(1 - R)^2 I_0 e^{-(2n+1)\alpha d} \quad (3.14)$$

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

$$I = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \left( \sum_r R^{2n} e^{-2n\alpha d} \right) \quad (3.15)$$

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

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.16)$$

Bu iç yansımalar şekilde gösterildiği şekilde devam ettirilirse toplam geçirgenlik;

$$T = \frac{(1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-\alpha d}} \quad (3.17)$$

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

$$\text{Optik Yoğunluk} = O. Y. = \log \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (3.18)$$

şeklinde tanımlanır. Bunu geçirgenlik cinsinden yazarsak;

$$T = 10^{(-O.Y.)} \quad (3.19)$$

elde edilir ve Denklem 3.10 kullanılarak;

$$IR^2 e^{-2\alpha d} + (1 - R)^2 e^{-\alpha d} - T = 0 \quad (3.20)$$

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

$$TR^2y^2 + (1 - R)^2y - T = 0 \quad (3.21)$$

ve son olarak  $\alpha$ ;

$$y = \frac{-(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \quad (3.22)$$

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[ -\frac{(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \right] \quad (3.23)$$

şeklinde elde edilmiş olur. Bu şekilde O.Y. yardımıyla geçirgenlik belirlenebilmektedir. Denklem 3.23 kullanılarak soğurma katsayısı hesaplanabilir [21].

## BÖLÜM 4

### LİTERATÜR TARAMASI

John ve arkadaşları tarafından, polikristal stokiyometrik n-tipi  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ince filmler reaktif buharlaştırma yöntemi ile üretilmiştir. Oda sıcaklığında yapılan Hall etkisi ölçümlerinden filmlerin  $1,02 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olduğu bulunmuştur [14,15].

Topolojik izolatör  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ince filmleri termal buhar depolama yöntemi ile büyütülmüş ve tavlama işlemi sonrası faz yapıları ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Tavlama sıcaklığının artması ile direnç azalmış, Se boşluklarının oluşmasına sebep olan yüksek taşıyıcı konsantrasyonu gözlenmiştir. Sadece  $300^\circ\text{C}$ 'de tavllanmış filmde mümkün olduğunca zayıf lokalize direnç artışı gözlenmiştir [46].

Metalorganik kimyasal buhar depolama (MOCVD) ile  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ince filmlerin büyütülmesi trimethylbismuth ve selenyum sırasıyla bizmut ve selenyum kaynağı olarak kullanılmıştır ve pyrex alt tabanlar üzerinde incelenmiştir. X-ışını kırınımları ve SEM görüntüleri ile, tipik kristal yönelim doğrultu tabakalarının polikristal yapılarını ve hegzagonal yapıya sahip olduklarını gözlemişlerdir. mikroprob verileri  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nin en iyi stokiyometrisini göstermiştir. Seebeck katsayısı ve taşıyıcı konsantrasyonu  $\text{VI/V}$  oranı ile yavaşça değişmekte olup, sırası ile  $-130 \text{ K/mV}$ ' den  $-159,2$ ' e kadar ve  $2.35 \times 10^{19}$ ' dan  $6.15 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ' e kadar değişmektedir. Tersine, mobilite ve direnç  $\text{VI/V}$  oranına bağlıdır. Bu değerler sırasıyla,  $62 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ' den  $225 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ' e kadar ve  $9.74 \mu\Omega\text{m}$ ' den  $17 \mu\Omega\text{m}$ ' e kadar farklılık göstermektedir. Bu sonuçlar; MOCVD yöntemi altında Se-öncüsü olarak DTBSe kullanımı ile iyi termoelektrik malzemeler üretmek için önemli bir potansiyel olabileceğini önermektedir [5].

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ince filmleri, basit ve pahalı olmayan bir elektro depolama yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında bir seyreltik asidik banyosu ile selenyum kaynağı olarak selenyum dioksit kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı bileşik ve konsantrasyondaki elektro depolama potansiyelleri polarizasyon eğrisinden tahmin edilir.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  ve  $\text{SeO}_2$ 'in hacimsel oranlarının 7:3 ve eşit molar çözeltilerinin 0.025 M olduğunda kaliteli film oluşturduğu bulunmuştur. Filmler, 2 saat boyunca 200 °C de azotlu ortam içinde tavlansmıştır. Elde edilen filmler; elektron mikroskobu taraması ve X-ışını kırınımı ve optik absorpsiyon teknikleri ile karakterize edilir. Çalışmalar depo edilen ve tavlansmış ince filmlerin sürekli ve polikristal yapıda olduğunu ortaya koymaktadır. Yukarıda sözü edilen bileşim ve konsantrasyon dahilinde film için; optik bant boşluğunun 0.55 eV olduğu bulunmuştur [38].

Bizmut selenide ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) ince filmler termal buharlaştırma tekniği ile temiz bir cam yüzey üzerinde hazırlanmıştır. Filmler daha sonra gümüş nitrat çözeltisinde farklı zaman aralıkları için daldırılmış ve  $\text{Ag} / \text{Bi}_2\text{Se}_3$  örnekleri elde etmek için 1 saat boyunca 473 °K' de argon ortamında tavlansmıştır. Hazırlanan filmlerin yapılarının belirlenmesi için X-ışını ve transmisyon elektron mikroskobu altında incelenmiştir. Depo edilen filmlerin optik iletim ve yansıma spektrumları 400-2500 nm dalga boyu aralığı içinde kaydedilmiştir. Depo edilen filmlerin optik parametre değişimleri; Kırılma endeksi (N) ve optik band aralığı (Eg) daldırma süresinin bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. İletim ve düşük emilim bölgesinde kırılma indeksindeki dispersiyon Sellmeier dispersiyon bağıntısı ile açıklanabilir. Bu sayede osilasyon gücü, osilasyon konumu, yüksek frekanslı dielektrik sabiti ( $\epsilon_\infty$ ) gibi değerler, taşıyıcı konsantrasyonunun etkili kütle oranı, N/m\* daldırma süresinin bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır [31].

Üç boyutlu topolojik izolatörler elektronların spinlerinin momentumlarıyla uygun açı yaptığı farklı yüzey durumlarıyla karakterize edilir. Tis içinde topolojik sıralı faz herhangi bir şekilde simetriyi bozmamaktadır. Süper iletkenlikte gözleendiği gibi, bozulmuş topolojik düzen ve simetri arasındaki etkileşim, yeni kuantum durumuna yol açabilir. Süper iletken niyobyum diselenide yüzeyine dibizmut triselenide ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) ince film büyütülerek heterojen süper iletken TI üretilmiştir. Oluşturan  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  film rejiminde; taramalı tünelleme mikroskobu ve açı çözümüleme foto

emiyon spektroskopisi kullanılarak, topolojik yüzey durumlarında  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  yüzeyde süper iletken boşlukları gözlemlenmiştir. Bu gözlem deneysel katı hal fiziği alanında Majorana Fermiyonları gerçekleştirilmesi için uygulama zemini oluşturmaktadır [44].

Bu çalışmada,  $\text{SrTiO}_3$  yüzeylerde yüksek kalitede büyüyen geçiş noktaları araştırabilen topolojik izolator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ince filmlerin moleküler ışın epitaksi yöntemiyle incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Optimize edilmiş yüzey hazırlama yöntemleri, yüzeyin güçlü dielektrik yapısını değiştirmeden düşük taşıyıcı yoğunluklu katkısız  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ince filmleri elde etmek için çok önemlidir. Kimyasal potansiyelin büyük ölçüde ayarlanabilir olması boyuna direnci yüksek olmasına ve negatif gerilimlerde Hall direncinin işaretini ters dönmesiyle kanıtlanabilir. Bu ince filmler bir süper iletken ve ferromagnet olarak hibrit cihazlar imalatında geçişlerin ayarlanabildiği topolojik izolatorlar ve diğer malzemelerin oluşturulması için uygun bir temel sağlamaktadırlar [45].

Yarıiletken  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ince filmleri; selenyum iyonu kaynağı olarak selenyum dioksit kullanılarak; oda sıcaklığı koşullarında ve sıvı olmayan ortamdan elektro depolama olarak elde edilmiştir. Farklı banyo bileşimleri ve çözelti konsantrasyonları için elektro depolama potansiyelleri, polarizasyon eğrilerinden tahmin edilmiştir. Oluşan  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  filmleri, eşit 0.1 M çözeltileri ile 9:1' den to 1:9' a kadar değişen çeşitli hacimsel oranlarda  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{SeO}_2$  için bulunmuştur. Bu filmler, taramalı elektron mikroskopu (SEM) , X-ışını difraksiyonu (XRD) ve optik absorpsiyon emme teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. SEM çalışmaları göstermiştir ki, eşsiz yüzey morfolojisi ile tüm substratın yüzeyini kaplamıştır. Filmlerin XRD lerine bakıldığında depolanmamış filmler 9:1 kompozisyonunda ve eşit 0.1 M konsantrasyonunda nispeten daha fazla pik yoğunluğu ile polikristal yapıya sahiptir.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ince filmlerinde direkt band geçişleri için optik bant aralığı 0.79 eV olarak bulunmuştur [39].

Bizmut trisülfid ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) ve bizmut triselenide ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) ince filmleri basit ve ucuz kimyasal depolama metodu ile nispeten düşük sıcaklıklarda amorf cam alt tabanlar üzerine depolandı. Depolama parametreleri nanokristal film elde etmek için optimize

edildi. Bu filmler yapısal, yüzey morfolojisi ve bileşim analizi için kullanıldı. Stokiyometri ve film oluşumu için XRD, EDAX, Rutherford geri saçılması (RBS), SEM, AFM ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu ile nanoyapıları doğrulandı [19].

Si(111), InP(111)B ve Fe-katkılı InP(111) yüzeylere moleküler ışın epitaksi kullanılarak taramalı elektron mikroskobu ile  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ince filmlerin mikroyapıları ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Si(111) ve InP(111)B yüzeyleri üzerinde büyütülen filmler ikizlenme ve lamelsi ikizlenme oluşumunu göstermektedir. İkizlenmelerin oluşumu atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ve X -ışını difraksiyonu (XRD) ile teyit edilmiştir.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  film ve Si(111) ya da InP(111)B yüzeyleri arasındaki arayüzeyde yaklaşık 1 nm ve 1,8 nm kalınlıkta zayıf kristal tabakalar, üst kısımda ise oldukça iyi kristallenmiş  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  tabakaları gözlenmiştir. Pürüzlü yüzeylere Fe-katkılı InP(111) alt tabakanın kullanılması ikiz oluşumunun bastırılmasını sağlamıştır [36].

Bizmut selenit ince filmleri  $55\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kimyasal banyo depolama tekniği ile cam üzerine hazırlanmıştır. Depo parametreleri olan süre, depolama sıcaklığı ve çözeltinin pH değeri gibi depolama parametreleri optimize edilmiştir. Farklı elementel bileşimlere sahip filmlerin bir grubu 0.93' dan 2.03' e kadar Bi/Se oranı değiştirilerek hazırlanmıştır. Bileşim, morfoloji, yapı, optik absorpsiyon ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. XRD, SEM, AFM, EDAX, optik spektroskopi ve elektriksel iletkenlik karakterizasyonları yapılmıştır [4].

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ince filmleri, seyreltilmiş  $\text{HNO}_3$  çözeltisinde başlangıç malzemesi olarak Bi  $(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{SeO}_2$  kullanılarak, oda sıcaklığında Ti ve indiyum kalay oksit kaplı camlar üzerine elektrokimyasal olarak depolanmıştır. Üç elektrot hücresi bir karşı elektrot olarak bir platin tabakası ile kullanılmış, doyurulmuş kalomel elektrot ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Filmler argon atmosferinde tavlama işleminden önce soğuk izostatik basıncın etkisi araştırılmıştır. X-ışını kırınım analizi indiyum kalay oksit kaplı cam alt-tabaka üzerinde büyümüş bir film olarak saf rombohedral,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ve Ti alt-tabaka üzerinde yetiştirilen film hem rombohedral hem de ortorombik  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  oluştuğunu göstermektedir [18].

Moleküler ışın epitaksi kullanarak Si (111) üzerine, tek kristal  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ince filmlerin atomik olarak pürüzsüz büyümesi incelenmiştir. Taramalı tünelleme mikroskopisi, düşük enerjili elektron kırınımı, X-ışını foto elektron emisyon spektroskopisi ve Raman spektroskopisi yöntemleri filmin stokiyometri değerlerini ve kristal yapılarını karakterize etmek için kullanılmıştır. Filmin quintuple - tabaka modunu tarafından kendi kendine organize eden beş katmanlı büyümüş ve atomik olarak düzgün bir film için beş katmanın kalınlığı yaklaşık (~1nm) olarak elde edilmiştir [47].





## BÖLÜM 5

### MATERYAL VE METOT

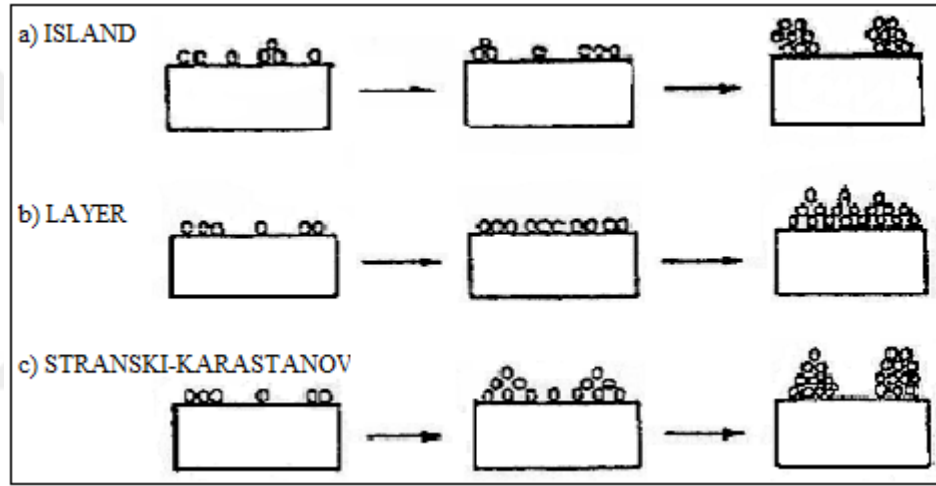
#### 5.1. KİMYASAL BANYO DEPOLAMA METODU

Bu yöntem, kimyasal maddeler kullanılarak istenen özelliklerde hazırlanan sulu çözelti içerisinde ihtiyaç duyulan sıcaklıkta ve belirli alt tabakalar üzerinde ince filmi üretme yöntemidir. İlk olarak 1869 yılında tanımlanmış ve ince filmlerin elde edilmesinde kullanılmış bir yöntemdir. Kimyasal banyo depolamada alt tabaka hazırlanmış olan sulu çözelti (banyo) içerisine yerleştirilir. İnce film üretiminde kullanılan başka yöntemler gibi vakum ortamı gerekli değildir. Çözelti içerisindeki tabakada film oluşurken çözeltinin karıştırma hızı, sıcaklığı ve pH' sı önemlidir. İstenilen özellikte film elde edebilmek için bu değişkenlerin kontrol altında tutulması gerekmektedir [13].

