

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Özge ERKEN

**KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN ZnS VE $Zn_{1-x}SMn_x$
($0.01 \leq x \leq 0.1$) YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN OPTİKSEL, YAPISAL,
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2015

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN ZnS VE $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) YARIİLETKEN İNCE FİLMLEİN OPTİKSEL, YAPISAL, ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Özge ERKEN

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 14/07/2015 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Cebrail GÜMÜŞ
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Kasım KURT
ÜYE

.....
Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
ÜYE

.....
Prof. Dr. Ramazan BİLGİN
ÜYE

.....
Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2012D9**

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

Sevgili Eşime...

ÖZ

DOKTORA TEZİ

KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANAN ZnS VE $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN OPTİKSEL, YAPISAL, ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Özge ERKEN

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman : Doç. Dr. Cebail GÜMÜŞ
Yıl: 2015, Sayfa: 201
Jüri : Doç. Dr. Cebail GÜMÜŞ
: Prof. Dr. Kasım KURT
: Prof. Dr. Süleyman ÇABUK
: Prof. Dr. Ramazan BİLGİN
: Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR

Bu çalışmada, kimyasal depolama yöntemi (KDY) kullanılarak cam alt tabanlar üzerinde, 80 °C'de, farklı depolama sürelerinde (4, 6, 8 saat) ZnS ve $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) yarıiletken ince filmler elde edilmiştir. Elde edilen ince filmlerin, katkılama oranı ve depolama süresi ile optiksel, elektriksel ve yapısal özelliklerinin nasıl değiştiği araştırılmıştır. Filmlerin optik özelliklerini belirlemek için UV/vis spektrofotometresi kullanılmıştır. Filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik (%T) ve optik soğurma (A) değerleri 300-1100 nm dalga boyu aralığında belirlenmiştir. Elde edilen veriler ile filmlerin temel optik parametreleri olan soğurma katsayısı (α), kırılma indisi (n), sönüm katsayısı (k), reel ve imajiner dielektrik sabitleri (ϵ_1 , ϵ_2), enerji bant aralığı (E_g) ve bant kenarı keskinliği (B) değerleri hesaplanmıştır. ZnS ve $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerinin görünür bölgedeki optik geçirgenlik değerleri %50-95 olarak bulunmuştur. Görünür bölgedeki kırılma indisi (n) değerleri 1.20-5.09 aralığında hesaplanmıştır. Filmlerin enerji bant aralığı değerleri (E_g) 2.90-3.94 eV olarak tespit edilmiştir. Bant kenarı keskinliği değerleri 6.95×10^9 - 5.77×10^{12} eV/cm² olarak hesaplanmıştır. Hall ölçümlerinden ZnS ve $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmleri n-tipi iletkenlik göstermiştir. Filmlerin öz direnç (ρ) değerleri 1.990×10^4 - 1.014×10^6 $\Omega \cdot cm$ aralığında hesaplanmıştır. XRD analizleri filmlerin heksagonal yapıda olduğunu göstermiştir (uzay grubu: P3m1).

Anahtar Kelimeler: Kimyasal depolama yöntemi, ZnS ve $ZnS:Mn$ yarıiletken ince film, Optiksel özellikler, Elektriksel özellikler, XRD

ABSTRACT

PhD THESIS

THE INVESTIGATION OF OPTICAL, STRUCTURAL, ELECTRICAL PROPERTIES OF ZnS AND Zn_{1-x}SMn_x (0.01 ≤ x ≤ 0.1) SEMICONDUCTOR THIN FILMS PREPARED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION

Özge ERKEN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ

Year: 2015, Pages: 201

Jury : Assoc. Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ

: Prof. Dr. Kasım KURT

: Prof. Dr. Süleyman ÇABUK

: Prof. Dr. Ramazan BİLGİN

: Assoc. Prof. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR

In this study, ZnS and Zn_{1-x}SMn_x (0.01 ≤ x ≤ 0.1) semiconductor thin films were obtained by using chemical bath deposition (CBD) method on glass substrates at 80 °C and different deposition times (4, 6, 8 hours). The obtained thin films were investigated with doping rate and deposition time, how to change the optical, electrical and structural properties. To determine the optical properties of the films UV/vis spectrophotometer was used. Optical transmittance (%T) and optical absorption (A) values of the films were determined in the wavelength range 300-1100 nm at room temperature. The obtained with data basic optical parameters of the films absorption coefficient (α), refractive index (n), extinction coefficient (k), real and imaginary dielectric constants (ε₁, ε₂), the energy band gap (E_g) and band sharpness (B) values were calculated. ZnS and Zn_{1-x}SMn_x (0.01 ≤ x ≤ 0.1) of the thin films optical transmittance values were found to be 50-95% in the visible region. The refractive index (n) values were calculated in the range 1.20-5.09 in the visible region. Energy band gap values (E_g) of the films were found to be 2.90-3.94 eV. Band sharpness (B) values were calculated in the range 6.95x10⁹-5.77x10¹² eV/cm². From the Hall effect measurement, it was found that ZnS and Zn_{1-x}SMn_x (0.01 ≤ x ≤ 0.1) thin film exhibits n-type conduction. Its electrical resistivity (ρ) values were calculated in the range 1.990x10⁴-1.014x10⁶ Ω·cm. XRD measurements show that the films are crystallized in the hexagonal phase (space group: P3m1).

Key Words: Chemical bath deposition, ZnS and ZnS:Mn semiconductor thin film, Optical properties, Electrical properties, XRD

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında huzurlu bir çalışma ortamını bana sunan, yardımlarını esirgemeyen, yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren, akademik gelişimime büyük katkılar sunan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Sayın Cebail GÜMÜŞ'e teşekkür ederim.

Doktora eğitimim süresince her türlü desteği ile yanımda olan Prof. Dr. Sayın Mustafa TOPAKSU'ya, Doç. Dr. Sayın Ahmet EKİCİBİL'e teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Sayın Murat KOCA'ya, Adıyaman Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyelerine, özellikle Doç. Dr. Sayın Salim ÇERÇİ'ye, Doç. Dr. Sayın Deniz SUNAR ÇERÇİ'ye, Doç. Dr. Sayın Eda SONBAŞ'a, bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Adıyaman Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanı Doç. Dr. Sayın Adnan KURT'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamın her aşamasında fikirlerinden yararlandığım, her fırsatta bana zaman ayıran, sabırla yanımda yer alan, hoşgörüsünü hiç bir zaman esirgemeyen değerli dostum Yrd. Doç. Dr. Sayın Ali Osman AYAŞ'a minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca destek ve hoşgörülerini esirgemeyen her biri birbirinden değerli arkadaşlarım, dostlarım Yrd. Doç. Dr. Sayın Feyza Esra ERDOĞAN'a, Yrd. Doç. Dr. Sayın Ayşe BUDAK'a, Arş. Gör. Sayın Ekin DEMİRAY'a, Arş. Gör. Sayın Alper ALTIN'a, Arş. Gör. Sayın Nazlı KARAMAN'a, Yüksek Biyolog Sayın Sevrin EROĞLU'na, Yüksek Fizikçi Sayın Nilay KANTARCI GÜLER'e ve Yüksek Fizikçi Sayın Gülay ALTINDEMİR'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi doktora çalışmalarım süresince de beni yürekten destekleyen, hiç bir özveriden kaçınmayan, kızları olmaktan gurur duyduğum çok sevdiğim annem Cavide FİLAZİ ve babam Vahit FİLAZİ'ye yaptıkları her şey için sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Her zaman kalplerini yanımda hissettiğim canım kardeşlerim Özen ÇULLAR, Onur FİLAZİ ve Endam FİLAZİ'ye teşekkür ederim.

Gösterdiği her türlü özveri ve desteği ile her daim yanımda olan hayatımı anlamlandıran çok sevdiğim eşim Mehmet ERKEN'e en derin duygularla teşekkürü bir borç bilirim. İyi ki varsın...

Özge ERKEN

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	XVIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Yarıiletken İnce Film Teknolojisinin Önemi	1
1.2. Yarıiletken Malzemelerin Tarihsel Gelişimi	2
1.3. Katıların Kristal Yapısı	3
1.3.1. Kristal ve Amorf Yapı	4
1.3.2. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri	5
1.3.3. Kristalde Doğrultular, Düzlemler ve Miller İndisleri	8
1.4. Katıların Yapısal Özellikleri	10
1.4.1. X-Işınları	10
1.4.2. X-Işınları Kırınımı ve Bragg Yasası	11
1.4.3. Deneysel Kırınım Yöntemleri	13
1.5. Yarıiletkenler	16
1.5.1. Yarıiletkenlerde Bant Yapısı	17
1.5.2. Elektron ve Boşluklar	19
1.5.2.1. Elektron Yoğunluğu	20
1.5.2.2. Boşluk Yoğunluğu	22
1.5.3. Katkısız (Saf) Yarıiletkenler	24
1.5.4. Yabancı Atomların Yarıiletkene Katılması	25
1.5.4.1. Verici (Donör)	26
1.5.4.2. Alıcı (Akseptör)	28
1.5.5. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite	30
1.5.5.1. Elektriksel İletkenliğin Sıcaklıkla Değişimi	32

1.6. Yarıiletkenlerde Işığın Soğurulması	36
1.6.1. Temel Soğurma Olayı	36
1.6.1.1. Doğrudan Bant Geçişleri.....	37
1.6.1.2. Dolaylı Bant Geçişleri.....	39
1.7. Yarıiletken İnce Filmler	42
1.8. İnce Film Üretim Teknikleri.....	43
1.8.1. Buhar Fazda Büyütme	44
1.8.1.1. Fiziksel Buhar Biriktirme.....	44
1.8.1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme	45
1.8.2. Sıvı Fazda Büyütme	46
1.8.2.1. Sol-Jel Yöntemi.....	46
1.8.2.2. Kimyasal Depolama Yöntemi (KDY).....	46
1.8.2.3. Elektrokimyasal Yöntem.....	47
1.8.3. Katı Fazda Büyütme.....	47
1.8.3.1. Mekanik Aşındırma.....	48
1.8.3.2. Devitrifikasyon.....	48
1.9. Tez Amacı	49
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	51
2.1. ZnS İnce Film Çalışmaları	51
2.2. ZnS:Mn İnce Film Çalışmaları	67
3. MATERYAL VE METOD	79
3.1. Materyal	79
3.1.1. Alt Tabanların Hazırlanması	79
3.1.2. Tampon Çözeltinin Hazırlanması	79
3.1.3. Depolama Çözeltilerinin Hazırlanması	80
3.2. Metod	81
3.2.1. Malzeme Üretim Metodu	81
3.2.1.1. Kimyasal Depolama Yöntemi (KDY).....	81
3.2.1.2. Kimyasal Depolama Sürecinde İnce Film Büyütme Kinetikleri....	83
3.2.1.3. Kimyasal Depolama Reaksiyonlarına Teknik Bakış	87

3.2.1.4. ZnS ve $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmlerin Elde Edilmesi.....	88
3.2.1.5. ZnS ve $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmlerin Depolanma Sürecinde Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar	89
3.2.2. Malzeme Analiz Metodları	91
3.2.2.1. Optiksel Özelliklerin Belirlenmesi.....	91
3.2.2.1.(1). İnce Film Optiğine Teknik Bakış	91
3.2.2.1.(2). Film Kalınlıklarının Tartım Metodu İle Belirlenmesi	96
3.2.2.1.(3). Optiksel Sabitlerin Hesaplanması.....	96
3.2.2.1.(4). Enerji Bant Aralığının Belirlenmesi ve Bant Kenarı Keskinliği	99
3.2.2.2. Elektriksel Özelliklerin Belirlenmesi.....	101
3.2.2.3. Yapısal Özelliklerin Belirlenmesi	102
3.2.2.3.(1). XRD Analizi.....	102
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	105
4.1. Optiksel Özelliklerin Analizi	105
4.1.1. ZnS İnce Filmler İçin Optik Geçirgenlik, Optik Soğurma ve Yansıma Analizleri	105
4.1.2. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmler İçin Optik Geçirgenlik, Optik Soğurma ve Yansıma Analizleri	108
4.1.3. ZnS İnce Filmler İçin Kırılma İndisi ve Sönüm Katsayısı Analizleri.....	125
4.1.4. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmler İçin Kırılma İndisi ve Sönüm Katsayısı Analizleri	127
4.1.5. ZnS İnce Filmler İçin Dielektrik Sabiti Analizleri.....	139
4.1.6. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmler İçin Dielektrik Sabiti Analizleri.....	141
4.1.7. ZnS İnce Filmler İçin Enerji Bant Aralığı ve Bant Kenarı Keskinliği Analizleri	152

4.1.8. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmler İçin Enerji Bant Aralığı ve Bant Kenarı Keskinliği Analizleri.....	154
4.1.9. ZnS İnce Filmler İçin Tartım Metodu İle Film Kalınlıklarının Analizi.....	167
4.1.10. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmler İçin Tartım Metodu İle Film Kalınlıklarının Analizi.....	168
4.2. Elektriksel Özelliklerin Analizi	170
4.2.1. ZnS İnce Filmleri İçin Elektriksel Özellikler.....	170
4.2.2. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmler İçin Elektriksel Özellikler.....	170
4.3. XRD Analizleri	170
4.3.1. ZnS İnce Filmler İçin XRD Analizleri.....	171
4.3.2. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmler İçin XRD Analizleri.....	172
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	183
5.1. Sonuçlar	183
5.2. Öneriler	188
KAYNAKLAR	189
ÖZGEÇMİŞ	200

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Üç boyutta yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri	7
Çizelge 4.1. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin 400-700 nm dalga boyu aralığındaki maksimum ve minimum kırılma indisi değerleri	138
Çizelge 4.2. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlere ait bant kenarı keskinliği değerleri	166
Çizelge 4.3. 80 °C'de, 8 saatte elde edilen ZnS ince filminin XRD verilerinden elde edilen kristal parametre değerleri.....	171
Çizelge 4.4. $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$ ince filminin XRD verilerinden elde edilen kristal parametre değerleri	173
Çizelge 4.5. $Zn_{0.98}SMn_{0.02}$ ince filminin XRD verilerinden elde edilen kristal parametre değerleri	174
Çizelge 4.6. $Zn_{0.97}SMn_{0.03}$ ince filminin XRD verilerinden elde edilen kristal parametre değerleri	175
Çizelge 4.7. $Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ ince filminin XRD verilerinden elde edilen kristal parametre değerleri	176
Çizelge 4.8. $Zn_{0.95}SMn_{0.05}$ ince filminin XRD verilerinden elde edilen kristal parametre değerleri	177

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Katılarda atomların diziliş biçimleri	4
Şekil 1.2.	Kristal örgü örneği ve birim hücre.....	5
Şekil 1.3.	Kristali tanımlamak için gerekli parametrelerin gösterildiği birim hücrenin şematik gösterimi	6
Şekil 1.4.	Bravais örgü yapılarının şematik gösterimi	8
Şekil 1.5.	Kristal doğrultularının ve birim hücredeki bazı kristal düzlemlerinin Miller indisleriyle gösterimi	9
Şekil 1.6.	X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğramasının şematik gösterimi	12
Şekil 1.7.	(a) Yarıiletkenin bant yapısı (b) (a)'daki bantın şematik olarak temsili.....	17
Şekil 1.8.	Uyarılan elektronların iletim bandına geçişinin temsili olarak gösterimi	18
Şekil 1.9.	Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunun enerjiye göre değişim grafiği	19
Şekil 1.10.	(a) İletim ve valans bantları (b) Dağılım fonksiyonu ile elektron ve boşluklar için durum yoğunlukları	21
Şekil 1.11.	Katkısız yarıiletkenlerde $T=0$ K'de Fermi enerji seviyesi	25
Şekil 1.12.	Saf silisyum atomunun bağ yapısının temsili olarak gösterimi	26
Şekil 1.13.	Silisyum atomuna fosfor katılanmasının temsili olarak gösterimi	27
Şekil 1.14.	Yarıiletkenin verici enerji seviyesi	27
Şekil 1.15.	Silisyum içindeki bor safsızlığının temsili olarak gösterimi	29
Şekil 1.16.	Yarıiletkenin alıcı enerji seviyesi	29
Şekil 1.17.	Elektrik alanın etkisi altında elektronların ve boşlukların hareket yönleri	31
Şekil 1.18.	İletkenliğin sıcaklıkla değişimi	35
Şekil 1.19.	Yarıiletkende temel soğurma spektrumu	37
Şekil 1.20.	Doğrudan bant geçişinin temsili olarak gösterimi	38
Şekil 1.21.	Dolaylı bant geçişlerinde momentumun korunumu için bir fononun emisyonu ve soğurulmasının temsili olarak gösterimi	40

Şekil 1.22.	İnce film üretim tekniklerinin sınıflandırılması.....	44
Şekil 1.23.	Fiziksel buhar biriktirme teknikleri	45
Şekil 3.1.	Depolama süresiyle film kalınlığının değişimi	86
Şekil 3.2.	Perkin Elmer UV/vis Lamda 2S Spektrofotometresi.....	91
Şekil 3.3.	İnce filmde temel soğurmanın temsili gösterimi	92
Şekil 3.4.	İnce filmde çok yansımali ışık geçirimi.....	94
Şekil 3.5.	Bir yarıiletkenin enerjiye bağıli soğurma katsayısı değışim grafiğı	99
Şekil 3.6.	Bir yarıiletken ince filmde soğurma katsayısının enerjiye göre değışimini gösteren grafikte enerji bant aralığıının belirlenmesi	100
Şekil 3.7.	Ecopia Hall Effect Measurement System HS-3000.....	101
Şekil 3.8.	(a) Dört nokta yöntemi ile tasarlanmış sistem aparatı (b) Mıknatıs kiti	102
Şekil 3.9.	Rigaku RadB-DMAX II Bilgisayar Kontrollü X-Işınları Difraktometresi	103
Şekil 4.1.	ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağıli optik geçirgenlik grafiğı.....	106
Şekil 4.2.	ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağıli optik soğurma grafiğı	106
Şekil 4.3.	ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağıli yansıma grafiğı.....	107
Şekil 4.4.	$Zn_{0.99}SMn_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağıli optik geçirgenlik grafiğı.....	108
Şekil 4.5.	$Zn_{0.99}SMn_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağıli optik soğurma grafiğı.....	109
Şekil 4.6.	$Zn_{0.99}SMn_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağıli yansıma grafiğı.....	109
Şekil 4.7.	$Zn_{0.98}SMn_{0.02}$ ince filmlerin dalga boyuna bağıli optik geçirgenlik grafiğı.....	110
Şekil 4.8.	$Zn_{0.98}SMn_{0.02}$ ince filmlerin dalga boyuna bağıli optik soğurma grafiğı.....	110
Şekil 4.9.	$Zn_{0.98}SMn_{0.02}$ ince filmlerin dalga boyuna bağıli yansıma grafiğı.....	111
Şekil 4.10.	$Zn_{0.97}SMn_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağıli optik geçirgenlik grafiğı.....	111
Şekil 4.11.	$Zn_{0.97}SMn_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağıli optik soğurma grafiğı.....	112

Şekil 4.12.	$Zn_{0.97}SMn_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği.....	112
Şekil 4.13.	$Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği.....	113
Şekil 4.14.	$Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği.....	113
Şekil 4.15.	$Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği.....	114
Şekil 4.16.	$Zn_{0.95}SMn_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği.....	114
Şekil 4.17.	$Zn_{0.95}SMn_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği.....	115
Şekil 4.18.	$Zn_{0.95}SMn_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği.....	115
Şekil 4.19.	$Zn_{0.94}SMn_{0.06}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği.....	116
Şekil 4.20.	$Zn_{0.94}SMn_{0.06}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği.....	116
Şekil 4.21.	$Zn_{0.94}SMn_{0.06}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği.....	117
Şekil 4.22.	$Zn_{0.93}SMn_{0.07}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği.....	117
Şekil 4.23.	$Zn_{0.93}SMn_{0.07}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği.....	118
Şekil 4.24.	$Zn_{0.93}SMn_{0.07}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği.....	118
Şekil 4.25.	$Zn_{0.92}SMn_{0.08}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği.....	119
Şekil 4.26.	$Zn_{0.92}SMn_{0.08}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği.....	119
Şekil 4.27.	$Zn_{0.92}SMn_{0.08}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği.....	120
Şekil 4.28.	$Zn_{0.91}SMn_{0.09}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği.....	120
Şekil 4.29.	$Zn_{0.91}SMn_{0.09}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği.....	121
Şekil 4.30.	$Zn_{0.91}SMn_{0.09}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği.....	121

Şekil 4.31.	$Zn_{0.9}SMn_{0.1}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği.....	122
Şekil 4.32.	$Zn_{0.9}SMn_{0.1}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği.....	122
Şekil 4.33.	$Zn_{0.9}SMn_{0.1}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği	123
Şekil 4.34.	ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.....	126
Şekil 4.35.	ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği	126
Şekil 4.36.	$Zn_{0.99}SMn_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.....	128
Şekil 4.37.	$Zn_{0.99}SMn_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	128
Şekil 4.38.	$Zn_{0.98}SMn_{0.02}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.....	129
Şekil 4.39.	$Zn_{0.98}SMn_{0.02}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	129
Şekil 4.40.	$Zn_{0.97}SMn_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.....	130
Şekil 4.41.	$Zn_{0.97}SMn_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	130
Şekil 4.42.	$Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.....	131
Şekil 4.43.	$Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	131
Şekil 4.44.	$Zn_{0.95}SMn_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.....	132
Şekil 4.45.	$Zn_{0.95}SMn_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	132
Şekil 4.46.	$Zn_{0.94}SMn_{0.06}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.....	133
Şekil 4.47.	$Zn_{0.94}SMn_{0.06}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	133

Şekil 4.48.	$\text{Zn}_{0.93}\text{SMn}_{0.07}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.....	134
Şekil 4.49.	$\text{Zn}_{0.93}\text{SMn}_{0.07}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	134
Şekil 4.50.	$\text{Zn}_{0.92}\text{SMn}_{0.08}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.....	135
Şekil 4.51.	$\text{Zn}_{0.92}\text{SMn}_{0.08}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	135
Şekil 4.52.	$\text{Zn}_{0.91}\text{SMn}_{0.09}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.....	136
Şekil 4.53.	$\text{Zn}_{0.91}\text{SMn}_{0.09}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	136
Şekil 4.54.	$\text{Zn}_{0.9}\text{SMn}_{0.1}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.....	137
Şekil 4.55.	$\text{Zn}_{0.9}\text{SMn}_{0.1}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	137
Şekil 4.56.	ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği ...	140
Şekil 4.57.	ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği.....	140
Şekil 4.58.	$\text{Zn}_{0.99}\text{SMn}_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği	142
Şekil 4.59.	$\text{Zn}_{0.99}\text{SMn}_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği	142
Şekil 4.60.	$\text{Zn}_{0.98}\text{SMn}_{0.02}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği	143
Şekil 4.61.	$\text{Zn}_{0.98}\text{SMn}_{0.02}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği	143
Şekil 4.62.	$\text{Zn}_{0.97}\text{SMn}_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği	144
Şekil 4.63.	$\text{Zn}_{0.97}\text{SMn}_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği	144

Şekil 4.64.	$\text{Zn}_{0.96}\text{SMn}_{0.04}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği	145
Şekil 4.65.	$\text{Zn}_{0.96}\text{SMn}_{0.04}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği	145
Şekil 4.66.	$\text{Zn}_{0.95}\text{SMn}_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği	146
Şekil 4.67.	$\text{Zn}_{0.95}\text{SMn}_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği	146
Şekil 4.68.	$\text{Zn}_{0.94}\text{SMn}_{0.06}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği	147
Şekil 4.69.	$\text{Zn}_{0.94}\text{SMn}_{0.06}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği	147
Şekil 4.70.	$\text{Zn}_{0.93}\text{SMn}_{0.07}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği	148
Şekil 4.71.	$\text{Zn}_{0.93}\text{SMn}_{0.07}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği	148
Şekil 4.72.	$\text{Zn}_{0.92}\text{SMn}_{0.08}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği	149
Şekil 4.73.	$\text{Zn}_{0.92}\text{SMn}_{0.08}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği	149
Şekil 4.74.	$\text{Zn}_{0.91}\text{SMn}_{0.09}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği	150
Şekil 4.75.	$\text{Zn}_{0.91}\text{SMn}_{0.09}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği	150
Şekil 4.76.	$\text{Zn}_{0.9}\text{SMn}_{0.1}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği.....	151
Şekil 4.77.	$\text{Zn}_{0.9}\text{SMn}_{0.1}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği	151
Şekil 4.78.	ZnS ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik	153

Şekil 4.79.	$\text{Zn}_{0.99}\text{SMn}_{0.01}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik.....	155
Şekil 4.80.	$\text{Zn}_{0.98}\text{SMn}_{0.02}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik.....	156
Şekil 4.81.	$\text{Zn}_{0.97}\text{SMn}_{0.03}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik.....	157
Şekil 4.82.	$\text{Zn}_{0.96}\text{SMn}_{0.04}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik.....	158
Şekil 4.83.	$\text{Zn}_{0.95}\text{SMn}_{0.05}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik.....	159
Şekil 4.84.	$\text{Zn}_{0.94}\text{SMn}_{0.06}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik.....	160
Şekil 4.85.	$\text{Zn}_{0.93}\text{SMn}_{0.07}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik.....	161
Şekil 4.86 .	$\text{Zn}_{0.92}\text{SMn}_{0.08}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik.....	162
Şekil 4.87.	$\text{Zn}_{0.91}\text{SMn}_{0.09}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik.....	163
Şekil 4.88.	$\text{Zn}_{0.9}\text{SMn}_{0.1}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik	164
Şekil 4.89.	ZnS ince filmlerin depolama süresine bağlı film kalınlığı değişimini gösteren grafik	167
Şekil 4.90.	$\text{Zn}_{1-x}\text{SMn}_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin depolama zamanına bağlı film kalınlığı değişimini gösteren grafik	169
Şekil 4.91.	80 °C'de, 8 saatte elde edilen ZnS ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni	171
Şekil 4.92.	$\text{Zn}_{0.99}\text{SMn}_{0.01}$ ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni	173

Şekil 4.93.	$\text{Zn}_{0.98}\text{SMn}_{0.02}$ ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni	174
Şekil 4.94.	$\text{Zn}_{0.97}\text{SMn}_{0.03}$ ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni	175
Şekil 4.95.	$\text{Zn}_{0.96}\text{SMn}_{0.04}$ ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni	176
Şekil 4.96.	$\text{Zn}_{0.95}\text{SMn}_{0.05}$ ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni	177
Şekil 4.97.	$\text{Zn}_{0.94}\text{SMn}_{0.06}$ ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni	178
Şekil 4.98.	$\text{Zn}_{0.93}\text{SMn}_{0.07}$ ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni	178
Şekil 4.99.	$\text{Zn}_{0.92}\text{SMn}_{0.08}$ ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni	179
Şekil 4.100.	$\text{Zn}_{0.91}\text{SMn}_{0.09}$ ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni	179
Şekil 4.101.	$\text{Zn}_{0.9}\text{SMn}_{0.1}$ ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni	180