Kimyasal banyo depolama yöntemi diğer metotlara göre avantajlara sahip olduğu görülmektedir. Bu avantajlar, karmaşık teçhizat ihtiyacının olmaması, malzeme israfı az olması, kolay taşınabilir olması, alt tabaka sıcaklıkları düşük olması, büyük yüzeylerin kaplanmasının kolay olması şeklinde sıralanabilir. Bu çalışmada BiSe ince filmler bu avantajlar göz önünde bulundurularak kimyasal banyo depolama yöntemi ile hazırlanmıştır. Bununla birlikte bu yöntemin reaksiyon kinetiklerinin açıklanması zordur. İnce film üretimi esnasında yanıcı ve sağlığa zararlı gazlar meydana gelebilir. Elde edilecek olan n-tipi BiSe ince filmler fotoluminesans, elektrolüminesans ve güneş pilleri gibi cihazların üretiminde kullanılan önemli yarıiletkenlerdir.

Belirli bir çözücüde bir maddenin belirli miktarının belirli basınç ve sıcaklıkta çözünebilir maksimum miktarına o maddenin çözünürlüğü denir. Maddelerin farklı çözeltiler içerisinde çözünebilecek miktarı farklıdır. Çözünürlüğü etkileyen faktörleri

daha önce belirtilen karışım hızı, pH, sıcaklık ile birlikte çözünen madde cinsi, çözelti türü, basınç, ortak iyon etkisi, yabancı iyonlar ve kompleks oluşumu şeklinde sıralayabiliriz. Her maddenin sahip olduğu özellikler nedeniyle çözücü-çözünen dengesinin sağlanması farklıdır. Genel olarak, bileşiği meydana getiren iyonların yarıçapları ne kadar küçük olursa ve iyon yükleri ne kadar büyük olursa bileşik o kadar zor çözünmektedir. Bu metot ile çözeltinin hazırlanması sırasında çözelti içinde + ve - yüklü iyonlar arasında çeşitli dengeler meydana gelir. Kimyasal banyo depolama ile oluşturulan kristallerin dizilimleri de bu parametrelere bağlı olarak farklılıklar gösterecektir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Kimyasal banyo depolama ile oluşturulan kristallerin dizilimleri.

## 5.2. KİMYASAL BANYO DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE BiSe İNCE FİMLERİNİN ÜRETİMİ

### 5.2.1. Cam Alt Tabanların Hazırlanışı

Yapılan çalışmalarda kullanılan cam alt tabanlar 60mm x 25mm boyutlarındadır. Üretilecek olan ince filmin özellikleri kullanılacak olan alt tabakaya bağlı olduğu için alt tabakanın temizliği çok önemlidir. Bu nedenle dikkatli bir şekilde cam temizleme işlemi yapılmıştır. Alt tabakalar ilk olarak deterjanlı saf su ile yıkanarak daha sonra deiyonize su ile durulanmıştır. Bundan sonra durulanan camlar etüv de kurutulurak kromik asitten geçirilmiş ve tekrar deiyonize su ile durulanarak kurutulmuştur. Son

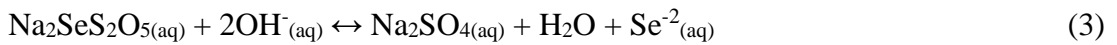
olarak ta üzerinde bulunan yağ lekeleri ve organik maddelerden arındırmak için 3 dakika metil alkolde bekletilerek yeniden kurutma işlemi yapılarak temiz alt tabakalar elde edilmiştir.

### 5.2.2. Sodyum Selenesülfid ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ) Çözeltisinin Hazırlanması

Bu çalışmada elde edilen BiSe ince filmlerin  $\text{Se}^{-2}$  kaynağı olarak sodyum selenesülfid kullanıldı.  $\text{Na}_2\text{Se}(\text{SO}_3):\text{Se}$  oranı 3:1 olarak belirlendi.  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  çözeltisini hazırlanmak için 500 ml saf su ile karıştırılarak geri soğutucu altında  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2,5 saatte üretildi. Çözelti yavaş yavaş yeşile döndüğünde indirgendiği anlaşıldı. Daha sonra geri soğutucudan alınarak süzüldü ve süzülen çözelti kimyasal banyo için kullanıldı.

### 5.2.3. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemiyle BiSe İnce Filmlerin Elde Edilmesi

Çözeltideki ince filmi meydana getirecek olan iyon reaksiyonunun yavaşlatılması olayına dayanan bir tekniktir. Temizlenen alt tabakalar hazırlanmış olan çözelti içine koyularak belirli bir süre bekletilmiştir. Bu sayede yarıiletken ince filmler elde edilmiştir. Yaklaşık 0,01 mol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dan alınarak 100 ml lik çözelti hazırlandı. 10 ml Se ve 10 ml Bizmut kaynağı kullanıldı. Bizmut çözeltisi en son hazırlandı ki, birkaç dakika içinde oksitine dönüşeceği için hazırlanır hazırlanmaz kullanıldı. Sonra pH: 8, 9, 10, 11 için sırasıyla 0,5; 1; 1,5 ve 2,75 ml % 2 lik  $\text{NH}_3$  ile pH değerleri ayarlandı. Kimyasal banyonun reaksiyon basamakları aşağıdaki gibidir:



Banyolara yıkanıp temizlenmiş ve kurulanmış 60 mm x 25 mm ebatlarında mikroskop lamları, PMMA, ITO ve Si wafer altlık olarak daldırıldı. Çözeltinin rengi kırmızıdan kahverengine dönüşmeye başladığında reaksiyonun oluştuğu anlaşıldı.

Filmlerin depolanması için 18 saat oda sıcaklığına bırakıldı ve BiSe kristalleri oluşturuldu. Üretilen ince film saf su ile banyo edildikten sonra kurutuldu. Elde edilen ince film ölçümlerinin doğru bir şekilde yapılabilmesi için alt tabakanın her iki yüzünde meydana gelmiş olan filmlerin bir tarafı seyreltilip HCl ile temizlendikten sonra kurutulmuştur. BiSe ince filmlerin alt tabakalar üzerinde düzgün bir şekilde birikmiş olduğu gözlemlendi. Son olarak üretilen filmler kapalı ortamlara alınarak saklandı.

### **5.3. İNCE FİMLERİN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN CİHAZLAR**

#### **5.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Bu cihazlar, birçok alanda ar-ge çalışmalarında kullanılmaktadır. Bununla birlikte mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin birçok alanında, biyolojik bilimlerde, tıp uygulamalarında ve birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İlk elektromanyetik lensi Hans Busch 1926 yılında icat etmiştir. 1931 yılında Ernst Ruska ve Max Knoll elektron mikroskobu yapmışlar. Daha sonra Manfred von Ardenne 1937'de gerçek bir Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) icat etmeyi başarmıştır. İlk ticari SEM 1965 yılında satılmıştır. SEM ölçüm yapılan malzemeye odaklanmış olan elektron demetinin yüzeyi tarayarak görüntü elde eden bir mikroskop çeşididir. Bu elektron demetinin malzeme yüzeyini taraması sırasında elektron ve malzeme atomları arasında meydana gelen çeşitli girişimler sonucunda yüzey topografisi ve kompozisyonu hakkında bilgi içeren sinyaller üretir. Sinyaller katot ışınları tüpünün ekranına aktarılarak görüntü meydana gelir. Günümüzde bu sinyaller dijital olarak çevrilerek bilgisayar monitörlerinde görülebilmektedir. Ayırım gücü, odak derinliği, görüntü ve analizi birleştirebilme özellikleri, SEM' in kullanım alanını arttırmaktadır.

SEM; Optik kolon, Numune hücresi ve Görüntüleme sistemi olarak üzere üç temel bölümden meydana gelmektedir. Optik kolonda; elektron tabancası, anot plakası, yoğunlaştırıcı mercekler, objektif merceği, aparatürler ve tarama bobinleri bulunmaktadır. Tüm optik kolon ve ölçülen malzeme  $10^{-4}$  Pa gibi bir vakum

ortamında bulunmaktadır. Görüntü sisteminde, dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve manyetik bobinler yer almaktadır [40]. Hazırlanan numuneler, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü Laboratuvarında bulunan Plus Gemini Fesem Marka taramalı elektron mikroskobu (Şekil 5.2) kullanılarak yüzey analizleri ve EDX analizleri yapılmıştır.



Şekil 5.2. Taramalı elektron mikroskobu.

### 5.3.2. Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDX) Analizi

Herhangi bir malzeme veya malzeme üstündeki küçük bir bölgede elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu analiz, örnek malzeme üstüne taramalı elektron demeti düşürmek suretiyle yapılabilir. Örnek üzerin düşürülen elektronların bir kısmı malzeme içerisindeki elektronlar ile çarpışır ve elektronların yörüngelerinden çıkmalarına neden olur. Yörüngesinden çıkan elektronların meydana getirdikleri boşluklar x-ışınları yayan yüksek enerjili elektronlar ile doldurulur. Örnek malzemenin elementel kompozisyonu yayılan x-ışınlarının analizi sonucunda belirlenebilmektedir.

### 5.3.3. X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD)

Kristaller kendilerine has atomik dizilimlere sahiplerdir. XRD kristalin atomik ve moleküler yapısını incelemek için kullanılan bir tekniktir. X-ışınları kristalin

karakteristik yapısına bağılı olarak farklı yönlere saçılması olayına dayanır. İnsanoğlunun parmak izi gibi kristaller de kendilerine özgü sahip oldukları kırınım profilleri ile tanımlanabilirler. XRD yöntemi ile analiz esnasında zarar görmez. Küçük boyuttaki malzemelerin bile analizleri yapılabilir. XRD analizi ile yapıdaki düzensizlikler, kimyasal bağlar ve yaklaşık konumları öğrenilebilir [41].



Şekil 5.3. X-Işını kırınımı cihazı.

Mikro yapıda oluşan fazların belirlenmesi amacıyla, her bir numuneden yaklaşık olarak 2 x 2 cm<sup>2</sup> olacak şekilde parçalar kesilmiştir. Son olarak da Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü Laboratuvarında bulunan Rigaku Ultra IV Marka X-Işını kırınımı cihazı (Şekil 5.3) kullanılarak analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir.

#### **5.3.4. UV-VIS (Ultraviolet and Visible)**

Bir motor kullanılarak döndürülen sektör aynası demeti ikiye böler; bölünen demetin bir tanesi örnek malzemeden diğeri ise referanstan geçer. Sonra yeniden birleşerek bir alternatif akım sinyali oluştururlar (iki ışının güçleri aynı olmamak koşulu ile). Bu sinyal büyütülür ve P ve P<sub>0</sub> oranı şekline dönüştürülür. Okuma işlemi analog bir skala veya digital bir sistem ile olabilir. Kaydedicinin bulunması durumunda veri grafikleri oluşturulabilir. İnce film ölçümlerinde ise referans olarak üretim esnasında

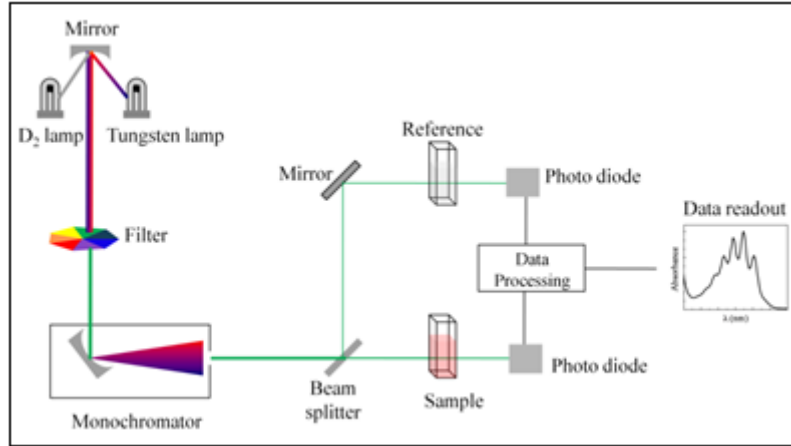
hangi altlık kullanılmış ise yine boş aynı altlık kullanılır. Bu ışık demetlerinin yoğunluğu elektronik dedektörlerle ölçülerek karşılaştırılır. Referans ışığının yoğunluğu az ya da hiç ışık absorplamadığı için  $I_0$  değerindedir. Örnek ışık yoğunluğunda ise ışığın belirli bir miktarı absorplanacağı için  $I$  değerinde olacaktır (Şekil 5.4). Lambert-Beer yasasına göre;

$$\alpha = \log I_0 / I, T = I / I_0 \quad (5.1)$$

Eğer numune herhangi bir absorpsiyon yapmıyorsa,  $A$ : 0 ve  $T$ : 1 dir. Absorpsiyon aynı zamanda absorpsiyon katsayısı, ışığın numune içinde aldığı yol ve derişimle doğru orantılıdır.

$$\alpha = \epsilon lc \quad (5.2)$$

Şekil 5.4' de çift kanallı bir UV-VIS cihazının şematik şekli verilmiştir. Prizmalar ya da kırınım gratingleri sayesinde UV ya da görünür bölge ışık kaynağı tarafından gönderilen ışık bileşenlerine ayrılır.



Şekil 5.4. Çift kanallı UV-VIS cihazının yapısı [42].

### 5.3.5. AFM (Atomic Force Microscope)

Birkaç atomdan 100  $\mu\text{m}$  kalınlığa kadar olan filmler ince film olarak tanımlanır ve bu değerden daha büyük kalınlığa sahip olan filmler kalın film olarak kabul edilir. Eğer

üretile filmler girişim deseni verilerse filmlerin kalınlığını belirlemek için zarf metodu da kullanılabilir. İnce filmlerin kalınlığı Beeco Nanoscope marka atomik kuvvet mikroskobuyla (AFM) tayin edilmiştir.

### **5.3.6. Temas Açısı Ve Yüzey Gerilimi Ölçme Cihazı (Gonyometre)**

Gonyometre, sıvı ve katıların özelliklerinin belirlenmesinde endüstride ve ar-ge çalışmalarında kullanılmaktadır. Gonyometre, damla görüntülerini kaydeder ve zamana bağlı damla şeklini analiz eder. Damla şekli, sıvının yüzey gerilimi ve sıvı ile sıvının bulunduğu ortam arasındaki yoğunluk farkının bir fonksiyonudur. Damla şekli ve temas açısı katılarda serbest yüzey enerjisine bağlıdır. Temas açısı, yüzey gerilimi, ara yüzey gerilimi ve serbest yüzey enerjisi ölçümleri; ıslanabilirlik, sıvı emilimi, sıvıyı yüzeyde tutma, sıvı yayılması, yüzey temizliği, yüzey heterojenliği, emülsiyon kararlılığı vb. gibi malzeme özellikleri hakkında bilgi sağlar. Durağan (sessile), asılı (pendant), eğimli (tilting) damla, sabit kabarcık, menisküs damla tipleri ile statik temas açıları sıvının ön tarafına ilerleyen “yayılma (advancing) temas açısı” ve sıvının geri tarafına ilerleyen “çekilme (receding) temas açısı” olmak üzere iki şekilde belirlenir. Ölçülecek olan katı malzemelerin kuru ve temiz olması gerekmektedir. Derin oyuklu ve girintili çıkıntılı yapıda olan malzemelere ölçüm işlemleri yapılamamaktadır. Katı malzemelerde sadece temas açısı ölçümü gerekiyor ise en az 4 cm<sup>2</sup>’ lik bir alan, bununla birlikte serbest yüzey enerjisi ölçümü de gerekiyor ise en az 10 cm<sup>2</sup>’ lik bir alana sahip örneklerin olması gereklidir.

PMMA, cam, ITO ve Si wafer üzerine depolanan filmlerin yüzey gerilimleri analitik saflıkta su, iodometan, etilen glikol ve formamit test sıvıları kullanılarak temas açıları ölçüldü. KSV CAM200, KSV Instruments, Finland cihazı ile pendant drop metodu kullanılarak test sıvıları yardımı ile oda sıcaklığında Zisman metodu modifiye edilerek yüzey gerilimleri belirlendi.

### **5.3.7. Hall Etkisi Ölçümü Cihazı**

Yarıiletken ve iletkenlerin mobilitelerini, dirençlerini ve taşıyıcı yoğunluklarını ölçmek amacı ile kullanılan cihaz hall etkisi ölçümü cihazıdır. Malzemenin ohmik



özelliğinde olması gereklidir ki cihaz ölçüm yapabilsin. Malzeme yüzeyine metal kontak yapılarak malzemenin niteliğine bağlı olarak çalışacak akım aralığında ölçüm yapılmaktadır. Yapılacak olan ölçümler oda sıcaklığında yapılabilir veya belirli sıcaklıkta sıcaklığa bağlı olarak ta yapılabilir. Bu cihaz elektrik ve manyetik alan altında kalan yük taşıyıcıların hareketlerini inceler. Manyetik alan etkisi altında kalmış olan yarıiletken malzemeye gerilim uygulanarak akım verilir. Manyetik alanın etkisiyle hareket eden yükler Lorentz Kuvveti etkisine maruz kalırlar ve yük taşıyıcının niteliğine bağlı olarak yarıiletken malzemenin bir kenarında toplanmaktadır (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. Hall sistemi çalışma prensibi ve hall sistemi.

Bu yük dağılımı ile meydana gelen kutuplaşma sonucunda elektrik alan meydana gelir. Yük dağılımının devam etmesi ile elektrik alan artar ve manyetik kuvvetin tersine bir kuvvet uygular. Böylece elektrik alan manyetik kuvveti dengelediğinde yük dağılımı sonlanır. Denge anında yarıiletken malzemedeki yük farkı nedeni ile meydana gelen gerilime Hall Voltaj ( $V_H$ ) denir. P-tipi maddede yük taşıyıcılar akım ile aynı yönde hareket eden + yüklü holler iken, n-tipi maddedeki yük taşıyıcılar ise akım yönünün tersine hareket eden - yüklü elektronlardır. Böylece hollerin hareketi sonucu oluşan Hall Voltajın işareti elektronların oluşturduğunun tersidir. Buradan yarıiletkenin tipini tespit etmiş oluruz.

### 5.3.8. Çözelti Hazırlamada Kullanılan Cihazlar

Çalışmalar esnasında çözeltilerin pH değerleri Jenko marka 6230N model pH metre ile ölçülmüştür. Deneyde kullanılan kimyasalların miktarları 0,0001 g duyarlılıktaki Ohaus EP214C marka analitik terazi ile ölçülmüştür. Deneysel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan distile suyun elde edilmesinde Nüve marka NS108 model saf su cihazı kullanılmıştır. Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Microlit marka 10-100 µL, 100-1000 µL arasında ayarlanabilen mikropipetler kullanılmıştır. Cam ve plastik malzemelerin ve sentezlenen BiSe ince filmlerin kurutulması için 250 °C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Elektromag marka 6040 P model etüv kullanılmıştır. BiSe ince filmlerin sentezi için Elektromag marka M22 model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Deneyleerde kullanılan çözeltilerin saklanması ve numunelerin soğutulma işlemlerinde Indesit marka buzdolabı kullanılmıştır.

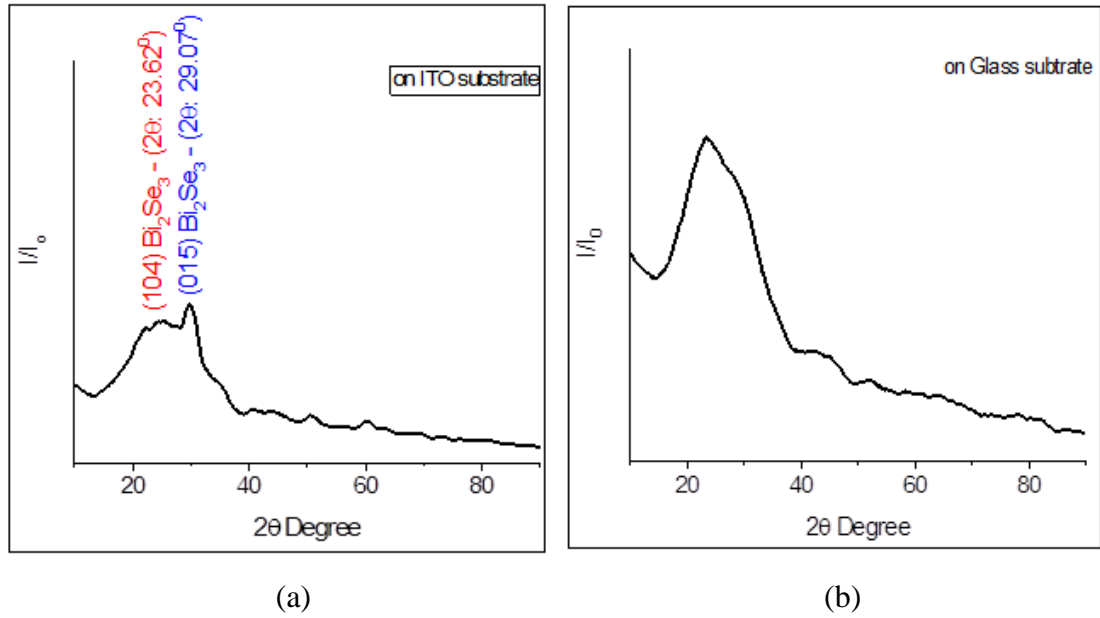
## BÖLÜM 6

### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

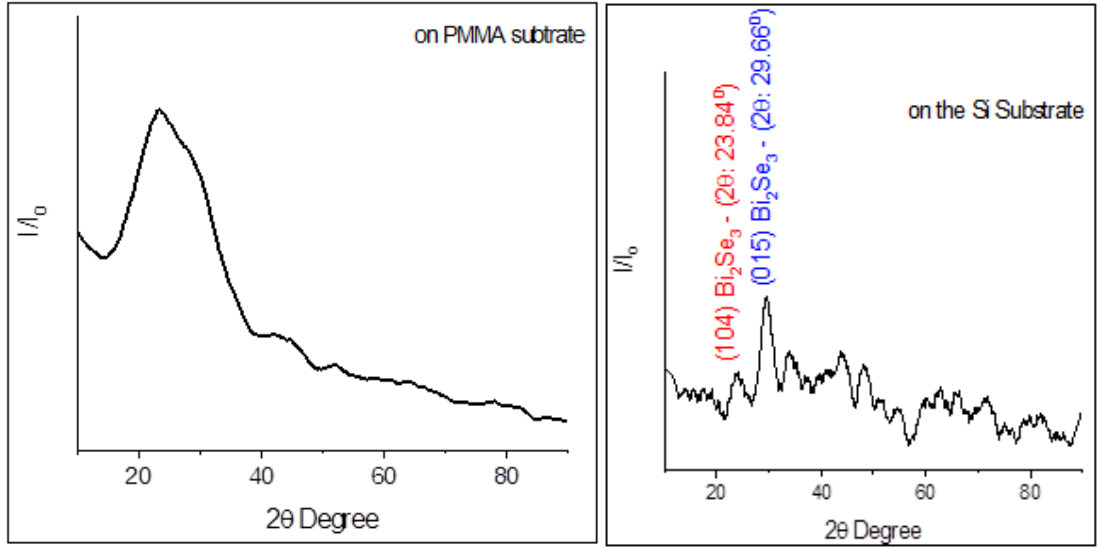
#### 6.1. FİLMLEİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ VE ANALİZİ

##### 6.1.1. XRD Analizi

BiSe ince filmlerin XRD desenleri  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  radyasyon kaynaklı (GAXRD) Rigaku Ultima IV model X-ışını difraksiyon cihazı kullanılarak  $5^{\circ}$ -  $90^{\circ}$  arasında dakikada  $3^{\circ}$  taranarak incelenmiştir. ITO, cam, PMMA ve Si wafer üzerine üretilen BiSe ince filmlerin XRD desenlerinden yararlanılarak yapısal özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.



Şekil 6.1. a) ITO b) cam c) PMMA ve d) Si wafer üzerine üretilen BiSe ince filmlerinin XRD desenleri.

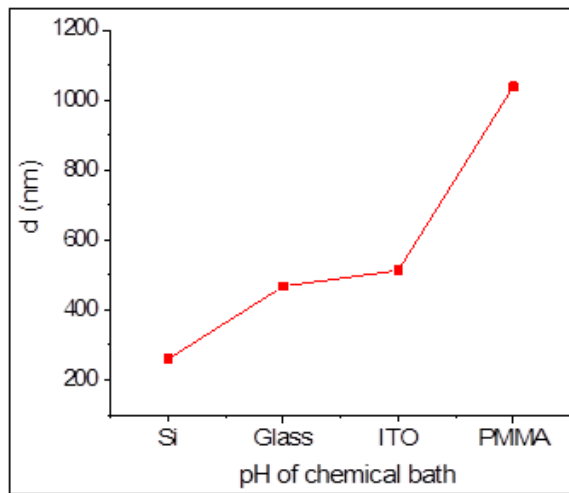


(c)

(d)

Şekil 6.1. (devam ediyor).

Şekil 6.1' de ITO, cam, PMMA ve Si wafer üzerine CBD metodu ile büyütülen BiSe ince filmlerin XRD desenleri verilmiştir. Bütün filmler için depolama zamanı ve depolama sıcaklığı aynı tutulmuştur. Farklı taban malzemeler üzerine büyütülen ince filmlerin içerisinde sadece ITO ve Si wafer üzerinde büyütülen ince filmlerin  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  kristalleri şeklinde büyüdüğü, diğerlerinin ise amorf yapıya sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 6.2. ITO, cam, PMMA ve Si wafer üzerine üretilen BiSe ince filmlerinin kalınlıkları.

Farklı taban malzemeler üzerine büyütülen BiSe ince filmlerin kalınlıkları AFM ile ölçülmüştür. ITO, cam, PMMA ve Si wafer üzerine CBD metodu ile büyütülen BiSe ince filmlerin AFM ile ölçülen kalınlıkları sırası ile 513, 468, 1039 ve 260 nm olarak ölçülmüştür. Aynı depolama zamanı ve sıcaklığında büyütülen filmlerin kalınlıkları Şekil 6.2' de gösterilmiştir.

ITO alttaban için büyütülen film için en şiddetli pikin yansıma açısı  $2\theta=29,45^\circ$  olarak belirlenmiştir. En şiddetli pike göre BiSe filminin örgü parametreleri  $a=4,1330 \text{ \AA}$ ,  $b=4,1330 \text{ \AA}$  ve  $c=28,62 \text{ \AA}$  ölçülmüştür. Bu pike işaret eden (hkl) düzlemi ise (015) olarak indislenmiştir. Bu pikin şiddeti  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  kristalinin oluştuğunu ve kristal yapısının ise rombohedral olduğu GAXRD sonuçlarından belirlenmiştir. Si wafer üzerine üretilen filmin ise yine ITO' da olduğu gibi  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  şeklinde kristallendiği ve iki adet şiddetli yansıma oluşturduğu gözlenmiştir. Bu piklere işaret eden yansıma açıları  $2\theta=23,84^\circ$  ve diğeri ise  $2\theta=29,66^\circ$  olarak gözlenmiştir. Yine kristal yapıları rombohedral ve kristal yapı parametreleri a, b, c ve düzlemler arası mesafe (d) yine ITO da belirlendiği gibidir. Bu çalışmada elde edilen kristalografik parametrelerin, ASTM standartları ve literatür çalışmalarında [18] elde edilen sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.1. ITO ve Si wafer üzerine büyütülen kristal yapıları  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  kristallerinin yapısal özellikleri.