SİMGELER VE KISALTMALAR

m_e^*	: Elektronların Etkin Kütlesi
m_b^*	: Boşluğun Etkin Kütlesi
m_0	: Durgun Kütle
% T	: Optiksel Geçirgenlik
$\mathcal{E}_1$	: Reel Dielektrik Katsayısı
$\mathcal{E}_2$	: İmajiner Dielektrik Katsayısı
A	: Optik Soğurma
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ALE	: Atomik Tabaka Epitaksi
ATR-FTIR	: Hafifletilmiş Toplam Yansıma-Fourier Dönüşümü Infrared Spektroskopisi
DCTFEL	: Doğru Akım İnce Film Elektrolüminesans
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
E_a	: Alıcı (Akseptör) Enerji Seviyesi
EBE	: Elektron Atmalı Buharlaştırma
E_d	: Verici (Donör) Enerji Seviyesi
EDS	: Enerji Saçılım Spektroskopisi
EDTA	: Etilen Diamin Tetra Asetat
EDX-EDAX	: Enerji Dağınımlı X-Işını Spektroskopisi
E_F	: Fermi Enerjisi
E_g	: Yasak Enerji Aralığı veya Optik Bant Aralığı
E_H	: Hidrojenin Bağlanma Enerjisi
EPMA	: Elektron Prob Mikro Analizi
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
ETA	: Elektrotermal Analiz
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FS	: Kaynaşık Silika
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
FTO	: Flor Katkılı Kalay Oksit

h	: Plank Sabiti
HPS	: Hidrojen Plazma Söktürme
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
ICP-AES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
k	: Sönüm Katsayısı
k_B	: Boltzman Sabiti
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
KDY	: Kimyasal Banyo Depolama
MOCVD	: Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme
n	: Kırılma İndisi
PL	: Fotolüminesans
PLD	: Lazer Atmalı Depolama
RBS	: Rutherford Geri Saçılma Spektroskopisi
SE	: Spektroskopik Elipsometri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SIMS	: Sekonder İyon Kütle Spektroskopisi
TAA / TA	: Tiyoasetamid
TEA	: Trietanolamin
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TSS	: Trisodyum Sitrat
UV-vis	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı Difraktometresi
XRF	: X-Işınları Floresans Spektroskopisi
α	: Soğurma Katsayısı
ρ	: Özdirenç
σ	: İletkenlik

1. GİRİŞ

1.1. Yarıiletken İnce Film Teknolojisinin Önemi

İnsanoğlu varoluşundan bu yana birçok önemli buluş yapmış ve bunları zaman içerisinde geliştirerek bilim tarihine her gün yeni katkılarda bulunmuştur. 19. yüzyılda yarıiletken malzemelerin keşfi, insanlık tarihinin en önemli buluşlarından biri olmuştur. Bu keşif ile yarıiletken malzemelerin özelliklerini belirleyen faktörler, bilim insanları için yeni bir araştırma konusu olmuş ve yarıiletken malzeme kristallerinin üretimi büyütme şartlarından dolayı büyük problem teşkil etmiştir. Bu bağlamda yarıiletken malzemenin geniş yüzeyler üzerine ince film şeklinde kaplanması yöntemi çekici bir yaklaşım olarak ortaya çıkmış ve ince film elde etme yöntemlerini de beraberinde getirmiştir. 20. yüzyılda yarıiletken ince filmlerin geliştirilmesi ile birlikte ince filmler, farklı işlevlere sahip devre elemanlarının geliştirilerek cihazların tasarlanmasını, üretimini ve işlevsel olarak kullanımını kapsayan teknoloji için vazgeçilemez ilk adım olmuştur. Mikro ve nano yapıları optoelektronik malzeme endüstrisinin temelini oluşturan, teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan ince filmler, son zamanlarda en çok çalışılan güncel araştırma konularından biridir. Günümüzde teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici unsurlarından birini oluşturan ince filmler, elektriksel, optiksel, kimyasal ve yapısal özellikleri bakımından sensörlerde, güneş pillerinde, lazerlerde, elektronik gösterge panellerinde, yüksek yoğunluklu optiksel belleklerde, bilgisayarlarda, cep telefonlarında, gece görüş sistemlerinde, oksidasyon ve korozyona karşı korumada ve bunlar gibi daha birçok uygulamada kullanılmaktadır. İnce film üretimi, entegre edilecek malzemeye göre pahalı olmayan bir yöntem olup kaplanmak istenilen alt taban malzemeye göre kolayca biriktirme işlemi yapılabilen bir yöntemdir. İnce filmlerin beklenen fonksiyonları gösterebilmesi için uygun kalınlık, bilişim ve karakteristik özelliklere sahip olması gerekmektedir. Dolayısıyla farklı üretim teknikleri ve birbirinden farklı alt taban malzemeler üzerine üretimi denenerek daha kaliteli ince film üretim çalışmaları yapılmaktadır. Ancak kullanılacak üretim tekniği ince film kaplanacak alt tabanın cinsine ve boyutuna, kaplama yapılacak sıcaklığa,

kaplama malzemesine, mevcut bütçeye ve en önemlisi ince filmin kullanım amacına göre belirlenmektedir.

1.2. Yarıiletken Malzemelerin Tarihsel Gelişimi

Yarıiletken malzemeler Michael Faraday'ın 1833'de gümüş sülfatın elektriksel direncinin sıcaklık arttıkça azaldığını bulmasıyla keşfedilmiştir (Çırak ve ark., 2008). İlk ince film, 1838'de "elektroliz yöntemi" ile elde edilmiş olup, daha sonra 1852'de Bunsen "kimyasal reaksiyon" yöntemiyle, Faraday "asal gaz içerisinde buharlaştırma" yöntemiyle, Nahrwold ve Kundt "Joule ısıtması" yöntemiyle yine ince film elde etmiştir (Sönmezoğlu ve ark., 2012). 1839'da Alexander Edmond Becquerel aynı elektrolit içine batırılmış iki elektrottan biri üzerine ışık düşürmüş ve elektrotlar arasında bir potansiyel fark oluştuğunu gözlemleyerek ilk "fotovoltaik (PV) etkiyi" tespit etmiştir (Becquerel, 1839). 1873 yılında Willoughby Smith selenyumun fotoiletkenliğini keşfetmiş ve ilk fotovoltaik düzeneği oluşturmuştur (Smith, 1873). 1885'de Charless Fritts tarafından ilk "güneş hücresi" üretilmiş ve bu güneş hücresini altın tabakaların yarıiletken selenyum malzemesi ile kaplayarak % 1' lik verime ulaşmıştır (Fritts, 1885). Özellikle Albert Einstein'ın 1905 yılında yayımlanan ve kendisine 1921 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü kazandıran "fotoelektrik etki" ile ilgili makalesi fotovoltaik konusunda önemli kilometre taşlarından biri olmuştur (Einstein, 1905). 1927'de Arnold Sommerfeld, 1928'de Felix Bloch kuantum mekaniğini katılara uygulamış ve bu uygulama bilim adamlarının yarıiletkenlerde elektrik iletimini açıklamalarını sağlamıştır (Hoddeson ve Baym, 1987). 1936'da elektrik akımı uygulamasını takiben George Destriau çinko sülfür (ZnS) ile yaptığı çalışmalar sonucunda "elektrolüminesansı" keşfetmiştir (Vecht ve Werring, 1970). İkinci dünya savaşı ile birlikte önemli bir yer teşkil eden radar gereksinimleri yarıiletken diyotların gelişimlerine kapı aralamıştır. 1940 yılında Russell Ohl tarafından "*p-n* kavşağı" bulunmuş ve sonraki yıllarda bu kavşakların özellikleri daha iyi anlaşılmıştır (Scaff ve Ohl, 1947). 1942'de Karl Lark-Horovitz yüksek kalitede germanyum kullanarak diyot dedektörleri yapmayı başarmıştır (Jenkins, 2005) ve 1947 yılına gelindiğinde Walter Houser Brattain, William Shockley

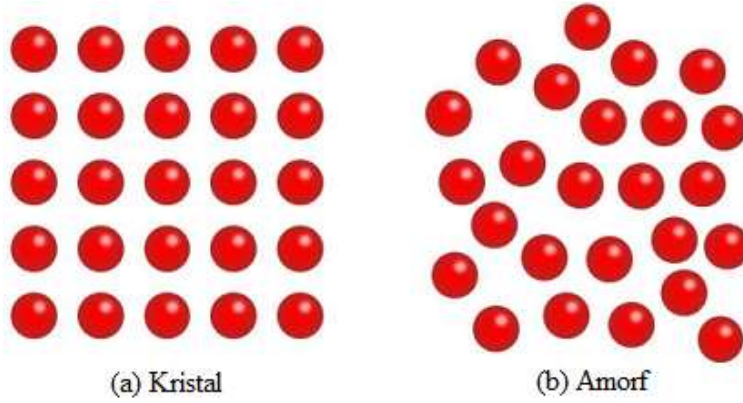
ve John Bardeen kristal germanyum ile yaptıkları deneylerde "transistörü" keşfetmiş (Riordan ve ark., 1999) ve 1956 yılında bu çalışmalarından dolayı Nobel Fizik Ödülü ile onurlandırıldılar. 1954'de Bell laboratuvarlarında, Chapin, Fuller ve Pearson tarafından yarıiletken malzemelerle yapılan deneylerde silisyumun güneş hücreleri için iyi bir yarıiletken malzeme olduğu bulunmuş ve modern güneş gücü teknolojisine ulaşmak için ilk adım atılmıştır (Chapin ve ark., 1954). Intel şirketinin kurucularından biri olan Robert Noyce 1958'de entegre devre teknolojisi olarak adlandırılan bir süreç başlatmış ve bu süreç ile beraber mikroişlemciler günlük hayatımızdaki yerini almıştır. 1920'de Oleg Vladimirovich Losev'in bulduğu LED (Light Emitting Diode) (Zheludev, 2007), 1962'de pratik kullanıma uygun olarak Nick Holonyak Jr. tarafından icat edilmiştir (Hsu, 2012). 1962'de Nathan ve ark. yarıiletken lazer yapabilmek için GaAs gibi yarıiletkenlerin kullanılabileceğini göstermiştir (Nathan ve ark, 1962). GE, IBM ve Bell laboratuvarlarındaki bilim adamları yarıiletken lazerleri icat etmiş ve böylelikle optoelektronik gibi yeni bir alan oluşmuştur (Grundmann, 2006). Birçok alanda kullanılan ince filmler için son yıllarda yapılan çalışmalar yeni ve daha kaliteli ince filmler üretmek, üretilen ince filmlerin elektriksel, optiksel, yapısal ve manyetik özelliklerini belirleyerek ince film alanındaki ilerlemeyi arttırmak üzerine yoğunlaşmıştır.

1.3. Katıların Kristal Yapısı

Katıların elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri birçok teknolojik uygulamada aranmaktadır. Bu özelliklerin araştırılması veya matematiksel olarak ifade edilebilmesi cisimlerin kristal yapısı ile doğrudan ilişkili olduğundan bu bölümde kristal yapılara ait temel bilgilere yer verilecektir.

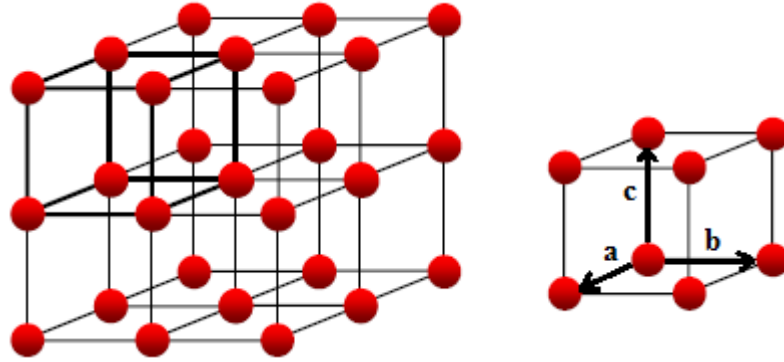
1.3.1. Kristal ve Amorf Yapı

Bir katı dışarıdan bakıldığında düzgün şekilli ve sürekli bir cisim olarak görülür. Bazı katıların dış görünüşlerinin düzenli oluşu, bunların özdeş yapı taşları olarak seçilebilecek birimlerin düzenli tekrarı sonucu oluştuklarının düşünülmesine yol açmıştır. Deneyler de bazı katıların atomların veya atom gruplarının oluşturduğu temel birimlerin düzenli tekrarı sonucu elde edilebileceğini göstermektedir. Bu temel birimler katının içinde rastgele dağılmış değildir ve birbirlerine göre oldukça düzenli konumdadır.



Şekil 1.1. Katılarda atomların diziliş biçimleri

Atom veya atom gruplarının böyle bir düzen içinde bulunduğu katı cisme kristal denir. Bir başka deyişle; kristal, atomların veya atom gruplarının üç boyutlu uzaydaki periyodik bir dizilişidir. Bazı katılardaki atomlar rastgele yerleşmiş olabilirler, yani bu yapılar kristal yapıya sahip değildirler. Bu katılar kristal olmayan yapılar ya da amorf yapılar olarak isimlendirilir (Şekil 1.1). Katıyı oluşturan taneciklerin belirli bir düzenle üç boyutlu olarak dizilmesiyle meydana gelen yapıya kristal örgü adı verilir.



Şekil 1.2. Kristal örgü örneği ve birim hücre

Kristal örgüdeki atomların yerlerini belirlemek için, özdeş örgü noktalarından biri koordinat başlangıcı olarak seçilir. Sonra, seçilen koordinat başlangıcından çıkan, üçü aynı düzlem içinde olmayan farklı doğrultular üzerinde bulunan ve koordinat başlangıcına komşu olan üç örgü noktasına giden **a**, **b** ve **c** örgü öteleme vektörleri seçilir. Verilen bir örgü için örgü öteleme vektörleri seçildikten sonra, bu vektörlerin üzerine kurulan paralel yüzlüye birim hücre denir (Şekil 1.2). Örgü öteleme vektörleri kullanılarak basit kristaldeki herhangi bir örgü noktasının yeri

$$\vec{R} = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c} \quad (1.1)$$

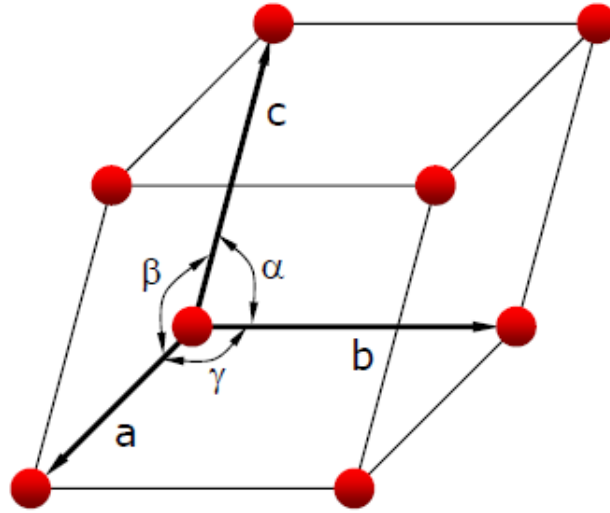
yer vektörü ile gösterilir. Burada u , v ve w tamsayı değerler alır. Eğer öteleme vektörleri **a**, **b** ve **c** mümkün olduğunca küçük birim hücre oluşturmak için seçilirse hem öteleme vektörleri hem de birim hücre primitif olarak isimlendirilir (Azaroff 1960, Pillai 2005).

1.3.2. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri

Üç boyutlu uzayda 7 tane kristal sistemi ve atomların bu kristal yapıların kendi sınıfı içinde farklı konumlarda bulunma pozisyonlarına göre 14 tane farklı örgü veya Bravais örgüsü mevcuttur. 1780'li yıllarda kristallerin yarıma düzlemleri ve yüzeyleri arasındaki açılar ile ilgili çalışmalarda birbirinden bağımsız olarak T. Bergman ve R. Haüy, tüm kristallerin eşit paralel kenarlı tuğlaların bir duvarı

oluşturmasındaki gibi bir düzenden oluştuğu sonucuna varmışlardır. Daha sonra, kristallerin yedi tane kristalografik birim hücresi tanımlanmıştır (Aydoğan, 2011).

Uzayı üç takım düzleme bölünce, bu düzlemleri seçme şeklimize göre çeşitli şekilde birim hücreler elde edebiliriz. Birim hücre parametrelerinin alabileceği farklı değerlere bağlı olarak, doğada bulunan bütün kristalleri temsil edebilmek için birim hücrelerin yedi farklı şekil ve büyüklükte olduğu görülür. Bir kristal üç kenar uzunluğu a , b , c eksenleri ve bu eksenler arasındaki α , β , γ açılarına göre tanımlanır. Kristali tanımlamak için gerekli parametreler Şekil 1.3'de gösterilmektedir.

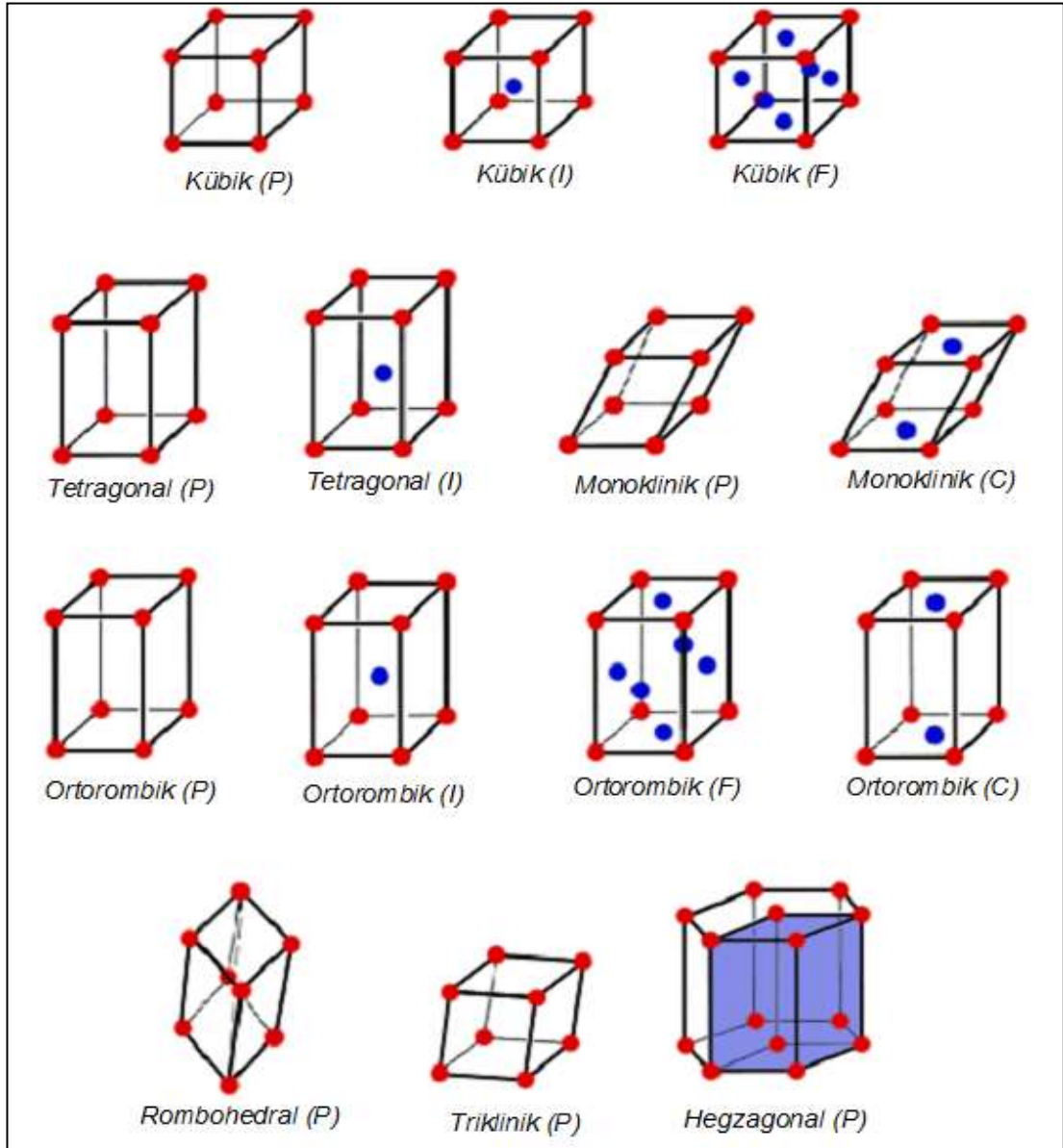


Şekil 1.3. Kristali tanımlamak için gerekli parametrelerin gösterildiği birim hücrenin şematik gösterimi

1848'de Fransız bilim adamı Bravais, noktaların (atomların) birim hücrelerin köşelerinde bulunması ile oluşan yedi birim hücrenin değişik konumlarında da (yüzeylerinde, hacim merkezlerinde) başka noktaların bulunması ile en fazla on dört çeşit nokta örgü olabileceğini ispatlamıştır. Bu on dört çeşit nokta örgüye veya uzay örgüsüne Bravais örgüsü denir (Hammond, 2001). Çizelge 1.1'de yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri, Şekil 1.4'de ise Bravais örgü yapıları gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Üç boyutta yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri (Aydoğan,2011)

Sistem	Eksen Uzunlukları ve Açılar	Bravais Örgüsü
Kübik	Birbirine dik üç eksen $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit (P) Cisim merkezli (I) Yüzey merkezli (F)
Tetragonal	İkisi eşit olan birbirine dik üç eksen $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit (P) Cisim merkezli (I)
Ortorombik	Birbirine dik eşit olmayan üç eksen $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit (P) Cisim merkezli (I) Yüzey merkezli (F) Taban merkezli (C)
Rombohedral (Trigonal)	Aralarındaki açılar birbirine eşit, üç eşit eksen $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Basit (P)
Hekzagonal	Aralarındaki açı 120° olan iki eşit eksen, üçüncü eksen ilk ikisinin düzlemine dik $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Basit (P)
Monoklinik	Birbirine eşit olmayan üç eksen ve eksenlerden ikisi birbirine dik değil $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Basit (P) Taban merkezli (C)
Triklirik	Birbirine eşit olmayan üç eksen arasındaki açılar farklı ve hiçbiri birbirine dik değil $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit (P)

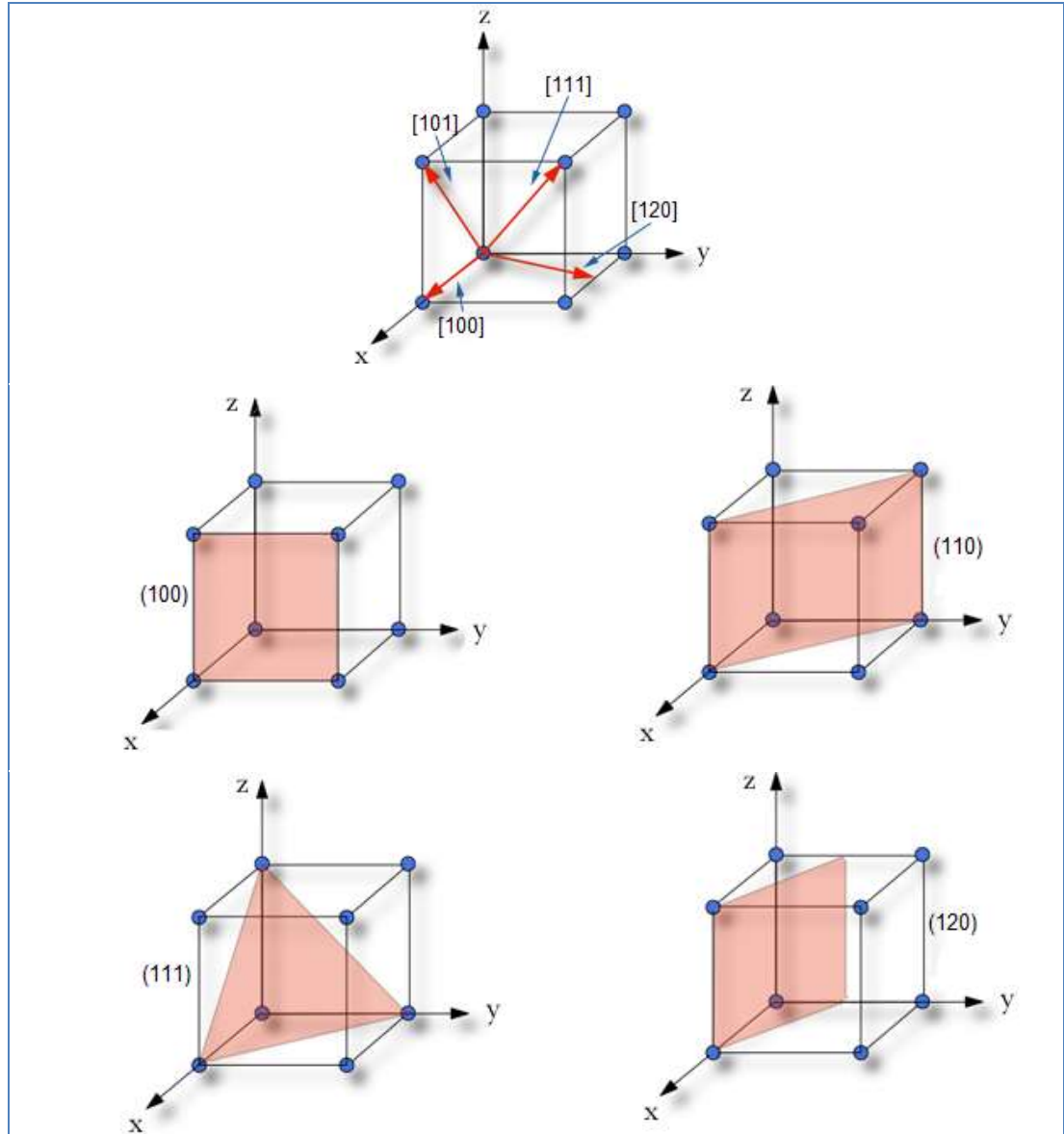


Şekil 1.4. Bravais örgü yapılarının şematik gösterimi

1.3.3. Kristalde Doğrultular, Düzlemler ve Miller İndisleri

Uzayda bir kristal düzlemi, aynı doğru üzerinde olmayan üç nokta ile belirlenir. Bu, bir kristalde Miller indislerinin (hkl) kullanılması ile yapılır. İngiliz kristalograf Miller tarafından kullanıldığı için bu indisler bu isimle anılır. Düzleme ait Miller indisler (hkl) biçiminde parantez ile doğrultulara ait Miller indisleri ise $[hkl]$ şeklinde köşeli parantez ile gösterilir (Şekil 1.5). Miller indislerini belirlemek

için düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar örgü sabitleri cinsinden belirlenir. Bu sayıların tersleri alınarak aynı orana sahip en küçük tamsayı elde edilecek şekilde indirgenir. Bir düzlem eksenlerden birini negatif tarafta keserse buna karşılık gelen indis negatif olur ve indis üzerine $(-)$ işareti konularak belirtilir ($\bar{h}kl$) (Kittel, 1996).



Şekil 1.5. Kristal doğrultularının ve birim hücredeki bazı kristal düzlemlerinin Miller indisleriyle gösterimi

1.4. Katıların Yapısal Özellikleri

Bir kristalin iç yapısını optik mikroskopla doğrudan gözlemek imkansızdır. Çünkü görünür ışığın dalga boyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki boşluklarla kıyaslandığında oldukça büyüktür. Kristal yapısını incelemek için dalga boyları görünür ışığa göre çok daha küçük olan X-ışınları, nötronlar ve elektronlar kullanılır. Fakat bunların içinde en fazla kullanılan X-ışınlarıdır. Bir kristalin yapısı ve kristali oluşturan atomlar hakkında bilgi edinmek için; kristalin atomik düzlemleriyle etkileşen dalgaların verdiği kırınım desenleri ve şiddet ölçümlerinin sonuçları incelenir. Kristal yapılarının nasıl tayin edildikleri ve kristal örgü noktalarındaki atomların cinsleri ile bu atomların elektron dağılımları hakkında nasıl bilgi edinildiği ile ilgili konular bu bölümde kısaca anlatılacaktır.