Alt taban	D(nm)	$\delta(1/\text{nm}^2)$	N ( $1/\text{nm}^2$ )
Si	43.04	$53.96 \times 10^{-5}$	$7.91 \times 10^{-5}$
ITO	112.40	$40.11 \times 10^{-5}$	$2.25 \times 10^{-5}$

ITO ve Si wafer üzerine büyütülen  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  kristallerinin tane boyutu X-Powder bilgisayar programı yardımı ile ve Debye Scherrer formülü ile XRD deseninin en şiddetli pikinden yararlanılarak [20],

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.1)$$

formülü ile hesaplanmıştır. Burada D tane boyutu,  $\lambda$  X-ışını dalga boyu,  $\beta$  max. pikin radyan cinsinden yarı genişliği ve  $\theta$  Bragg açısıdır. ITO ve Si wafer üzerine büyütülen  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  kristali için tane boyutları sırası ile 112,40 ve 43,04 nm olarak elde edilmiştir. Dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) [7].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (6.2)$$

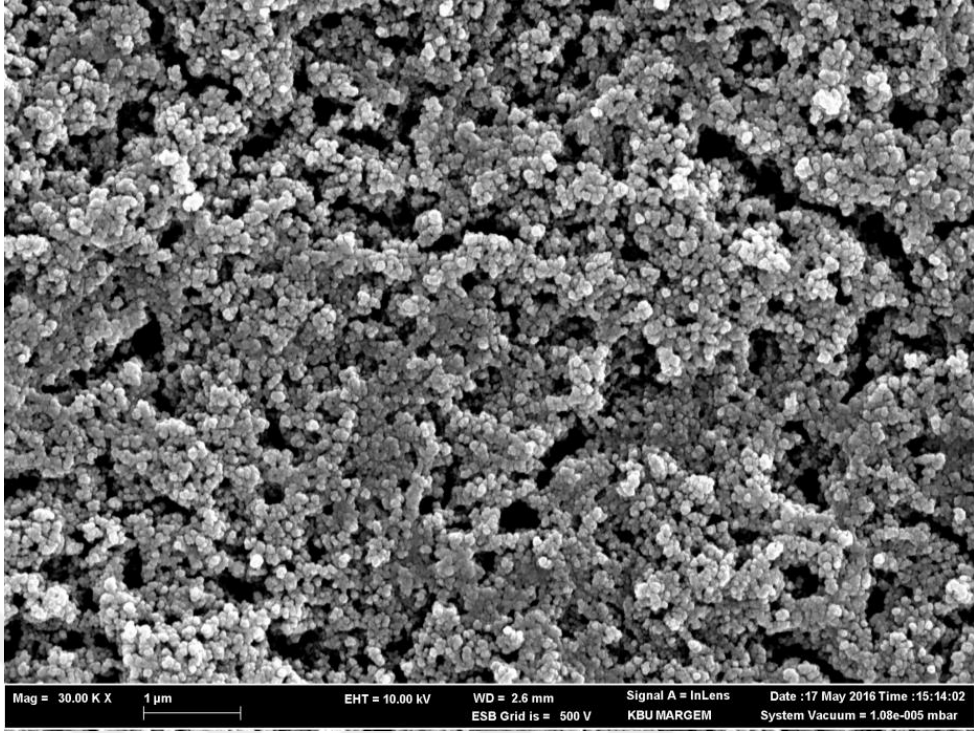
formülü ile hesaplanmaktadır. Dislokasyon yoğunluğu kristalin birim alan başına dislokasyon çizgilerinin uzunluğu olarak tanımlanır. ITO ve Si wafer üzerine büyütülen  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  kristalleri için dislokasyon yoğunluğu Çizelge 6.1.'deki gibidir. Üretilen ince filmler için birim hacim başına düşen kristallenme sayısı

$$N = \frac{d}{D^3} \quad (6.3)$$

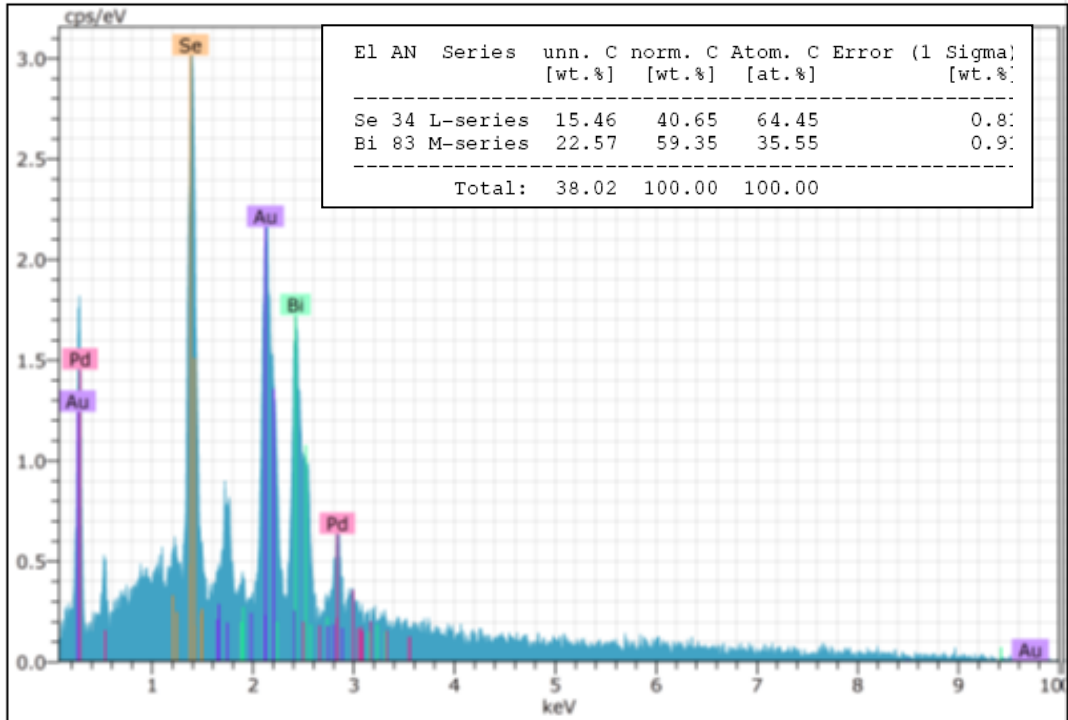
(6.3) denklemi ile ifade edilmektedir [29]. Burada N birim hacim başına kristallenme sayısı, d film kalınlığı, D ise tane boyutudur. ITO ve Si wafer üzerine büyütülen  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  kristalleri için birim hacim başına düşen kristallenme sayısı ise Çizelge 6.1.'deki gibi belirlenmiştir.

### 6.1.2. Yüzey Özellikleri (SEM) Ve Bileşim Analizi (EDX)

Aynı sıcaklık ve depolama zamanında farklı alt taban malzemeler üzerine büyütülen BiSe ince filmlerin yüzey morfolojileri optik özellikleri önemli ölçüde etkilemektedir. BiSe ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları Şekil 6.3, 6.4, 6.5 ve 6.6' da verilmiştir.

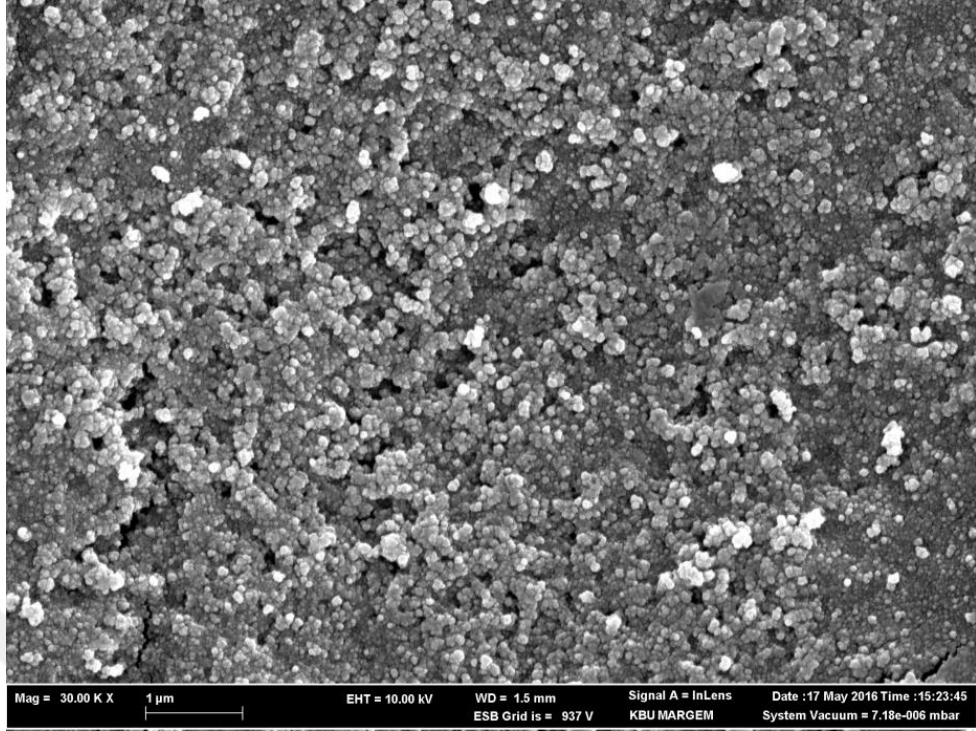


(a)

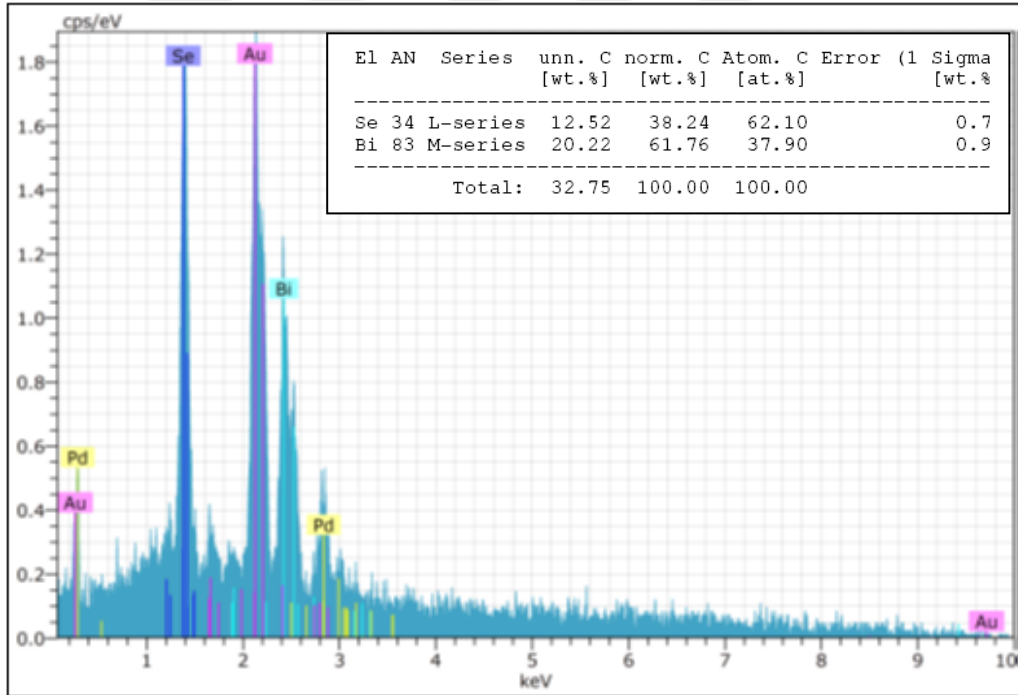


(b)

Şekil 6.3. ITO alttaban malzeme üzerinde büyütülmüş ince filminin a) SEM görüntüsü b) EDX analizi.



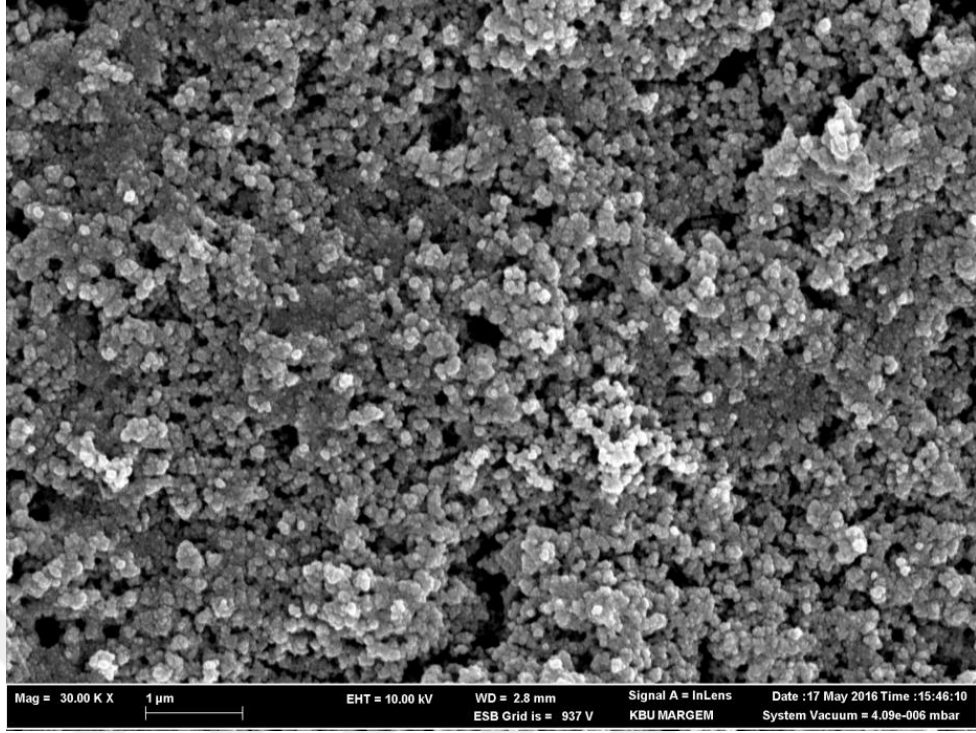
(a)



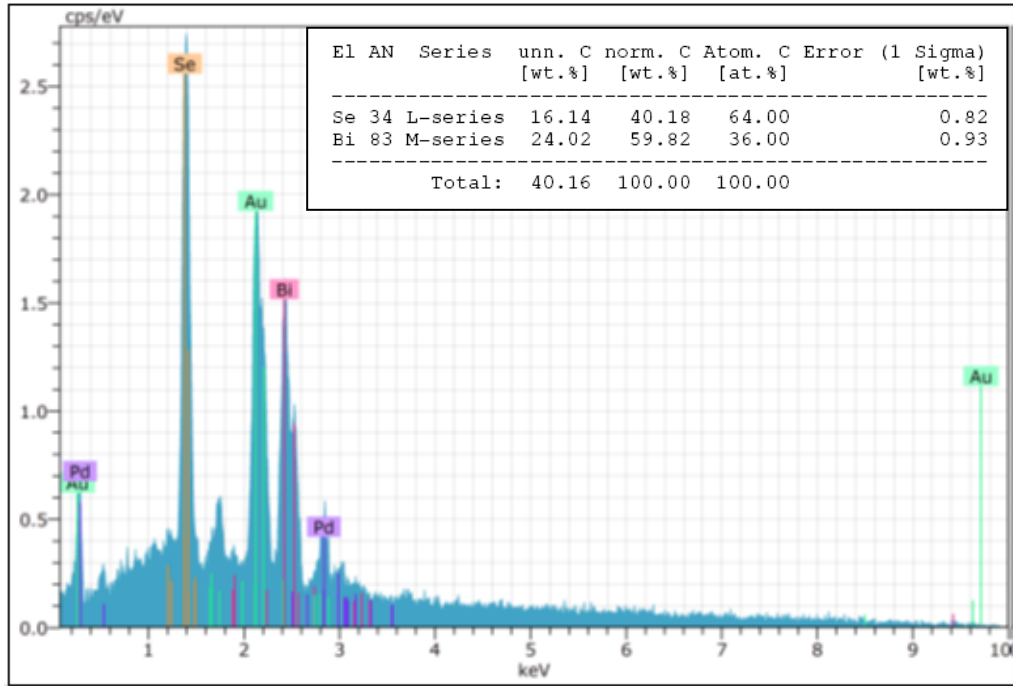
(b)

Şekil 6.4. PMMA alttaban malzeme üzerinde büyütülmüş ince filminin a) SEM görüntüsü b) EDX analizi.