1.4.1. X-ışınları

Günümüzde X-ışınlarının ışıkla tamamen aynı tabiatlı, fakat daha küçük dalga boyuna sahip elektromanyetik ışıma olduğunu biliyoruz. X-ışını bölgesindeki ölçüm birimi 10^{-10} m'ye eşit olan angstromdur (Å) ve kırınımında kullanılan X-ışınları $\sim 0.5-2.5$ Å aralığındaki dalga boylarına sahiptir. Halbuki görünür ışığın dalga boyu 6000 Å mertebesinde dir. Dolayısıyla X-ışınları elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile ultraviyole (morötesi) bölgeyi işgal ederler. X-ışınlarının oluşması iki yoldan olur ve bu nedenle X-ışınlarının iki tür spektrumu vardır.

Birinci tip ışıma, bir atoma yaklaşan elektronun büyük bir ivmeyle frenlenmesi veya atom çekirdeği alanında ivmeli hareket yapması sonucu oluşur. Elektronların ard arda çarpışmalarla enerjilerini tüketmeleri, hedef maddesinin X-ışınlarının sürekli spektrumunu ortaya çıkarır. Verilen bir V geriliminde oluşan X-ışınlarının dalga boyu değişir. Fakat belirli bir dalga boyundan daha küçük dalga boyunda ışın yoktur. Çünkü bir elektron sahip olduğu kinetik enerjiden daha büyük bir enerji kaybedemez. Diğer bir deyişle X-ışını demetindeki en büyük enerjili fotonun enerjisi kendisini oluşturan elektronun kinetik enerjisine eş değerdir. Bir X-ışını fotonunun enerjisi onun dalga boyuna

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2)$$

eşitliği ile verilen Einstein bağıntısıyla bağlıdır (Cullity 1958, Göymen ve Demirel 2013).

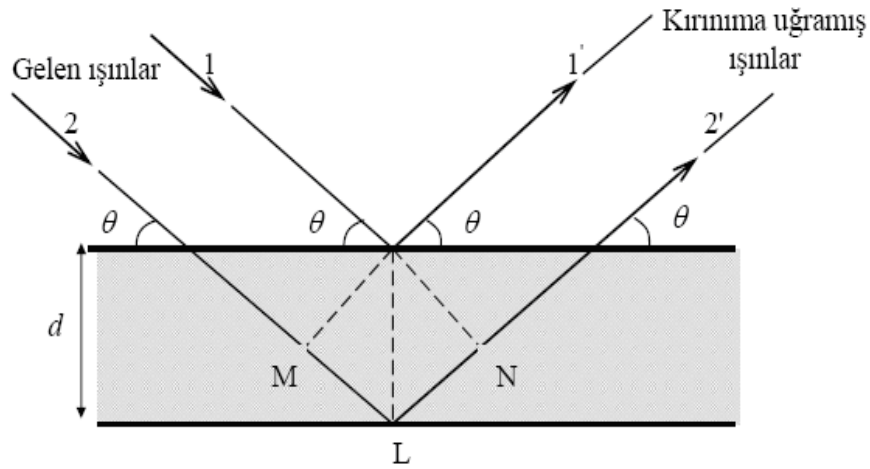
İkinci tip ışıma, ancak belirli hızlandırma gerilimleri aşıldığında ortaya çıkar ve hedef metalin cinsine göre belirli dalga uzunluklarına sahiptir. Bu tip ışıma için hızlandırma gerilimi atomun iç yörünge elektronlarından birisini yerinden sökecek kadar yüksek olmalıdır. Örneğin K yörüngesinden bir elektron sökülecek olursa iyon oluşur. Böyle elektronik yapıda düşük enerjide bir boşluğa sahip olan iyonun bu boşluğu hemen üst enerji seviyelerindeki elektronlardan biri tarafından doldurulur. Üst seviyedeki bir elektronun bu alt enerji seviyesindeki boşluğa düşmesi ile açığa çıkan enerji farkı X-ışınımı olarak yayılır. Bu yolla oluşan X-ışınlarına karakteristik X-ışınları denir ve bu X-ışınları oluştukları hedef maddesinin karakteristiklerini ortaya koyarlar (Cullity 1958, Göymen ve Demirel 2013).

1.4.2. X-ışınları Kırınımı ve Bragg Yasası

X-ışınlarının kristalde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekmektedir. Bir kristale X-ışını gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Böylece, kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalga boyunda ışın yayınlırlar. Kristaldeki her atomun bütün elektronları, X-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışıma yaparlar. Aynı frekansta ışıma yapan bu örgü noktalarındaki atomlar birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışımlar bazı yönlerde birbirlerini kuvvetlendirirken bazı yönlerde ise zayıflatırlar. Yani, bu ışımlar yapıcı ve yıkıcı girişim yaparlar.

Kristale gelip kırınıma uğrayan dalgaların yapıcı girişim yapacakları doğrultular Bragg yasası ile belirlenir. Bu yasaya göre, birbirine paralel iki düzlemden yansıyan X-ışınları arasındaki yol farkı dalga boyunun tam katlarına eşitse yapıcı girişim olur. Şekil 1.6'da gösterildiği gibi kırınım olayı, kristaldeki

atomların oluşturduğu farklı düzlem tabakalarından yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur. Yansıma düzlemleri kristalin yüzeyini oluşturan düzlemlerden tamamen farklı olabilir. Kristalin paralel düzlemlerine açısı yaparak gelen tek dalga boylu X-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, kristale giren X-ışınları düzlemlerden açısı yaparak yansıyacaktır. Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkilerler (Göde, 2007).



Şekil 1.6. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğramasının şematik gösterimi

Şekil 1.6'ya göre paralel iki düzlem (1 ve 2 nolu ışınlar) arasındaki yol farkı $|ML| + |LN| = 2d \sin \theta$ ile verilir. Yapıcı girişim 1 ve 2 nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olduğu zaman gerçekleşir. Buna göre Bragg yasası,

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (1.3)$$

şeklinde tanımlanır. Burada d_{hkl} değeri (hkl) düzlemleri arasındaki uzaklık, θ_{hkl} bir (hkl) düzleminde Bragg yansıma açısı, n yansımanın derecesini gösteren tamsayı, λ gelen dalganın dalga boyudur.

Tek dalga boylu X-ışınlarının kırınımı yalnız Bragg yasasını sağlayan özel açılarda meydana gelir. Bragg yasası iki şekilde kullanılabilir. Birincisi, dalga boyu bilinen monokromatik bir X-ışını kullanılarak bilinmeyen bir numune üzerinde

kırınım meydana getirilir ve θ açıları ölçülerek bilinmeyen düzlemler arası mesafe hesaplanır. Böylece malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi edinilmiş olur. İkincisi, bilinmeyen bir malzemeye gönderilen X-ışını spektrumu, bilinen malzemenin spektrumuyla karşılaştırılır. Bu sayede bilinmeyen numunedeki elementlerin kalitatif ve kantitatif analizleri gerçekleştirilmiş olur (Gürakar, 2009).

1.4.3. Deneysel Kırınım Yöntemleri

Bragg yasasının koşulları sağlanarak üç farklı yöntemle X-ışınları kırınımından veri elde edilebilir. Bunlar Laue, döner kristal ve toz yöntemleridir.

Laue yöntemi tek kristalin simetrisini ve yönelimini belirlemek için kullanılır. Laue yönteminde kullanılan X-ışınları kaynağı 0.2-2 Å arasındaki bütün dalga boylarını içinde bulunduran sürekli bir spektrum verir. Bu dalga boyuna sahip X-ışınları ile incelenebilmesi için, kristalin boyutu 1 mm'den daha küçük olmalıdır. Bu yöntem iki farklı şekilde uygulanır. İlk yöntemde X-ışınları kristal üzerine gönderilir ve kristal tarafından kırınıma uğrayan ışınlar kristali kat ederek film plağı üzerine düşer, ikinci yöntemde ortasından bir delik açılarak hazırlanmış film X-ışınları kaynağı ile kristal arasına konur ve kırınıma uğrayan ışınlar film üzerine düşer. Film üzerindeki her kırınım noktasına gelen ışının dalga boyu bilinemediği için, düzlemler arası uzaklıkların gerçek büyüklükleri hesaplanamaz. Bu nedenle Laue yöntemiyle birim hücrenin mutlak büyüklüğü değil, fakat onun şekli ve sahip olduğu simetri özellikleri belirlenir (Cullity 1958, Göde 2007, Dikici 2012).

Döner kristal yönteminde monokromatik X-ışınları kullanılırken kristal belirlenmiş bir eksen etrafında döndürülerek Bragg yasasını gerçekleyen açılarda kırınım meydana gelmesi sağlanır. Bir tek kristal monokromatik X-ışını demetine dik olarak yerleştirilir ve silindirik bir film kristalin etrafına sarılır. Kristal, seçilen bir eksen etrafında döndürülürken filmin ekseni kristal ekseni ile çakışmalıdır. Kırınımın gerçekleşmesiyle film üzerinde düzenli lekeler meydana gelecektir. Bu metodun sağladığı en büyük avantaj, ortaya çıkan yansımada kristalin ayrı düzlemler takımına ait yansımalarının birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilmesidir. Dezavantajı ise, kristal yapıya ait eksenlerden birinin bilinmesi gerekliliğidir. Eğer kristal yapısı bilinmeyen

bir numune üzerinde çalışılıyorsa, eksenlerden birini belirlemek uzun zaman alabilir (Cullity 1958, Göde 2007, Dikici 2012).

Toz kristal yönteminde, döner kristal yöntemindeki dönme eksenine tek kristal yerine, ince toz haline getirilmiş ve silindirik şeklindeki cam bir tüpün içine konmuş örnek yerleştirilir. Monokromatik X-ışını demeti, bu tüpün dönme eksenine dik olacak gelecek şekilde, yeteri kadar ince bir demet halinde olmalıdır. Kırınımın kaydedileceği fotoğraf filmi, tüpün dönme eksenine ile aynı eksenli bir silindirin iç yüzeyine yerleştirilir. Çok büyük sayılardaki küçük kristal taneleri tüpün içinde rastgele yöneldiğinden, hemen her zaman, Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bunun sonucu olarak da uygun açılarda kırınıma uğramış ışın saçılır. λ ve θ 'nın her ikisi birden ölçülebildiğinden, düzlemler arası d_{hkl} uzaklığı hesaplanır (Dikici, 2012). Kristal yapı türü önceden bilinirse, bu yöntem kullanılarak kristal örgü sabitleri büyük bir duyarlılıkla kübik yapı için (1.4), tetragonal yapı için (1.5), ortorombik yapı için (1.6), hekzagonal yapı için (1.7), monoklinik yapı için (1.8), rombohedral yapı için (1.9) ve triklinik yapı için (1.10) denklemleri ile hesaplanabilir.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1.4)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.5)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.6)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.7)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (1.8)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl) \cos^2 \alpha - \cos \alpha}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)} \quad (1.9)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} (S_1 h^2 + S_2 k^2 + S_3 l^2 + 2S_4 hk + 2S_5 kl + 2S_6 hl) \quad (1.10)$$

(1.10) denklemindeki V , S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 ve S_6 terimleri,

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad (1.11)$$

$$S_1 = b^2 c^2 \sin^2 \alpha \quad (1.12)$$

$$S_2 = a^2 c^2 \sin^2 \beta \quad (1.13)$$

$$S_3 = a^2 b^2 \sin^2 \gamma \quad (1.14)$$

$$S_4 = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \quad (1.15)$$

$$S_5 = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \quad (1.16)$$

$$S_6 = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \quad (1.17)$$

bağıntıları ile tanımlıdır.

1.5. Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin, teknolojik gelişmelerde oynadığı önemli rolü dikkate aldığımızda, üzerinde biraz daha ayrıntılı durmamızın gerektiği ortaya çıkmaktadır. Yarıiletkenlerin en önemli özelliği, onların bir enerji bant aralığına sahip olması ve içlerine katılan uygun atomlarla ve miktarlarla elektriksel iletkenliklerinin önemli ölçüde değiştirilebilmesidir.

Yarıiletkenlerin özdirençleri oda sıcaklığında 10^{-2} ile $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ aralığındadır. Bu sınırlar keskin olmamakla beraber özdirençleri $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ den büyük olan maddelere yalıtkan denilirse mutlak sıfırda saf yarıiletkenlerin çoğu yalıtkan olurlar (McKelvey 1966, Edmundo ve ark. 2001, Dikici 2012).

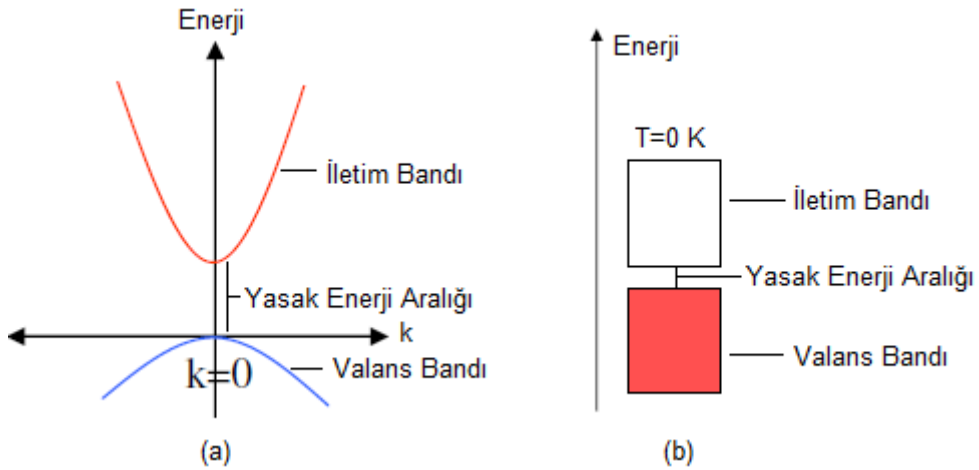
Yarıiletken olma özelliği; termal uyarma sonucunda, safsızlık atomları ve kristal örgü kusurları bulunması halinde veya kimyasal düzende meydana gelen değişiklikler sonucu ortaya çıkar. Bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliği sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık yükseltildiğinde, bir yarıiletkenin özdirencinin küçülmesi onun en belirgin özelliğidir. Bu özellik; özdirenci esas olarak fonon saçılmasından ileri gelen, metallerdeki durumdan tamamen farklıdır. Yarıiletkendeki yabancı madde oranı arttıkça, özdirenç küçülür (Dikici, 2012).

Özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletkenler periyodik tablonun IV. grup elementleri olan silisyum ve germanyum elementleridir. Silisyum ve germanyum elmas kristal yapısına sahip olduklarından dolayı bazen elmas türü yarıiletken olarak adlandırılırlar. Elmasın kendisi yarıiletken olmayıp yalıtıcıdır. IV. grup elementleri kovalent kristallerdir. Silisyum ve germanyum dışındaki yarıiletkenler bileşik yapıda bulunmaktadır. Kimyasal formülü AB olan yarıiletken bir bileşikte, A elemanı üç değerlikli ve B elemanı beş değerlikli ise, bunlara III-V (üç-beş) bileşikler denir. Buna örnek olarak indiyum antimonit ve galyum arsenit sayılabilir. III-V bileşikler kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler. III-V bileşiklerindeki bağlanma tipi de ağırlıklı olarak kovalenttir. A iki değerlikli ve B altı değerlikli ise AB bileşiğine II-VI bileşik adı verilir. Bu grubun örnekleri çinko sülfür (ZnS) ve kadmiyum sülfürdür (CdS) (Göde, 2007).

1.5.1. Yarıiletkenlerde Bant Yapısı

Yarıiletkenlerde valans bandı ve iletim bandı akıma katkıda bulunur. Yarıiletkenlerde valans bandından daha düşük enerjili olan bantlar tamamen dolu ve iletim bandından daha yüksek enerjili bantlar ise tamamen boştur (Şekil 1.7).

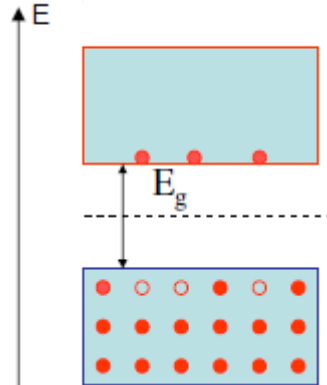
Bant teorisine göre Şekil 1.7'de gösterildiği gibi işgal edilmiş en yüksek enerji bandının valans bandı olması, bu bandın $T = 0$ K sıcaklığında tamamen dolu olması ve bu bandın üstündeki enerji bant aralığının dar olması halinde katılar yarıiletken özellik gösterir.



Şekil 1.7. (a) Yarıiletkenin bant yapısı (b) (a)'daki bandın şematik olarak temsili

Valans bandındaki bir elektrona iletim bandına çıkarmaya yetecek kadar enerji verilmezse, elektriksel iletkenlik sağlanamaz, yani, katı yalıtkan olarak davranır. Bu yüzden, gerekli uyarma enerjisi, enerji bant aralığının bir ölçüsüdür. Bu enerji; termal, optik veya mekanik yoldan sağlanabilir (Dikici, 2012).

Enerji bant aralığını aşacak şekilde uyarılan elektronlar, Şekil 1.8'de gösterildiği gibi valans bandının tepesi civarında boşluklar bırakarak iletim bandının tabanına geçerler ve burada Bloch elektronu olarak davranırlar. Boşluk ve elektron dışarıdan uygulanacak bir elektrik alandan etkileneceği için, bunlar elektriksel iletkenliğe birlikte katkıda bulunurlar. Sıcaklığın yükselmesi ile Bloch elektronları ve boşlukların sayısı hızla artar ve bu yarıiletkenlerin önemli özelliklerinden biri olan elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla artması özelliğini açıklar (Dikici, 2012).



Şekil 1.8. Uyarılan elektronların iletim bandına geçişinin temsili olarak gösterimi

İletim elektronlarının çoğu, iletim bandının taban civarında bulunacağından, bu bandı bu bölgede küresel yapıda almak mümkündür. Bu yapıldığında, Şekil 1.7'deki iletim bandının enerjisi

$$E_i(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (1.18)$$

şeklinde ifade edilir. Burada m_e^* , elektronun etkin kütlesidir ve enerjinin sıfırı valans bandının tepesinde seçilmiştir. Valans bandının enerjisi ise

$$E_v(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_b^*} \quad (1.19)$$

ile verilir.

Yarıiletkenlerin enerji bant aralığı (E_g) sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir fakat bu değişme büyük değildir. Değişmenin sebebi ise, ısınma sonucu kristal örgü sabitinin değişmesidir (McKelvey 1966, Edmundo ve ark. 2001, Dikici 2012).

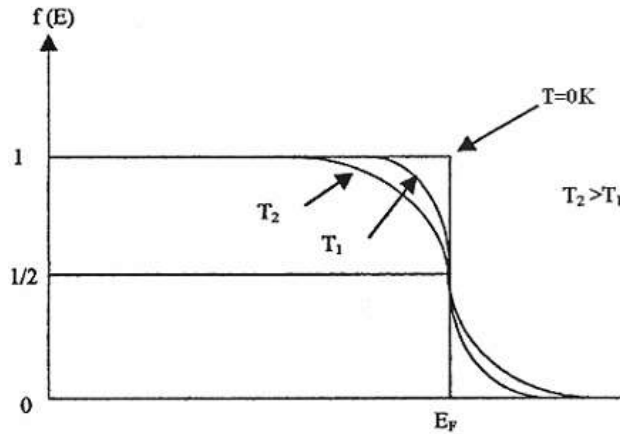
1.5.2. Elektron ve Boşluklar

Birim hacimdeki elektron ve boşlukların sayısı yarıiletkenin önemli bir özelliğidir ve yarıiletkenin elektriksel iletkenliğini belirler. Bu nedenle enerji bant aralığına bağlı olarak, elektron ve boşluk yoğunluğunu bulmak gerekmektedir. Yarıiletkenlerde her denge sıcaklığında bir enerji dağılımı ve Fermi enerjisi bulunduğu kabul edilir (McKelvey 1966, Edmundo ve ark. 2001, Dikici 2012).

T sıcaklığındaki bir sistemde enerjisi E olan bir durumun bir elektron tarafından işgal edilme olasılığı,

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/(k_B T)} + 1} \quad (1.20)$$

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile verilir. Bu fonksiyonun E enerjisine göre değişimi Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunun enerjiye göre değişim grafiği (Streetman,1980)

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu incelendiğinde $T \rightarrow 0$ K iken $E < E_F$ için $(E - E_F)/(k_B T) \rightarrow -\infty$ ve $E > E_F$ için $(E - E_F)/(k_B T) \rightarrow \infty$ olduğu görülür. Böylece $f(E < E_F) = 1$ ve $f(E > E_F) = 0$ elde edilir. Buna göre $T = 0$ K iken E_F 'nin altındaki tüm enerji seviyeleri dolu ve E_F nin üstündeki tüm enerji seviyeleri boştur.

$T > 0$ K ve $E = E_F$ için $f(E) = 1/2$ olduğu görülür. Bu ise Fermi seviyesinin bir elektron tarafından işgal edilme olasılığının her zaman 1/2 olduğunu gösterir.

1.5.2.1. Elektron Yoğunluğu

İlgilenilen sıcaklıklarda, yarıiletkenin iletim bandındaki bir elektron için

$$E - E_F \gg k_B T \quad (1.21)$$

olur ve bu durumda $e^{(E-E_F)/(k_B T)}$ ifadesi 1'den çok çok büyük olacağından (1.20) denkleminde paydadaki +1 ihmal edilebilir ve

$$f(E, T) = \exp[(E_F - E)/(k_B T)] \quad (1.22)$$

ile verilen Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür. Yarıiletkenin iletim bandındaki bir elektronun enerjisi (1.18) eşitliği ile verildiğinden, artık iletim bandındaki elektron yoğunluğu hesaplanabilir. $g(E)$ durum yoğunluğunu göstermek üzere, enerjisi E ile $E + dE$ arasında bulunan durumların sayısı $g(E) dE$ olur. Verilen bir T sıcaklığında, bu durumların her biri bir $f(E, T)$ işgal edilebilme olasılığına sahip olduğuna göre; dE enerji aralığında gerçekten bulunan elektronların sayısı,

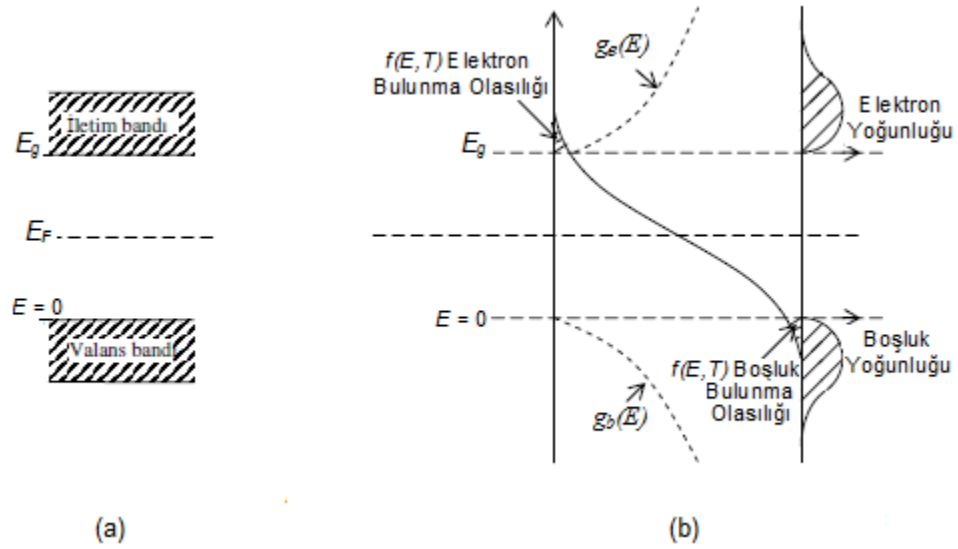
$$dn = f_e(E, T) g_e(E) dE \quad (1.23)$$

ve iletim bandının birim hacminde bulunan elektronların sayısı,

$$n = \int_{E_g}^{\infty} f_e(E, T) g_e(E) dE \quad (1.24)$$

bağıntısı ile verilir. Burada integralin üst sınırı, iletim bandının üst sınırı olması gerekirken; bandın dışında $f_e(E, T) = 0$ olduğundan, sonsuz alınmıştır.

Dağılım fonksiyonu ile elektron ve boşluklar için durum yoğunlukları Şekil 1.10'da gösterilmektedir.



Şekil 1.10. (a) İletim ve valans bantları (b) Dağılım fonksiyonu ile elektron ve boşluklar için durum yoğunlukları (Omar, 1975)

İletim bandındaki elektronlar için durum yoğunluğu,

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (1.25)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada sıfır enerji seviyesi valans bandının tepesinde seçilmiştir. Bu eşitlikteki $g_e(E)$ ifadesi $E < E_g$ için tanımlı değildir ve sadece $E > E_g$ için sonlu kalır (Şekil 1.10).

$f_e(E, T)$ (1.20) eşitliğinden ve $g_e(E)$ (1.25) eşitliğinden alınarak (1.24)'de yerlerine yazılırsa;

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{E_F/(k_B T)} \int_{E_g}^{\infty} dE (E - E_g)^{1/2} e^{-E/(k_B T)} \quad (1.26)$$

elde edilir ve sınır değerlerine göre integral alınırsa elektron yoğunluğu,

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_e^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-(E_g - E_F)/(k_B T)} \quad (1.27)$$

olarak bulunur. Bu eşitlikte iletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu n_e

$$n_e = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_e^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.28)$$

eşitliği ile tanımlanırsa, (1.27) bağıntısı ile verilen elektron yoğunluğu,

$$n = n_e e^{-(E_g - E_F)/(k_B T)} \quad (1.29)$$

olarak bulunur (Dikici, 2012). (1.28) eşitliğinde üstel olmayan terim üstel olan terime göre sıcaklıkla daha yavaş bir şekilde değişir (Omar 1975, Nag 1980).