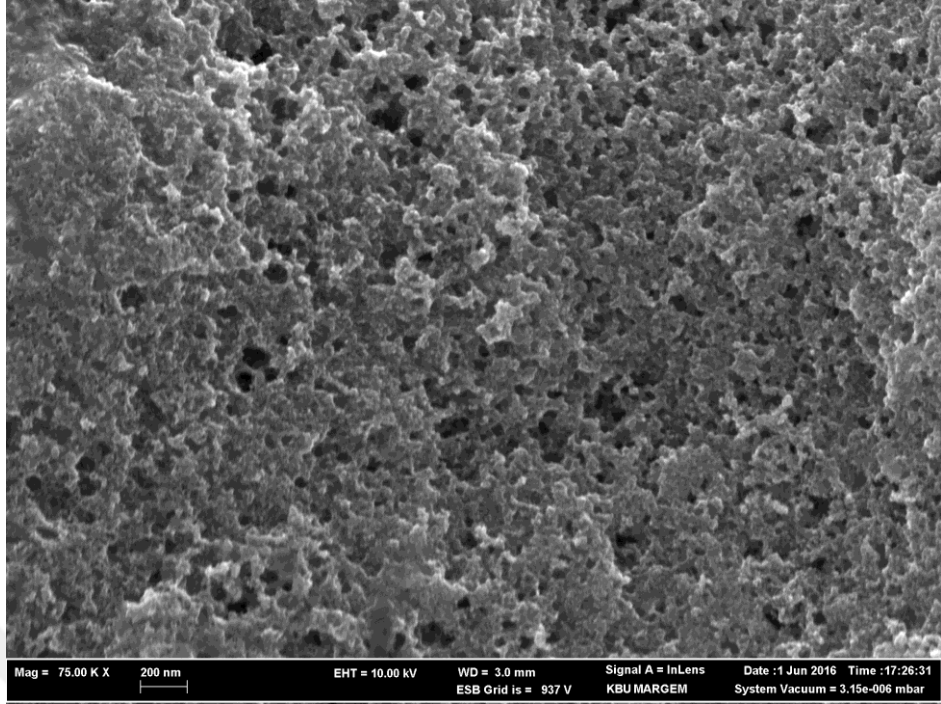


(a)

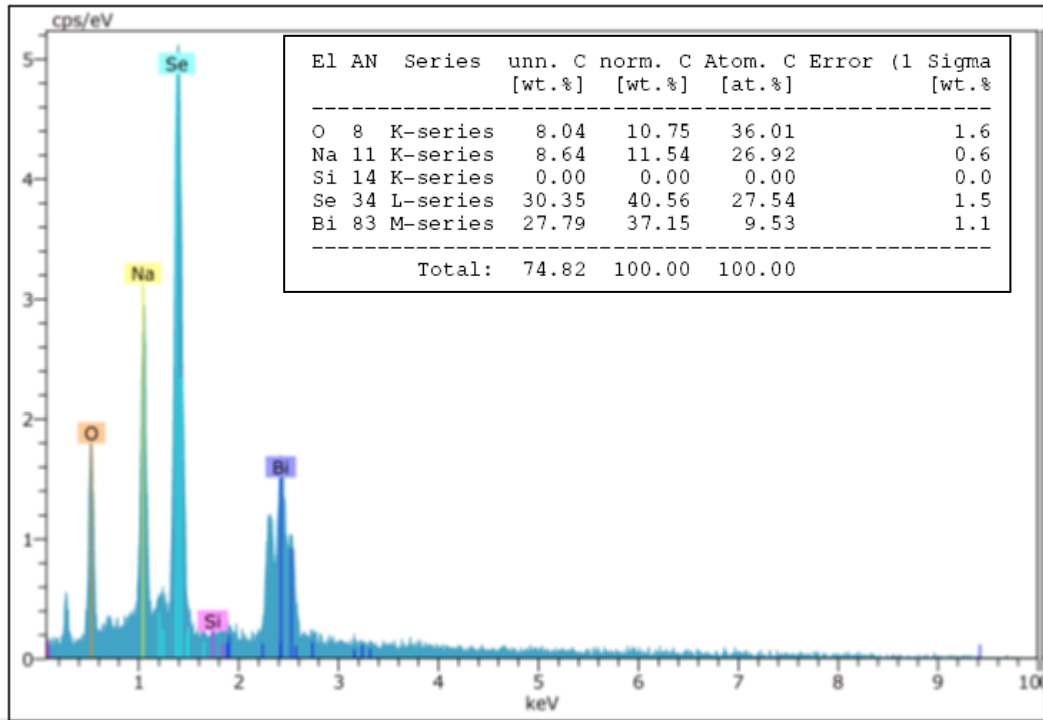


(b)

Şekil 6.5. Cam alttaban malzeme üzerinde büyütülmüş ince filminin a) SEM görüntüsü b) EDX analizi.



(a)



(b)

Şekil 6.6. Si wafer alttaban malzeme üzerinde büyütülmüş ince filminin a) SEM görüntüsü b) EDX analizi.

SEM görüntülerinden de görüleceği üzere filmlerin yoğun yapıları ve alt tabana oldukça iyi tutunduğu görülmektedir. Filmlerin yüzeyinde bir çatlak veya kırık bölge

yoktur. Alt taban malzemelerinin atomik yapıları büyütülen filmlerin kalınlığını etkilemektedir. Cam amorf bir yapıya ve PMMA' da polimerik bir yapıya sahip olduğu için atomlar arasındaki bağ uzunlukları değişmekte ve amorf bir özellik göstermektedirler. Si wafer ve ITO ise kristal yapıya sahip oldukları için büyüyen kristallerin tercihli yönelimleri söz konusudur ve XRD sonuçları da bunu doğrulamaktadır. Filmlerin hepsi homojen olmadığı için bazı bölgelerinde farklı boyut ve yüksekliklerdeki yığılmalar dikkat çekmektedir. Kullanılan alt tabanların amorf ya da kristal yapılı olması, alt taban ve film arasındaki sıcaklık farklılığı, kimyasal reaksiyonun hızı ve depolama süresi gibi değişkenler büyüyen kristallerin yapısını etkilemektedir.

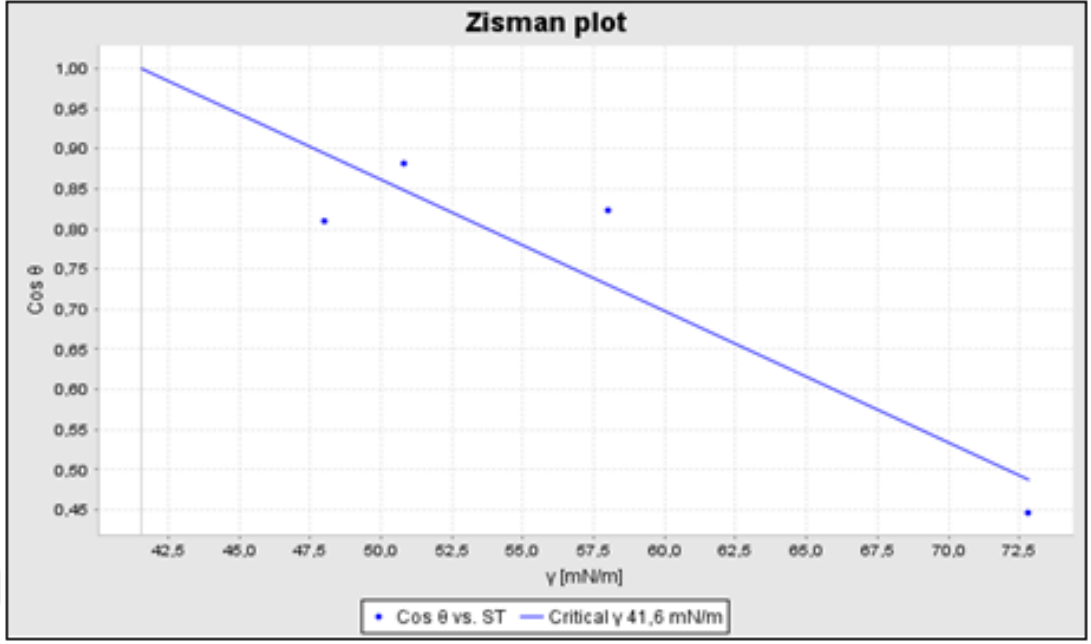
## 6.2. YÜZEY GERİLİMLERİ VE TEMAS AÇILARI

Farklı alt taban üzerine büyütülen BiSe ince filmlerin kalınlıkları ve tane boyutları, çeşitli sıvılarla yapılan yüzey gerilimleri ve temas açılarını etkilemektedir. Bu korelasyon Zisman Metodu ile ifade edilmektedir.

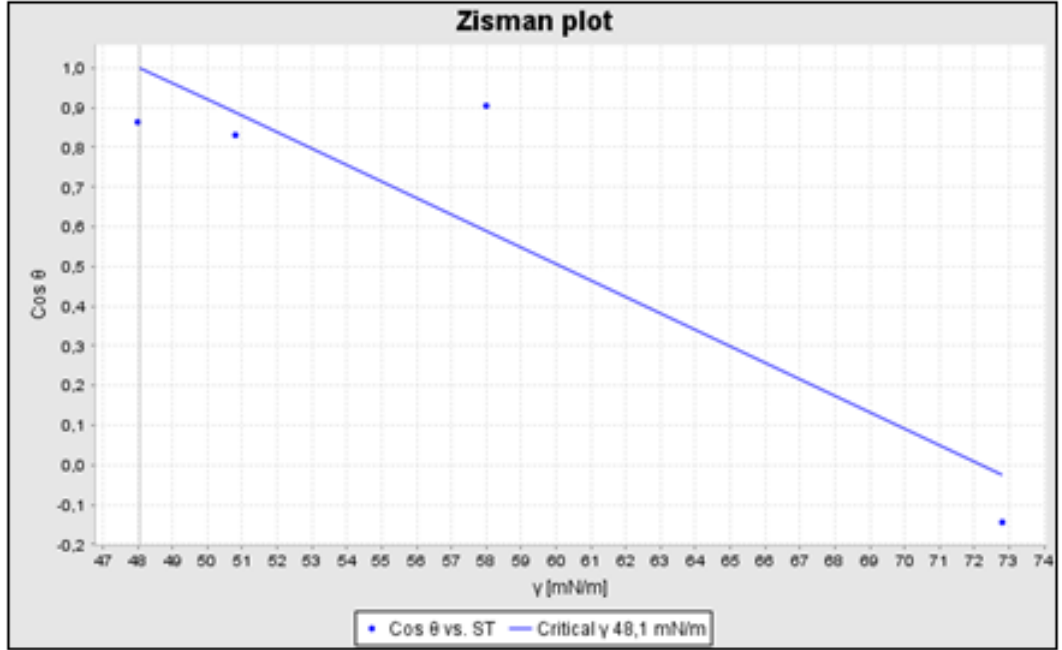
$$\cos \theta = a - b\sigma_1 = 1 - \beta(\sigma_1 - \sigma_{cr}) \quad (6.4)$$

Buna göre  $\sigma_{cr}$  katının kritik yüzey gerilimini göstermekte ve bütün katılar için yaygın karakteristik özelliklerden bir tanesidir.  $\sigma_1 < \sigma_{cr}$  li herhangi bir sıvı yüzeyi ıslatır. Kritik yüzey gerilimi katı yüzeyine daha yakındır ve ince filmler için  $\sigma_s \sim \sigma_{cr}$ ' dir [11].

Bu çalışmada cam, ITO, PMMA ve Si wafer üzerine büyütülen ince filmleri için distile su, etilen glikol, formamid ve diiyodametan sıvıları ile temas açıları ve kritik yüzey gerilimleri Zisman metodu ile elde edilmiştir. Bu filmler için  $\cos\theta$  ve yüzey gerilimleri arasındaki ilişkiler ise Şekil 6.7' de ve değerleri de Çizelge 6.1' de gösterilmiştir.

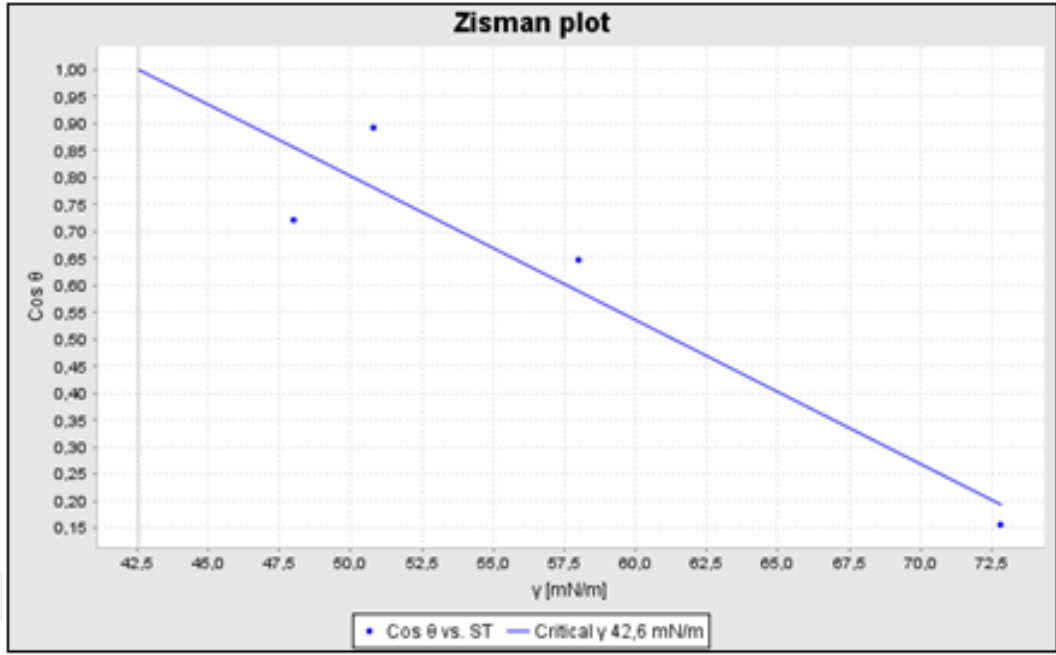


(a)

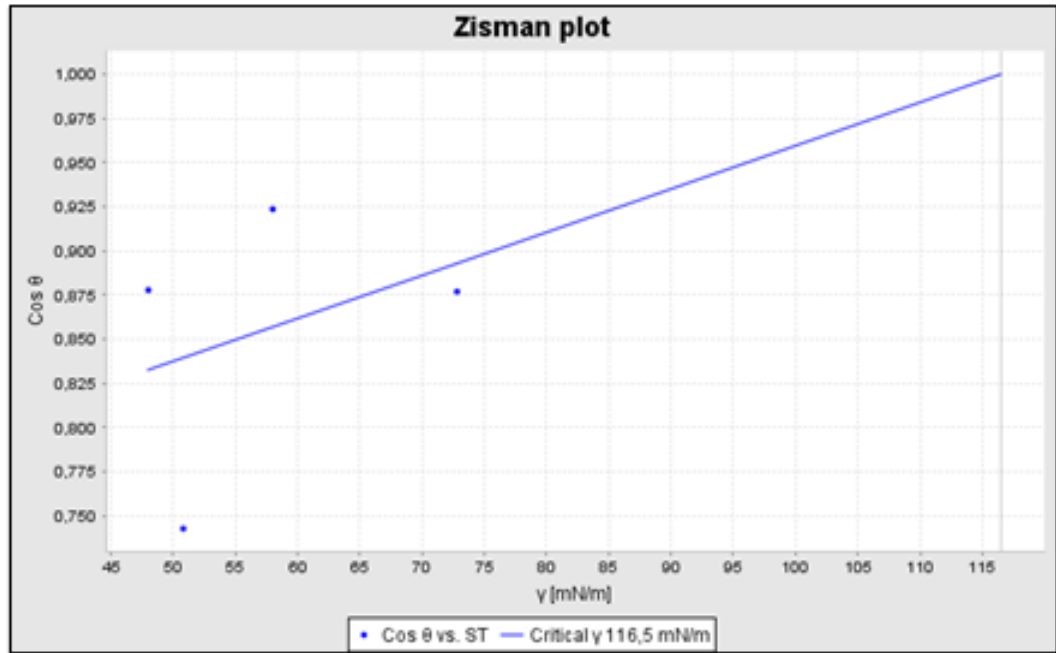


(b)

Şekil 6.7. a) Cam b) ITO c) PMMA ve d) Si wafer üzerine büyütülen ince filmleri için yüzey gerilimleri.



(c)



(d)

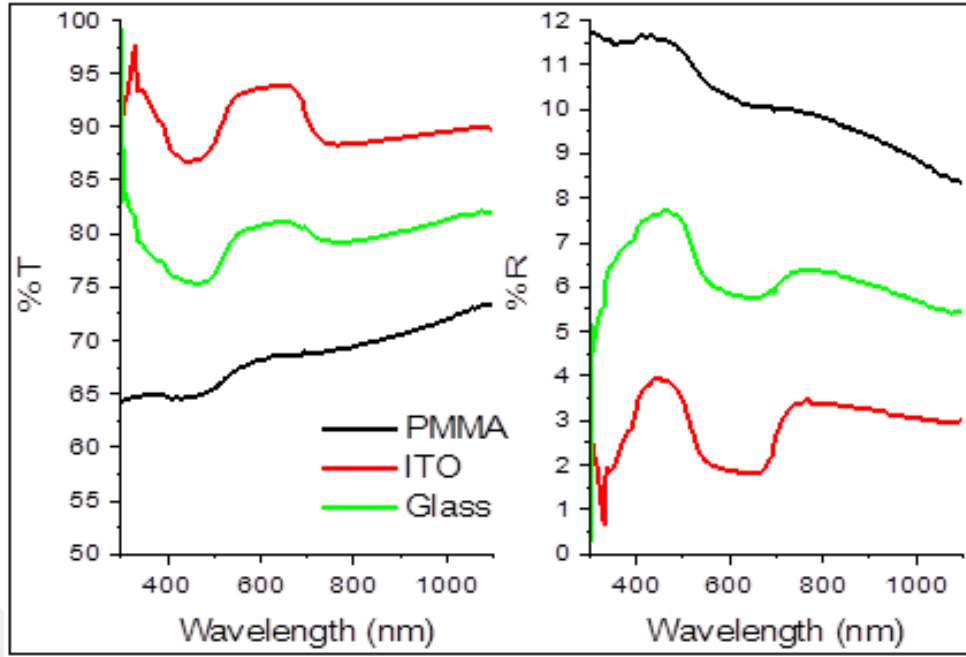
Şekil 6.7. (devam ediyor).

Çizelge 6.2. Cam, ITO, PMMA ve Si wafer üzerine büyütülen BiSe ince filmleri için kullanılan sıvılar, yüzey gerilimleri ve temas açıları değerleri.

	<b>Kullanılan sıvılar</b>	<b>Temas Açıları</b>	<b>Kritik yüzey Gerilimi</b>
CAM	Distile Su	63,48	45,09
	Etilen Glikol	35,91	50,24
	Formamid	34,58	52,84
	Diiyodametan	28,14	41,57
ITO	Distile Su	98,29	40,04
	Etilen Glikol	30,24	52,25
	Formamid	25,20	52,32
	Diiyodametan	33,79	48,06
PMMA	Distile Su	81,00	39,69
	Etilen Glikol	43,85	46,72
	Formamid	49,66	48,69
	Diiyodametan	26,82	42,59
Si Wafer	Distile Su	28,72	50,99
	Etilen Glikol	28,62	57,90
	Formamid	22,55	62,23
	Diiyodametan	42,03	116,48

### 6.3. FİLMLEİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

CBD yöntemiyle farklı alt tabanlar üzerine büyütülen BiSe ince filmlerinin optik karakterizasyonunu belirlemek için oda sıcaklığında UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak  $\lambda = 300 - 1100$  nm dalga boyu arasında spektrum ölçümleri alınmıştır.



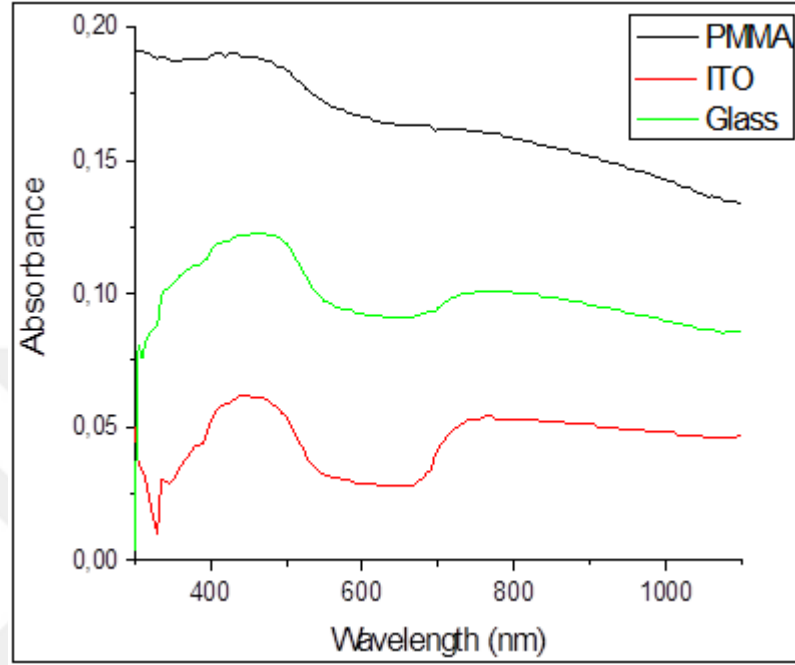
Şekil 6.8. BiSe ince filmlerinin % geçirgenlik (T) ve % yansımaya (R) değerlerinin dalga boyuna göre değişimi.

Şekil 6.8’ de BiSe ince filmlerinin % geçirgenlik (T) ve % yansımaya (R) değerlerinin dalga boyuna göre değişim grafiği verilmiştir. Filmlerin optik özellikleri saydam alt taban (cam, ITO, PMMA) üzerine büyütülen BiSe ince filmleri için 550 nm (görünür bölge) dalga boyları arasında incelenmiştir. Yaklaşık görünür bölge civarında cam, ITO, PMMA üzerine büyütülen ince filmlerin sırasıyla % geçirgenlik değerleri sırası ile % T: 79,90, 92,76 ve 67,37 olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.8’ de görüldüğü üzere dalga boyunun artması ile bazı bölgelerde salınım yaptığı gözlenmiştir. Filmlerin yansımaya katsayısı R, elde edilen geçirgenlik değerlerinden ve absorbans spektrasından yararlanılarak [30],

$$T = (1 - R)^2 \exp(-A) \quad (6.5)$$

denkleminde hesaplanmıştır. Yaklaşık görünür bölge civarında cam, ITO, PMMA üzerine büyütülen ince filmlerin % yansımaya değerleri sırası ile % R: 6,18, 2,07 ve 10,59 olarak hesaplanmıştır.

Geçirgenlikten türetilen absorbans değerleri, foton enerjisi ve absorpsiyon köşesi oluşumunun bir fonksiyonudur. Saydam alt tabanlar için üretilen filmlerin absorbans değerlerinin dalga boyuna göre değişimleri Şekil 6.9' da verilmiştir.



Şekil 6.9. Cam, ITO, PMMA üzerine büyütülen BiSe ince filmlerinin absorbans değerlerinin dalga boyuna göre değişimi.

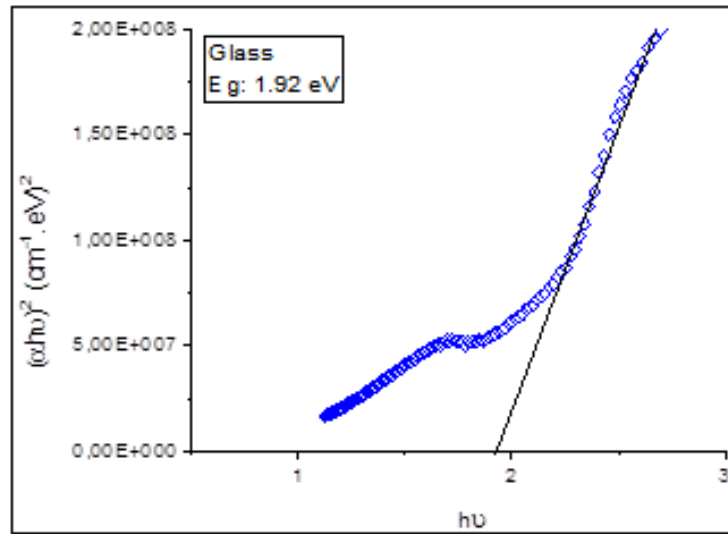
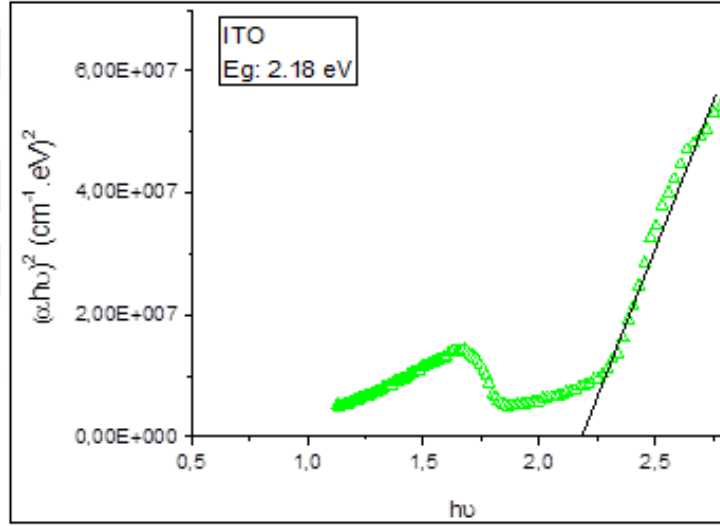
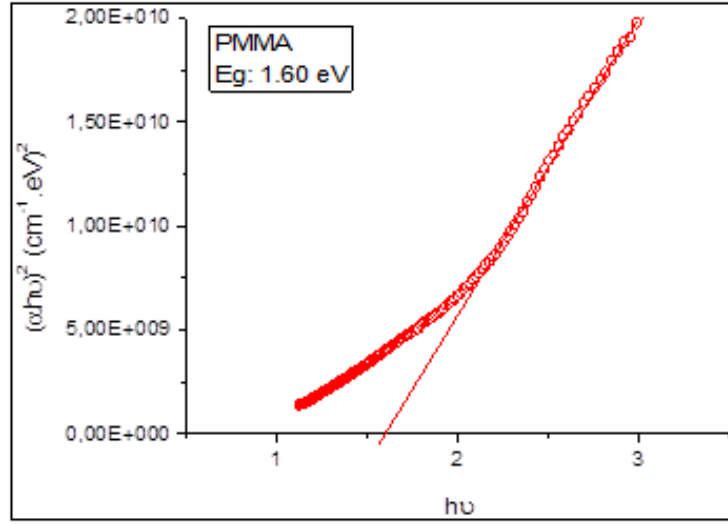
İnce filmler için absorpsiyon katsayısı [33],

$$\alpha = \frac{A \ln 10}{d} \quad (6.6)$$

(6.6) denklemi ile ifade edilir. Burada A filmin absorbansı, d film kalınlığı ve  $\alpha$  absorpsiyon katsayısıdır.

BiSe ince filmleri için absorpsiyon katsayısından yararlanılarak, optik bant aralığı değeri hesaplanmıştır. Optik bant aralığı, valans bandının en tepe noktası ile iletim bandının en düşük değeri arasında kalan bölgedir.





Şekil 6.10. Cam, ITO, PMMA üzerine büyütülen BiSe ince filmlerinin Eg değerleri.