1.5.2.2. Boşluk Yoğunluğu

Elektronların dolu valans bandından iletim bandına geçmeleri sonucu, valans bandında boşluklar oluştuğundan; verilen bir T sıcaklığında, valans bandında boşluğa rastlama olasılığı,

$$f_b(E, T) = 1 - f_e(E, T) \quad (1.30)$$

olur. Bu eşitlikte (1.20) bağıntısı yerine yazılarak,

$$f_b(E, T) = \frac{1}{e^{(E_F - E)/(k_B T)} + 1} \quad (1.31)$$

bulunur. $E - E_F \gg k_B T$ için (1.31) eşitliğinden,

$$f_b(E, T) \approx e^{(E_F - E)/(k_B T)} \quad (1.32)$$

elde edilir. Elektron yoğunluğuna benzer şekilde, valans bandının birim hacmindeki boşlukların sayısı,

$$p = \int_{-\infty}^0 dE f_b(E, T) g_b(E) \quad (1.33)$$

bağıntısından hesaplanır. Valans bandındaki boşluklar için durum yoğunluğu,

$$g_b(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_b^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (-E)^{1/2} \quad (1.34)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada sıfır enerji seviyesi valans bandının tepesinde seçilmiştir. $f_b(E, T)$ (1.32) eşitliğinden ve $g_b(E)$ (1.34) eşitliğinden alınıp (1.33)'de yerlerine yazılarak,

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_b^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-E_F/(k_B T)} \int_{-\infty}^0 dE (-E)^{1/2} e^{E/(k_B T)} \quad (1.35)$$

bağıntısı elde edilir ve integral alınırse valans bandındaki boşluk yoğunluğu,

$$p = p_b e^{-E_F/(k_B T)} \quad (1.36)$$

olarak bulunur ve bu eşitlikte boşlukların durum yoğunluğu p_b (1.37) ile tanımlanır (Dikici, 2012).

$$p_b = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_b^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.37)$$

1.5.3. Katkısız (Saf) Yarıiletkenler

Bir elektronun termal uyarma yoluyla valans bandından iletim bandına geçirilmesi sonucunda, valans bandında geride bir boşluk kalacağından; iletim bandındaki elektronların sayısı valans bandındaki boşlukların sayısına eşittir ve bu durum katkısız (saf) yarıiletkenler için geçerlidir. Buna göre;

$$n = p \quad (1.38)$$

olmalıdır. n 'yi (1.29) ve p 'yi (1.36) eşitliğinden alıp (1.38) eşitliğinde yerlerine yazarsak,

$$\left(\frac{m_b^*}{m_e^*} \right)^{3/2} = e^{(2E_F - E_g)/(k_B T)} \quad (1.39)$$

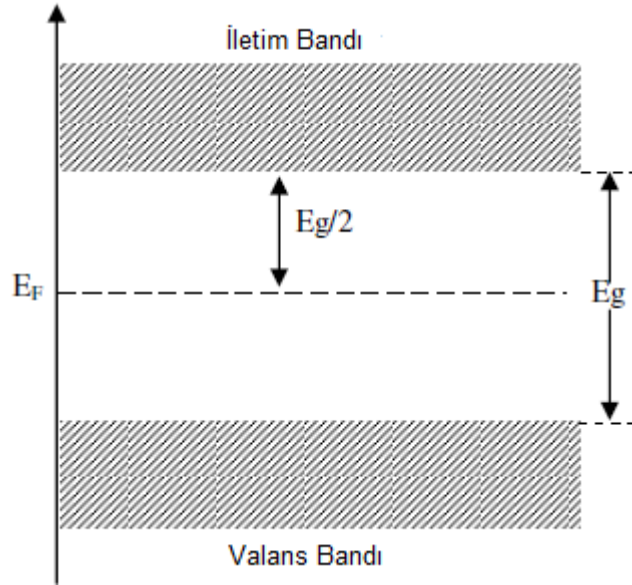
elde edilir. (1.39) eşitliğinin her iki yanının e tabanına göre logaritmasını alırsak Fermi enerji seviyesi;

$$E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{3k_B T}{4} \ln \left(\frac{m_b^*}{m_e^*} \right) \quad (1.40)$$

bulunur. Katkısız yarıiletkenlerde $m_b^* = m_e^*$ alındığında (1.40) eşitliğinden

$$E_F = \frac{E_g}{2} \quad (1.41)$$

elde edilir. Bu durumda E_F Fermi enerji seviyesi Şekil 1.11'de gösterildiği gibi E_g enerji bant aralığının ortasında olur.



Şekil 1.11. Katkısız yarıiletkenlerde $T=0$ K'de Fermi enerji seviyesi (Göde,2007)

$n = p$ olmasını sağlayan (1.39) eşitliğinden elde edilen,

$$e^{E_F/(k_B T)} = \left(\frac{m_b^*}{m_e^*} \right)^{3/4} e^{-E_g/(k_B T)} \quad (1.42)$$

ifadesini (1.27) eşitliğinde yerine yazarsak,

$$n = p = \frac{1}{4} \left(\frac{2k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_b^* m_e^*)^{3/4} e^{-E_g/(2k_B T)} \quad (1.43)$$

elde edilir. Bu ifade E_F Fermi enerjisine bağlı değildir ve bu ifadenin üstel olarak azalması önemli bir özelliktir (Dikici, 2012).

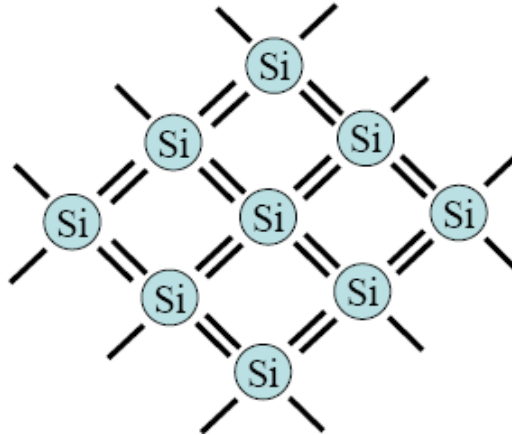
1.5.4. Yabancı Atomların Yarıiletkene Katılması

Saf bir yarıiletkendeki elektronların ve boşlukların sayıları birbirine eşittir. Pratikte önemli olan birçok uygulamada bir tek taşıyıcının bulunduğu örneklerle ihtiyaç duyulur. Uygun safsızlıkların yarıiletkene katılmasıyla, sadece elektronları

veya boşlukları içinde bulunduran yarıiletken malzemeler hazırlanabilir. Katkı maddelerini verici (donör) ve alıcı (akseptör) olmak üzere iki sınıfa ayırmak mümkündür (Dikici, 2012).

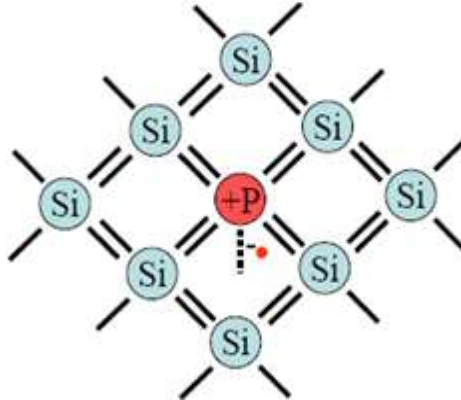
1.5.4.1. Verici (Donör)

Saf yarıiletken olan silisyum ve germanyum yarıiletkenlerine katılan safsızlıklar bu maddelerin özelliklerini değiştirir. Silisyum ve germanyum elmas yapıda kristalleşir ve IV. grup elementleridir. Elmas yapıda her atom Şekil 1.12'de gösterildiği gibi en yakın komşularının her birinden bir olmak üzere en yakın dört komşusunun dört elektronu ve kendi dört elektronu ile oluşan dört kovalent bağ tarafından çevresindeki dört atoma bağlıdır.



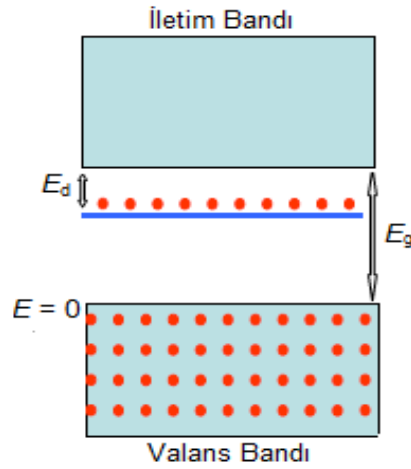
Şekil 1.12. Saf silisyum atomunun bağ yapısının temsili olarak gösterimi (Gürakar, 2009)

Fosfor, arsenik veya antimon gibi beş değerlikli bir atom, silisyum veya germanyum kristalinde normal atomların yerleştiği örgü noktalarından birine yerleşirse; bu yabancı atom en yakın komşuları olan dört atomla kovalent bağ oluşturduktan sonra geriye bir değerlik elektronu kalır. Yani katkı atomunun beşinci değerlik elektronu bağa giremez ve iletim elektronu olarak kristalin içinde serbestçe hareket edebilir hale gelir (Şekil 1.13). Bu durumda katkı atomu Şekil 1.13'de gösterildiği gibi bir elektron kaybettiği için artı yüklü hale gelir.



Şekil 1.13. Silisyum atomuna fosfor katkılanmasının temsili olarak gösterimi (Gürakar, 2009)

Yarıiletken bir elektron verebilen katkı (safsızlık) atomuna verici (donör) denir (Dikici, 2012). Vericinin beşinci elektronunu valans bandından iletim bandına çıkarmak için gerekli verici enerji seviyesi E_d enerjisi Şekil 1.14'de gösterilmektedir.



Şekil 1.14. Yarıiletkenin verici enerji seviyesi. Vericinin enerji seviyesi, yasak enerji bölgesinde, iletim bandının hemen altında bulunur.

Vericinin iyonlaşma enerjisi Bohr atom modeli kullanılarak hesaplanır. Buna göre katkılı yarıiletkende verici enerji seviyesi E_d ,

$$E_d = + \frac{1}{\epsilon^2} \left(\frac{m_e^*}{m_o} \right) \frac{e^4 m_o}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \quad (1.44)$$

bağıntısı ile verilir. Bu bağıntıdaki son çarpan hidrojen atomunun bağlanma enerjisini gösterir ve büyüklüğü -13.6 eV dir. Böylece (1.44) eşitliği

$$E_d = + \frac{1}{\epsilon^2} \left(\frac{m_e^*}{m_o} \right) E_H \quad (1.45)$$

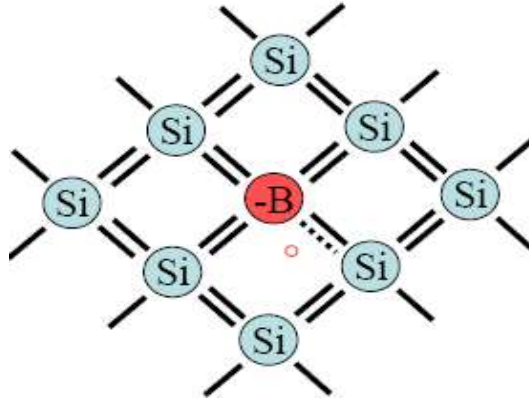
şeklinde yazılabilir.

Elektron yoğunluğunun, boşluk yoğunluğundan fazla olan yarıiletkenlere n tipi yarıiletken adı verilir. n-tipi yarıiletkenlerde verici atomunun iyonlaşması ile verici enerji seviyesinden iletim bandına çıkan elektronlara karşılık valans bandında boşluklar oluşmaz. Verici yoğunluğuna bağlı olarak, n-tipi yarıiletken materyallerde elektron yoğunluğu boşluk yoğunluğundan büyük olacağından, elektriksel iletkenliğe elektronlardan gelen katkı daha fazla olacaktır. Bu nedenle, n-tipi yarıiletkenlerde elektronlara çoğunluk taşıyıcıları, boşluklara ise azınlık taşıyıcıları denir (Smith 1990, Göde 2007).

1.5.4.2. Alıcı (Akseptör)

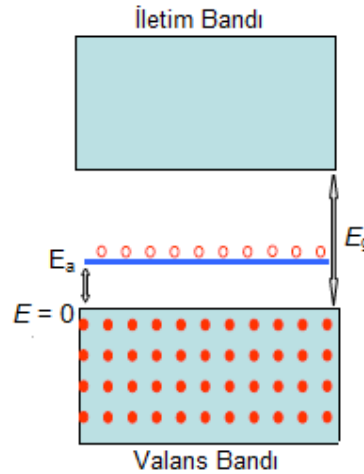
Safsızlık atomunun uygun seçimi ile, yarıiletkenlerde elektron fazlalığı yerine elektron eksikliği, yani, boşluklar oluşturulur (Dikici, 2012).

Germanyum veya silisyum yarıiletkenine; B, Al, Ga veya In gibi üç değerlikli atomlar katılırsa; bu atomlar ana yarıiletkenin örgü noktalarına yerleşirler. Silisyum tarafından işgal edilmiş bir örgü noktasına bor (B) atomunun geçtiğini düşünelim. Bor üç değerlikli olduğu için Şekil 1.15'de gösterildiği gibi onu çevreleyen dört silisyum atomu ile yapacağı dört kovalent bağdan birinde bir elektron eksik kalır. Bu eksiklik ise bir başka bağdan ayrılan bir elektron tarafından tamamlanır. Böylece elektronun ayrıldığı yerde bir boşluk oluşur. Sonuçta elektron kazanan bor (B) atomu, (B⁻) iyonu haline geçer. Oluşan boşluk, kristalin içinde serbestçe hareket edebilir durumdadır.



Şekil 1.15. Silisyum içindeki bor safsızlığının temsili olarak gösterimi (Gürakar, 2009)

Sonuç olarak silisyum yarıiletkenine üç değerlikli bor atomunun uygun oranlarda katılmasıyla, boşluk yoğunluğu istenen seviyeye çıkarılabilir. Üç değerlikli katkı atomu tetrahedral bağı tamamlayabilmek için bir elektron almak zorunda olduğundan, bu atoma alıcı (akseptör) denir. Şekil 1.16'da gösterilen alıcının enerji seviyesi, alıcı tarafından bir boşluk yakalanabilmesi için gerekli enerjiye eşittir.



Şekil 1.16. Yarıiletkenin alıcı enerji seviyesi. Alıcının enerji seviyesi, yasak enerji bölgesinde, valans bandının biraz üstündedir.

Alıcı iyonlaştığında, yani, bir elektron valans bandından boşluğun bulunduğu yeri dolduracak şekilde uyarıldığında; boşluk valans bandının tepesine düşer ve serbest bir taşıyıcı haline gelir. Bu nedenle, iyonlaşma olayı enerji diyagramında elektronun yukarı doğru çıkışı, boşluğun ise aşağı inişi olarak temsil edilebilir.

(Dikici, 2012). Alıcı eksi yüklü ve oluşan boşluk artı yüklü olduğundan, bunların aralarındaki E_a bağlanma enerji, verici enerji seviyesi gibi hesaplanır. Buna göre E_a bağlanma enerjisi;

$$E_a = + \frac{1}{\epsilon^2} \left(\frac{m_b^*}{m_o} \right) E_H \quad (1.46)$$

eşitliği ile hesaplanır.

Boşluk yoğunluğunun, elektron yoğunluğundan fazla olan yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken adı verilir. Alıcı yoğunluğuna bağlı olarak, p-tipi yarıiletken materyallerde boşluk yoğunluğu elektron yoğunluğundan büyük olacağından, elektriksel iletkenliğe boşluktan gelen katkı daha fazla olacaktır.