Absorpsiyon katsayısı  $\alpha$ , ışığı absorbe etmeden önce malzemenin özel dalga boyulu ışığı ne kadar içerisinde nüfuz ettiğinin bir ölçüsüdür. Absorpsiyon katsayısının bulunması ile optik bant aralığı veya yasak enerji bant aralığı değeri [3],

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (6.7)$$

denklemden hesaplanır. Burada  $\alpha$ , absorpsiyon katsayısı,  $h\nu$  foton enerjisidir, A numunenin absorpsiyon değeri, n direkt ve indirekt geçişler için sırası ile  $n=1/2$  ve 2 değerini alır [37]. Malzemenin bant yapısı kristallenmeye ve film kalınlığına bağlı olarak hem direkt hem de indirekt geçişler oluşturur. Ancak ilk önce direkt geçişler meydana gelir. Filmlerde direkt geçişler için  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $(h\nu)$ 'ye göre değişim grafikleri Şekil 6.10' da verilmiştir.

Grafikten görüleceği üzere keskin çizgilerin  $\alpha = 0$ ' da enerji eksenini kestiği nokta yasak enerji bant aralığını verir. Buna göre cam, ITO ve PMMA üzerine üretilen BiSe ince filmleri için  $E_g$  değerleri sırasıyla  $E_g = 1,92; 2,18; 1,60$  ( $\text{cm}^{-1} \text{ eV}$ )<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır.

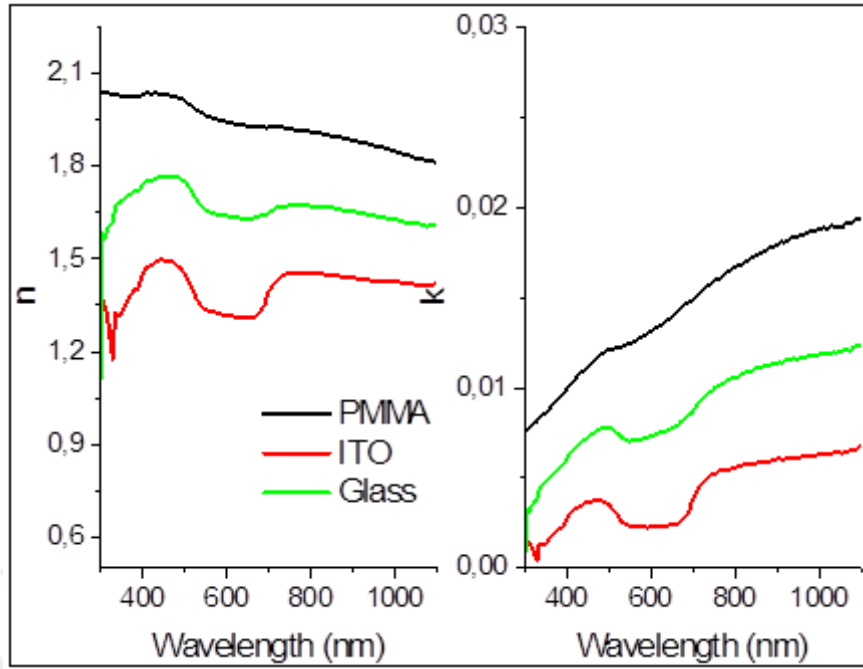
Verilen bir frekansta bir elektromanyetik ışınım tarafından malzemenin uyarıya nasıl cevap vereceğini karakterize eden bazı optiksel parametreler vardır. Bu optik sabitler kompleks kırılma indisi,

$$n_r = n + ik \quad (6.8)$$

formülü ile ifade edilirler. Kırılma indisinin reel kısmı malzemedeki ışığın faz hızını tanımlar. İmajiner kısım veya sönüm katsayısı (k) genlik hızının nasıl azaldığını belirler. Bu yüzden optik sabitler malzemedeki bir elektromanyetik dalganın nasıl yayıldığı açısından malzemenin optik özelliklerini ifade etmektedir. İnce filmler için sönüm katsayısı (k) [6],

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (6.9)$$

denklemleri ile ifade edilmektedir.



Şekil 6.11. Cam, ITO, PMMA üzerine büyütülen BiSe ince filmlerinin n kırılma indisi ve k sönüm katsayısının dalga boyuna göre değişimi.

Yaklaşık görünür bölge civarında cam, ITO ve PMMA üzerine büyütülen BiSe ince filmlerin sırasıyla sönüm katsayıları  $k = 0,007; 0,002; 0,012$  olarak hesaplanmıştır. İnce filmler için kırılma indisi [1],

$$n_r = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (6.10)$$

denklemleri ile ifade edilmektedir.

Şekil 6.11’ de BiSe ince filmlerinin farklı alt tabanlara göre kırılma indislerinin dalga boyuna karşı değişim grafiği verilmiştir. Cam, ITO ve PMMA üzerine büyütülen BiSe ince filmlerin yaklaşık görünür bölge civarında sırasıyla kırılma indisleri  $n = 1,65; 1,34$  ve  $1,96$  olarak belirlenmiştir.

Denklem (6.9) ve (6.10)’ dan görüleceği üzere kırılma indisi  $n'$  in  $(k)$  sönüm katsayısı ve  $R$  yansımaya katsayısına bağlı olarak azalacağını, sönüm katsayısı  $(k)$  nın

$\lambda$  dalga boyu ve  $\alpha$  absorpsiyon katsayısına bağlı olarak değiştiği gözlemlenmektedir. Bir diğer kompleks optik sabit ise kompleks dielektrik fonksiyonu olarak [6],

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (6.11)$$

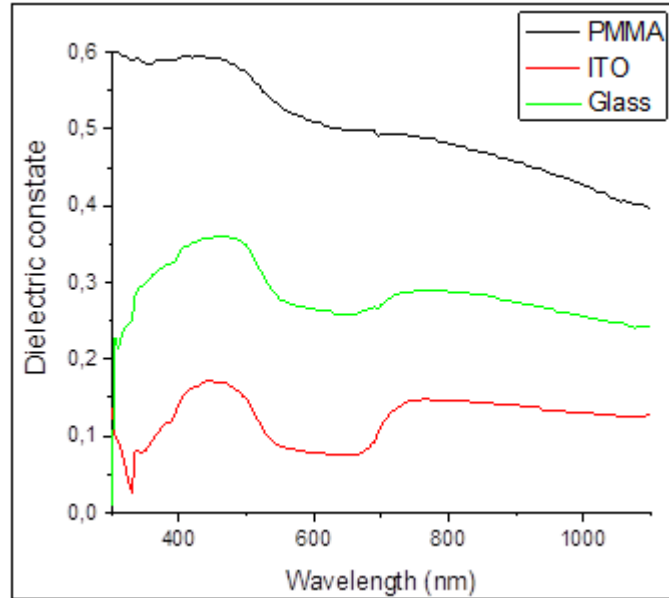
denklemini ifade edilmektedir. Dielektrik sabitinin reel kısmı [6],

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (6.12)$$

denklemini ile, imajiner kısmı ise [6],

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (6.13)$$

denklemini ile ifade edilmektedir. Her ikisi de kırılma indisi ve sönüm katsayısına bağlı olarak değişmektedir. Bu çalışmada dielektrik katsayısının sadece reel kısmı incelenmiştir.



Şekil 6.12. Cam, ITO ve PMMA üzerine büyütülen BiSe ince filmlerin dielektrik sabitinin reel kısımlarının dalga boyuna göre değişimi.

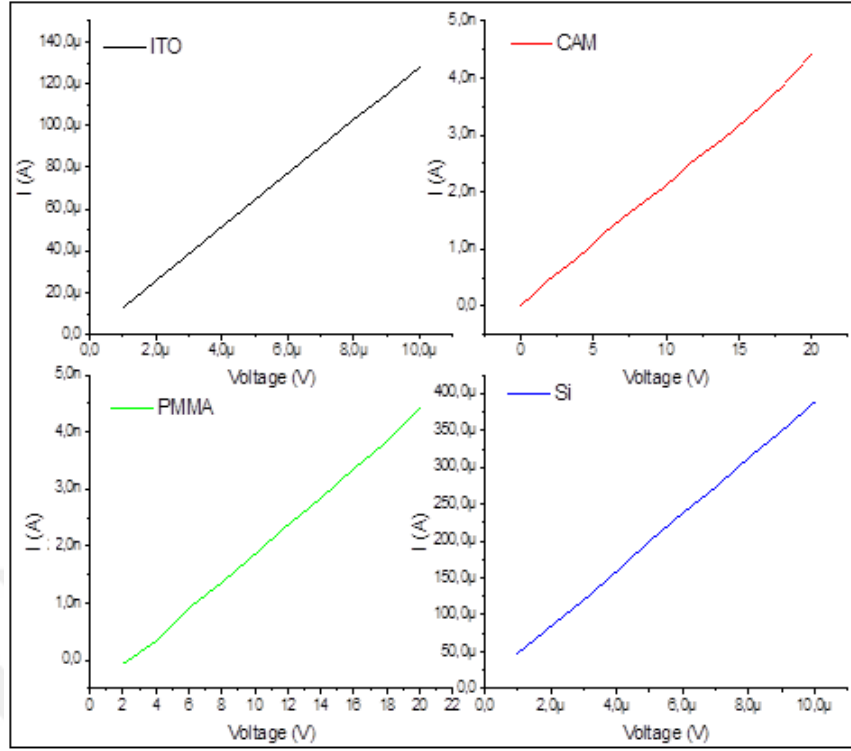
Şekil 6.12’ de BiSe ince filmlere ait dielektrik sabitlerinin reel kısımlarının dalga boyuna göre değişim grafiği verilmiştir. Görünür bölge civarında cam, ITO ve PMMA üzerine büyütülen BiSe ince filmlerin sırasıyla  $\epsilon_1$  değerleri  $\epsilon_1 = 0,271$ ;  $0,083$  ve  $0,528$  olarak belirlenmiştir.

#### 6.4. HALL ETKİSİ ÖLÇÜMLERİ VE I-V KARAKTERİSTİĞİ

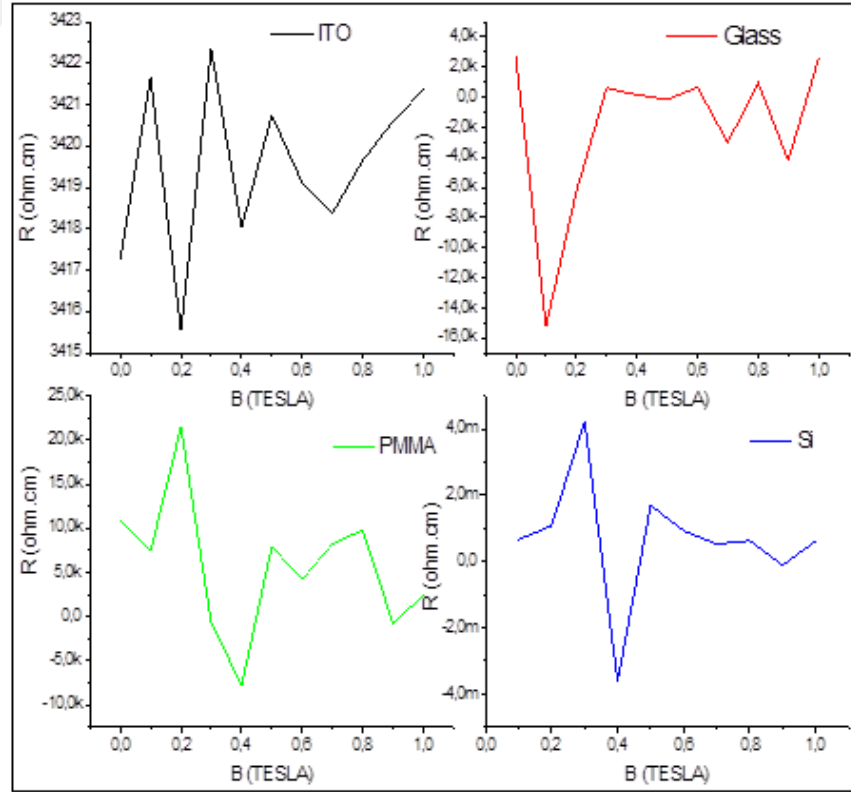
BiSe ince filmleri için Teknis marka HLF-1.3 Hall Etkisi Ölçüm Sistemi (HEMS), (geniş gerilim aralığında, 1,3 Tesla’ ya ulaşabilen yüksek manyetik alan ve oda sıcaklığından 10 K aralığına kadar geniş bir sıcaklık aralığında Hall Etkisi ölçümlerini mümkün kılan bir sistemdir) kullanılmıştır.

Çizelge 6.3. Hall Etkisi ölçüm sonuçları.

Alttaban Cinsi	CAM	ITO	PMMA	Si
Levha Direnci ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	$6.52 \times 10^7$	$6.65 \times 10^1$	$1.09 \times 10^8$	$6.45 \times 10^2$
Volume Direnci ( $\Omega.\text{cm}$ )	$3.05 \times 10^3$	$3.41 \times 10^{-3}$	$1.14 \times 10^4$	$1.41 \times 10^{-2}$
Hall Voltajı (V)	$2.28 \times 10^{-2}$	$-2.37 \times 10^{-6}$	$3.44^{-2}$	$2.89 \times 10^{-4}$
Hall Mobilitesi ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	2.38	$1.21 \times 10^{-1}$	5.34	1.52
Levha Taşıyıcı Yoğunluğu ( $\text{cm}^{-2}$ )	$4.01 \times 10^{10}$	$7.71 \times 10^{17}$	$1.06 \times 10^{10}$	$6.34 \times 10^{15}$
Bulk Taşıyıcı Yoğunluğu ( $\text{cm}^{-2}$ )	$4.58 \times 10^{14}$	$1.50 \times 10^{22}$	$1.02 \times 10^{14}$	$2.89 \times 10^{20}$
İletkenlik Tipi	p	n	p	p



Şekil 6.13. BiSe ince filmlerin I-V karakteristikleri



Şekil 6.14. BiSe ince filmlerin manyetik alan ile magnetodirenç değişim karakteristikleri.

HEMS ile bu yarıiletken ince filmlerin taşıyıcı konsantrasyonları, taşıyıcı tipleri, taşıyıcıların mobilitesi, Hall voltajları, direnç, öz direnç değerleri, malzemelerin manyetik alan karşısındaki elektriksel dirençleri (magnetorezistans) karakterize edilmiştir. Sistem bu işlemlerde Van der Pauw metodunu kullanmaktadır. Ayrıca sistem, üretilen devre elemanlarının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Akım-Gerilim (I-V) karakteristiklerini de elde edebilecek ölçümler yapabilmektedir. Elde edilen sonuçlar yukarıda Çizelge 6.3' te verilmiştir. I-V karakteristikleri ise Şekil 6.13' te verilmiştir.



## BÖLÜM 7

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kimyasal banyo depolama yöntemi kullanılarak BiSe ince filmler üretilmiştir. Üretilen ince filmler cam, PMMA, ITO ve Si wafer alt tabaka malzemeleri üzerine büyütülmüştür. Kimyasal banyo depolama yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları; karmaşık teçhizat ihtiyacı olmadığı için herhangi bir kimya laboratuvarında gerçekleştirilebilir, çok yüksek alt tabaka sıcaklıklarına ihtiyaç yoktur ve malzeme israfı azdır. Bunun yanında al tabaka ve çözelti sıcaklığı, pH değerleri ve depolama zamanı kontrol edilmelidir. Bu çalışmada depolama zamanı, depolama sıcaklığı ve pH değerleri sabit tutulmuş ve alt tabaka malzemeleri değiştirilerek BiSe ince filmler üretilmiştir. Üretilen BiSe ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir.

Farklı alt taban malzemeler üzerine büyütülen ince filmlerde ITO ve Si wafer alt tabakalarında Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> kristalleri şeklinde büyüdüğü, diğerlerinde ise amorf yapıya sahip oldukları görülmüştür. Kullanılan alt taban malzemesinin kristal yapısındaki farklılıklar üzerinde büyütülen kristallerin yapısını etkilediği ölçüm sonuçlarında görülmüştür.

Aynı depolama zamanı ve sıcaklığında büyütülen ince filmlerin AFM ile kalınlıkları ölçülmüş ve alt taban malzemesinin film kalınlığını etkilediği görülmüştür. Ölçülen kalınlıklar; ITO, cam, PMMA ve Si wafer sırası ile 513, 468, 1039 ve 260 nm şeklindedir.

XRD spektrum grafiklerinde ITO için  $2\theta=29,45^\circ$  yansıma açısında, Si wafer için ise  $2\theta=23,84^\circ$  ve  $2\theta=29,66^\circ$  yansıma açılarında en şiddetli pikler elde edilmiştir. Bu piklerin Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> kristalini oluşturduğu ve kristal yapısının rombohedral olduğu GAXRD sonuçlarından belirlenmiştir.



SEM görüntüleri incelendiğinde filmlerin yoğun yapılı ve alt tabana oldukça iyi tutunduğu görülmektedir. Cam amorf bir yapıya ve PMMA' da polimerik bir yapıya sahip olduğu için atomlar arasındaki bağ uzunlukları değişmekte ve amorf bir özellik göstermektedirler. Si wafer ve ITO ise kristal yapıya sahip oldukları için büyüyen kristallerin tercihli yönelimleri söz konusudur. Filmlerin hepsi homojen olmadığı için bazı bölgelerinde farklı boyut ve yüksekliklerdeki yığılmalar dikkat çekmektedir.

BiSe ince filmlerin dislute su, etilen glikol, formamid ve diiyodometan olmak üzere dört farklı sıvıda yapılan yüzey gerilimi ve temas açılarının alt taban malzemesinden etkilendiği belirlenmiştir.

Filmlerin optik özellikleri saydam alt taban (cam, ITO, PMMA) üzerine büyütülen BiSe ince filmleri için 550 nm (görünür bölge) dalga boyları arasında incelenmiştir. Yaklaşık görünür bölge civarında cam, ITO, PMMA üzerine büyütülen ince filmlerin sırasıyla % geçirgenlik değerleri % T: 79,90, 92,76, 67,37 ve % yansıma değerleri % R: 6,18, 2,07, 10,59 olarak hesaplanmıştır. Dalga boyunun artması ile bazı bölgelerde salınım yaptığı, cam ve PMMA amorf yapıda olduğu için geçirgenliklerinin daha az olduğu gözlenmiştir.

Cam, ITO ve PMMA üzerine üretilen BiSe ince filmleri için Eg değerleri sırasıyla  $E_g = 1,92; 2,18; 1,60 \text{ (cm}^{-1} \text{ eV)}^2$  olarak hesaplanmıştır.

Yarıiletkenlerin iletkenlik tipini (n-tipi veya p-tipi) bulmak için taşıyıcı yoğunluğunun işaretine bakılmıştır. Verici veya n-tipi yarıiletken için taşıyıcı yoğunluğunun işareti negatif, alıcı veya p-tipi yarıiletken için taşıyıcı yoğunluğunun işareti pozitifdir. Filmlerin alt tabaka malzemesi ITO olanın n-tipi, diğerlerinin ise p-tipi olduğu ölçüm sonuçlarından belirlenmiştir. Filmlerde mobilite ile taşıyıcı yoğunluğunun ters orantılı olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan taşıyıcıların bir kısmının kusurlardan kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Kristal kusurlarının azaltılması gerekmektedir.

Son yıllarda yarıiletkenler ile ilgili çalışmalar, yarıiletken ince filmlerin üzerine farklı bir yarıiletkenin kaplanması ve iletkenliğin artırılmasına yöneliktir. Filmlerin

kalitesini arttırmak için film oluşumunu etkileyen farklı depolama sıcaklıkları, farklı çözelti pH'ları ve farklı depolama süreleri için araştırılabilir.



## KAYNAKLAR

1. Abdolazadeh Ziabari, A., and Ghodzi, E., "Growth, characterization and studying of sol-gel derived CdS nanocrystalline thin films incorporated in polyethyleneglycol: Effect of past-heat treatment", *Solar Energy & Solar Cell*, 105: 249-262 (2012).
2. Akat, E., "Kathal Fiziği Temelleri", *Papatya Yayıncılık Eğitim*, İstanbul (2012).
3. Ashour, A., "Physical properties of spray pyrolysed CdS thin films", *Turkish Journal of Physics*, 27: 551-558 (2003).
4. Bari, R. H., and Patil, L. A., "Synthesis and characterization of bismuth selenide thin films by chemical bath deposition technique", *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 127-132 (2010).
5. Bayaz, A. A., Giani, A., Foucaran, A., Pascal-Delannoy, F., and Boyer, A., "Elaboration and characterisation of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films using ditertiarybutylselenide as a precursor by MOCVD system", *Journal of Crystal Growth*, 444-449 (2002).
6. Bendramdane, N., Murad, W., Misho, R., Zione, M., and Kebbab, Z., " A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO", *Mater. Chem. Phys.*, 48 (2): 119-123 (1997)
7. Bilgin, V., Köse, S., Atay, F., and Akyüz, I., "The effect of substrate temperature on the structural and some physical properties of ultrasonically sprayed CdS film", *Metarials Chemistry And Physics*, 94:103-108 (2008).
8. Bube, R. H., "Electrons In Solids", *Academic Press*, New York, 329 (1992).
9. Canci, U., "CBD yöntemiyle hazırlanmış katkılı ve katkısız CdS ince filmlerin elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze (2009).
10. Demir, R., "Kimyasal depolama yöntemi ile CdS ince filmlerin elde edilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir (2010).
11. Fox, H., and Zisman, W., "The spreading of liquids on low energy surfaces, II. Modified tetrafluoroethylene polymers", *J. Colloid Sci.*, 7: 109 (1952).
12. Hamurcu, Y., "Elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmlerinin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin ve heteroeklem uygulamalarının

- araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kilis (2014).
13. Hodes, G., "Chemical solution deposition of semiconductor films", *Marcel Dekker, Inc*, New York (2002).
  14. John, K. J., Pradeep, B., and Mathai, E., "Polycrystalline bismuth selenide ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) thin films prepared by reactive evaporation", *Solid State Communications*, 83 (7): 501-503 (1992).
  15. John, K. J., Pradeep, B., and Mathai, E., "Electrical properties of bismuth selenide ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) thin films prepared by reactive evaporation", *Solid State Communications*, 85 (10): 879-881 (1993).
  16. Kaya, H., "CoNiFe ince film alaşımlarının elektrokimyasal olarak elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya (2005).
  17. Kittel, C., "Kırtıl Fiziğine Giriş", Çeviren: Bekir Karaoğlu, *Güven Kitap Yayın Dağıtım* (1996).
  18. Li, X., Cai, K., Li, H., Wang, L., and Zhou, C., "Electrodeposition and characterization of thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  thin films", *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 104-107 (2010).
  19. Lokhande, C., Sankapal, B., Mane, R., Pathan, H., Muller, M., and Giersig, M., "Structural characterization of chemically deposited  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  thin film", *Applied Surface Science*, 108-115 (2002).
  20. Mageswari, S., Dhivya, L., Palanivel, B., and Murugan, R., "Structural, morphological and optical properties of Na and K dual doped CdS thin films", *Journal of Alloys And Compounds*, 545: 41-45 (2012).
  21. Metin, H., "Çok tabakalı yarıiletken ince film", Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana (2002).
  22. Meyer, R. J., "Introduction to Classical And Modern Optics", *Prentice-Hall* (1972).
  23. Nalçacıgil, Z., "Perylene türevi organik yarıiletken ince filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya (2011).
  24. Neamen, D. A., "Semiconductor Physics & Devices: Basic Principles", *The McGraw Hill Companies*, New York (2012).
  25. Omar, M. A., "Elementary Solid State Physics: Principles and Applications", *Addison-Wesley Publishing Company*, Amerika (1993).

26. Özcan, Y., "Katkısız ve katkılı CdTe ince filmlerin elektrik ve fotoelektrik özelliklerinin araştırılması", *Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi*, Denizli (2014).
27. Pankove, J. I., "Optical Processes in Semiconductor", *Princeton Pres*, New Jersey (1971).
28. Pejova, B., and Grozdanov, I., "Structural and optical properties of chemically deposited thin films of quantum-sized bismuth(III) sulfide", *Materials Chemistry And Physics*, 39-49 (2006).
29. Raviçhandroz, K., and Philominathon, P., "Investigations on microstructural and optical properties of CdS films fabricated by a low-cost, simplified spray technique using perfume atomizer for solar cell applications", *Solar Energy*, 82: 1062-1066 (2008).
30. Rimili, A., Ouachtari, F., Bouound, A., Louardi, A., Chtouki, I., and Elidrissi, B., "Structural, optical and electrical properties of Ni-doped CdS thin films prepared by spray pyrolysis", *Journal of Alloys and Compounds*, 557: 53-59 (2013).
31. Sakr, G. B., Yahia, I. S., El-Komy, G. M., and Salem, A. M., "Optical properties of thermally evaporated Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films treated with AgNO<sub>3</sub> solution", *Surface & Coatings Technology*, 3553-3558 (2011).
32. Sönmezoğlu, S., Koç, M., ve Akın, S., "İnce film üretim teknikleri", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28 (5): 389-401. (2012).
33. Swanepoel, R., "Determination of thickness and optical constant of amorphous silicon", *Journal Physics Energy*, 16: 1214-122 (1983).
34. Şahin, P. C., "TiO<sub>2</sub> katkılı ZnO ince filmler", Yüksek Lisans Tezi, *Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Giresun (2013).
35. Şat, F., "Yarıiletkenlerde iletkenlik ölçümleri", Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin (2010).
36. Tarakina, N. V., Schreyeck, S., Borzenko, T., Grauer, S., Schumacher, C., and Karczewski, G., "Microstructural characterisation of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films", *Journal of Physics: Conference Series* (2013).
37. Tauc, J., "Amorphous and Liquid Semiconductors", *Plenum Press*, 159-220 (1974).
38. Torane, A. P., Lokhande, C. D., Patil, P. S., and Bhosale, C. H., "Preparation and characterization of electrodeposited Bi,Se, thin films", *Materials Chemistry and Physics*, 51-54 (1998).

39. Torane, A. P., and Bhosale, C. H., "Preparation and characterization of electrodeposited Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films from nonaqueous medium", *Materials Research Bulletin*, 1915-1924 (2001).
40. İnternet: Selçuk İltek, "SEM", <http://www.selcukiltek.com/equipment-105-sem-taramali-elektronmikroskobu.aspx> (2016).
41. İnternet: Selçuk İltek, "XRD", <http://www.selcukiltek.com/equipment-109-xrd--x-isini-kirininim-cihazı.aspx> (2016).
42. İnternet: JASAKALIBRASI, "Spektrofotometer UV VIS", <http://jasakalibrasi.net/spektrofotometer-uv-vis/> (2016).
43. İnternet: Radartutorial, "Semiconductors", <http://www.radartutorial.eu/21.semiconductors/hl04.tr.html> (2016).
44. Wang, M., Liu, C., Xu, J., Yang, F., Miao, L., and Yao, M., "The coexistence of superconductivity and topological order in the Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films", *American Association for the Advancement of Science*, New York (2012).
45. Zhang, G., Qin, H., Chen, J., He, X., Lu, L., and Li, Y., "Growth of topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films on SrTiO<sub>3</sub> with large tunability in chemical potential" *Advanced Functional Materials*, 2351-2355 (2011).
46. Zhang, M., Lv, L., Wei, Z., Guo, C., Yang, X., and Zhao, Y., "Thermal evaporation growth of topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films", *Materials Letters*, 87-89 (2014).
47. Zhang, G., Qin, H., Teng, J., Guo, J., Guo, Q., and Dai, X., "Quintuple-Layer epitaxy of high-quality Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films for topological insulator", *Chinese Academy of Sciences, Institute of Physics*, Beijing, China (2016).
48. Zor, M., "Maddenin Elektriksel İletkenlik Özellikleri", *Anadolu Üniversitesi Yayınları*, Eskişehir, 91-104 (1998).

## ÖZGEÇMİŞ

Fatih AYDIN 1984 yılında Bursa’da doğdu; ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. Tophane Anadolu Meslek Lisesi Elektronik bölümünden mezun oldu. 2004 yılında Kocaeli Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Elektronik ve Bilgisayar Eğitimi Bölümü’nde öğrenime başlayıp 2008 yılında iyi derece ile mezun oldu. 2008-2010 yıllarında Zuhâl Dörtçelik Şenipek, BTSO Gürsu ve Yeşilyayla Endüstri Meslek Liselerinde ücretli öğretmen olarak bir süre çalıştıktan sonra 2011 yılında Kastamonu Üniversitesi Taşköprü Meslek Yüksekokulunda göreve başladı ve halen aynı yerde çalışmaya devam etmektedir.

### **ADRES BİLGİLERİ**

Adres : Kastamonu Üniversitesi  
Taşköprü Meslek Yüksekokulu  
Sümer Mah. /Taşköprü/ KASTAMONU

Tel : (507) 919 14 25

E-posta : [fth-ydn@hotmail.com](mailto:fth-ydn@hotmail.com)