1.5.5. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite

Elektriksel iletkenlik, yarıiletkenlerin en önemli özelliğidir. Yarıiletkenlerde hem elektronlar hem boşluklar elektriksel iletkenliğe katkıda bulunur. Elektronların ve boşlukların oluşturduğu akım yoğunluğu, taşıyıcıların yükleriyle hızlarının çarpımına eşittir. $\vec{E}$ elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektron ve boşlukların oluşturduğu toplam akım yoğunluğu $\vec{J}$,

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_b = -en\vec{v}_e + ep\vec{v}_b \quad (1.47)$$

bağıntısı ile verilir. Bu bağıntıda $-e$, n , $\vec{v}_e$ sırasıyla elektron yükünü, yoğunluğunu, sürüklenme hızını ve $+e$, p , $\vec{v}_b$ boşluğun yükünü, yoğunluğunu, sürüklenme hızını göstermektedir. Elektronların sürüklenme hızı,

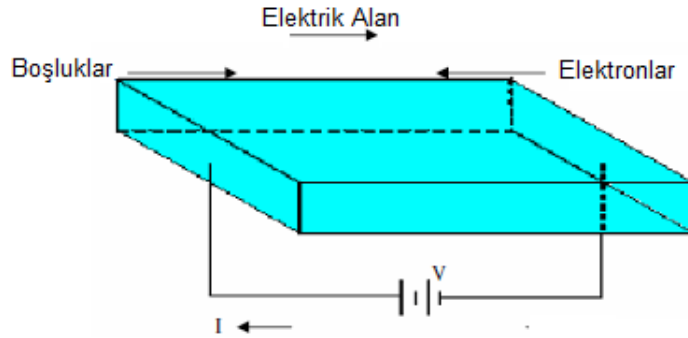
$$\vec{v}_e = - \frac{e\tau_e}{m_e^*} \vec{E} \quad (1.48)$$

eşitliği ile verilir. Burada eksi işareti hız vektörünün alan vektörüne zıt bir yöne sahip olduğunu gösterir. Boşluğun sürüklenme hızı ise,

$$\vec{v}_b = -\frac{e\tau_b}{m_b^*} \vec{E} \quad (1.49)$$

eşitliği ile tanımlanır.

Şekil 1.17'de bir yarıiletken e elektrik alan uygulandığı zaman elektronların ve boşlukların hareket yönleri gösterilmektedir.



Şekil 1.17. Elektrik alanın etkisi altında elektronların ve boşlukların hareket yönleri. Elektrik alanın etkisi altında elektronlar elektrik alana zıt yönde, boşluklar ise elektrik alanla aynı yönde hareket eder.

Elektrik alan uygulanan bir yarıiletkende, elektronların ve boşlukların sürüklenme hızları, elektrik alanın büyüklüğü ile orantılıdır ve mobilité (μ) olarak adlandırılır. Mobilité, birim elektrik alan başına yüklü parçacıkların hızıdır. Buna göre mobilité,

$$\mu = \frac{|\vec{v}|}{|\vec{E}|} \quad (1.50)$$

bağıntısı ile tanımlıdır. μ_e ve μ_b sırasıyla elektron ve boşlukların mobilitesi olarak ifade edilirse, bu bağıntıya göre elektron ve boşlukların toplam mobilitésinin büyüklüğü,

$$\mu = \mu_e + \mu_b = \frac{e\tau_e}{m_e^*} + \frac{e\tau_b}{m_b^*} = \frac{v_e}{E} + \frac{v_b}{E} \quad (1.51)$$

eşitliği ile verilir. Mobilite, yarıiletkenin cinsine, saflığına ve sıcaklığa bağlıdır. İyonize katkı atomlarının ve fononların bulunması, serbest yüklerin ortalama serbest yollarını küçültür ve çarpışma sayısını azaltır. Bu durum mobilitenin azalmasına neden olur (Bar-Lev, 1979). Bir yarıiletkende elektron ve boşlukların oluşturduğu toplam akım yoğunluğu bağıntısı (1.47) mobilite cinsinden,

$$\vec{J} = e(n\mu_e + p\mu_b)\vec{E} \quad (1.51)$$

olarak ifade edilir. Elektriksel iletkenlik (σ), birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak bilinir ve

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\vec{J}}{\vec{E}} \quad (1.52)$$

eşitliği ile tanımlanır ve burada ρ yarıiletkenin özdirenci olarak bilinir. Bu eşitlikte (1.51) akım yoğunluğu ifadesi yerine yazılırsa elektronların ve boşlukların oluşturduğu toplam elektriksel iletkenlik,

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_b = e(n\mu_e + p\mu_b) \quad (1.53)$$

şeklinde yazılabilir. Bu bağıntıya göre elektriksel iletkenlik, yük taşıyıcılarının yoğunluğuna ve mobilitesine bağlıdır.

1.5.5.1. Elektriksel İletkenliğin Sıcaklıkla Değişimi

Elektriksel iletkenliği sağlayan taşıyıcı yoğunluğu, sıcaklığa bağlı olarak, saf ve saf olmayan (katkılı) olmak üzere iki bölgeye ayrılır.

Saf bölgedeki taşıyıcıların yoğunluğu esas olarak termal yoldan, ara bant geçişleri ile belirlenir. Sonuç olarak;

$$n \approx p \quad (1.54)$$

yaklaşıklık yapılabılır. Bu durum için daha önce (1.43) eşitliği elde edilmişti. (1.54) ifadesi katkısız yarıiletkenler için geçerli olduğundan, saf yarıiletkenler çok az yabancı madde katılması halinde bu yaklaşıklık yapılabılır ve o zaman taşıyıcı yoğunluğu saf bölgeye düşer (Dikici, 2012). Verici ve alıcı maddelerin yoğunlukları sırası ile n_v ve n_a ile gösterilirse; saf bölge kabulünün geçerli olabilmesi için

$$n \gg (n_v - n_a) \quad (1.55)$$

olması gerekir. Bu durumda; verici enerji seviyesinde n_v elektron bulunduğu halde, bunların n_a kadarı alıcı bölgeye düşer. Sonuçta verici enerji seviyesinden iletim bandına çıkan elektronların sayısı $n_v - n_a$ olur.

(1.43) eşitliğindeki n , sıcaklıkla hızla arttığından, saf bölge şartı yüksek sıcaklıklarda daha kolay sağlanır (Dikici, 2012).

Saf olmayan bölgede ise $n \approx p$ şartı sağlanmaz. İlk sapma $n_v \gg n_a$ olduğu zaman ortaya çıkar. Bu durumda, elektron yoğunluğu hemen hesaplanabilir. Vericilerin iyonlaşma enerjileri oldukça küçük olduğundan; bütün vericiler iyonlaşır ve elektronlar iletim bandına geçer. Bu nedenle $n = n_v$ 'dir ve boşluk yoğunluğu düşüktür. np çarpımı sadece sıcaklığa bağlıdır fakat Fermi enerjisi ile yarıiletken katılan maddenin miktarına ve katılma şekline bağlı değildir. Bunun için

$$n_i^2 = np \quad (1.56)$$

alınabilir (Dikici, 2012).

Saf bölgede bir yarıiletkeni alalım. Bu bölgede $n = p$ olduğundan (1.53) eşitliği,

$$\sigma = en(\mu_e + \mu_b) \quad (1.57)$$

olarak elde edilir. (1.43) elektron yoğunluğu bağıntısı yerine yazılıp düzenlenirse,

$$\sigma = A(T)e^{-E_g/(2k_B T)} \quad (1.58)$$

bulunur. Burada $A(T)$, üstel terimle karşılaştırıldığında, T sıcaklığına daha zayıf bir bağımlılık gösterir. Yine $A(T)$; parçacıkların etkin kütlelerine ve mobilitelerine bağlıdır (Dikici, 2012). (1.58) eşitliğinin her iki yanının e tabanına göre logaritması alınırsa,

$$\ln(\sigma) = \ln\{A(T)\} - \frac{E_g}{2k_B T} \quad (1.59)$$

bulunur. Burada $A(T)$ fonksiyonunun T sıcaklığına göre değişimi zayıf olduğundan, bu terim ihmal edilerek;

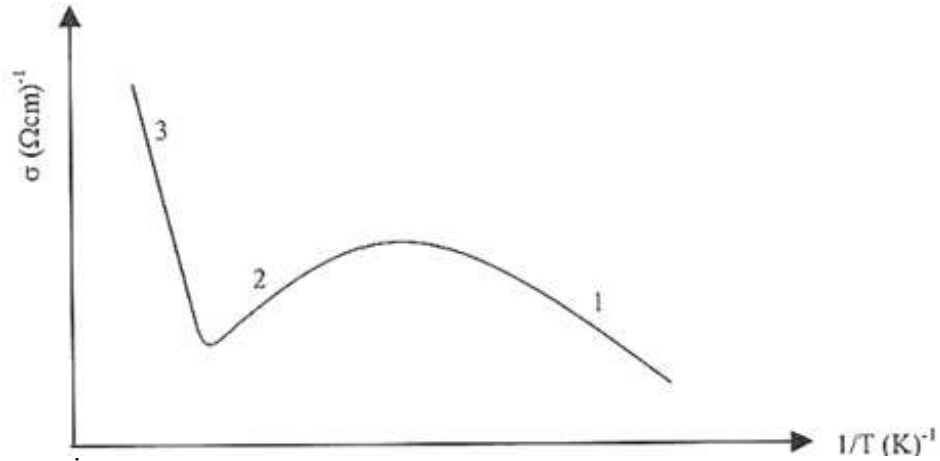
$$\ln(\sigma) \approx -\frac{E_g}{2k_B T} \quad (1.60)$$

elde edilir. Buna göre enerji bant aralığı $\ln(\sigma)$ - $1/T$ grafiği çizilerek elektriksel iletkenlik ölçümlerinden belirlenebilir. Pratikte böyle bir grafik yaklaşık bir değer verir çünkü $\ln(\sigma)$ taşıyıcıların etkin kütlesine bağlıdır.

$A(T)$ terimi dikkate alınarak (1.58) bağıntısı yeniden yazılırsa elektriksel iletkenlik,

$$\sigma = \frac{1}{4} e \left(\frac{2k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (\mu_e + \mu_b) (m_b^* m_e^*)^{3/4} e^{-E_g/(2k_B T)} \quad (1.61)$$

olarak elde edilir. Bu bağıntı saf bölgedeki elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığını belirlemek için kullanılır. Yarıiletken saf bölgede değilse elektriksel iletkenlik (1.53) eşitliği ile belirlenir. İletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 1.18'de gösterilmiştir.



Şekil 1.18. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi (Göde, 2007)

Şekil 1.18'e göre 1 bölgesinde sıcaklık çok düşük olduğundan elektronlar verici (donör) enerji seviyelerinden iletim bandına veya valans bandından alıcı (akseptör) enerji seviyelerine geçerler. Valans bandından iletim bandına elektronların geçişi azdır. İletkenlikteki bu artış katkı atomlarından kaynaklanmaktadır ve bu bölge katkılı (saf olmayan) bölge olarak adlandırılır. 2 bölgesinde sıcaklık arttıkça verici enerji seviyelerindeki elektronlar tükenebilir ve alıcı enerji seviyeleri doyuma ulaşabilir. Sıcaklık arttığı için fononların sayısı artacak ve dolayısıyla mobilite düşecektir. Mobilitenin düşmesi ile birlikte iletkenlik bir miktar azalacaktır. 3 bölgesinde daha yüksek sıcaklıklarda yeterli ısı enerjisi nedeni ile çok sayıda elektron valans bandından iletim bandına geçer. Katkı atomlarının taşıyıcı yoğunluğunda bir artış olamayacağından iletim bu bölgede yarıiletkenin yapısal özelliği olan saf iletkenlik şeklinde olur ve bu bölge katkısız (saf) bölge olarak adlandırılır.

1.6. Yarıiletkenlerde Işığın Soğurulması

Yarıiletkenlerin bant aralığını belirlemek için en basit yöntem soğurma spektrumunu ölçmektir. Soğurma, yarıiletkeneye gelen elektromanyetik dalga ile maddedeki elektrik yüklerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olayıdır. Soğurma sürecinde, bilinen enerjiye sahip bir foton bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Böylece, soğurma spektrumunda enerji seviyeleri arasında tüm mümkün olan geçişler, yarıiletkenin enerji bant aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verebilir.

1.6.1. Temel Soğurma Olayı

Temel soğurma bir yarıiletkende, valans bandındaki bir elektronun materyale gelen ışıktan bir foton soğurarak iletim bandına geçmesi olarak adlandırılabilir. Bunun için yarıiletken üzerine düşen fotonun enerjisinin en az enerji bant aralığına eşit veya enerji bant aralığından büyük olması gerekir. Bu durumda gelen fotonun frekansı ν ,

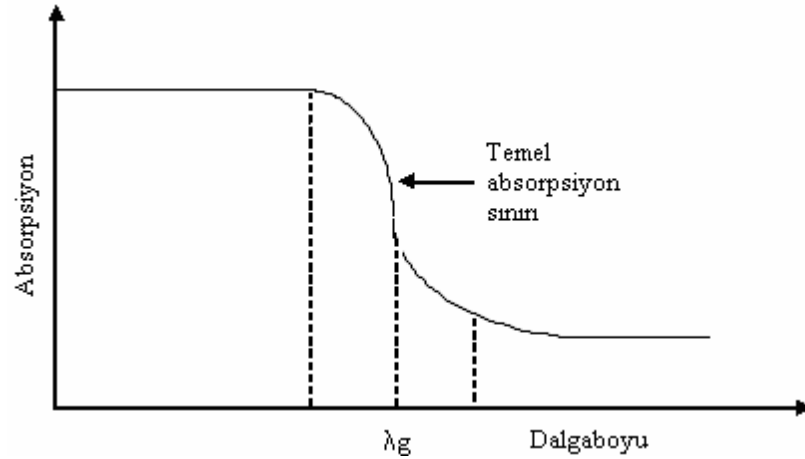
$$\nu \geq E_g / h \quad (1.62)$$

şeklinde yazılabilir ve gelen fotonun dalga boyu λ_g ,

$$\lambda_g \leq hc / E_g \quad (1.63)$$

olur. Şekil 1.19'da görülen bir yarıiletkenin temel soğurma spektrumunda λ_g dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren soğurmada sürekli bir artış gözlenir ve λ_g den sonra bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, λ_g dalga boyundan büyük dalga boylarında

ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel soğurma (absorpsiyon) sınırı olarak adlandırılır.

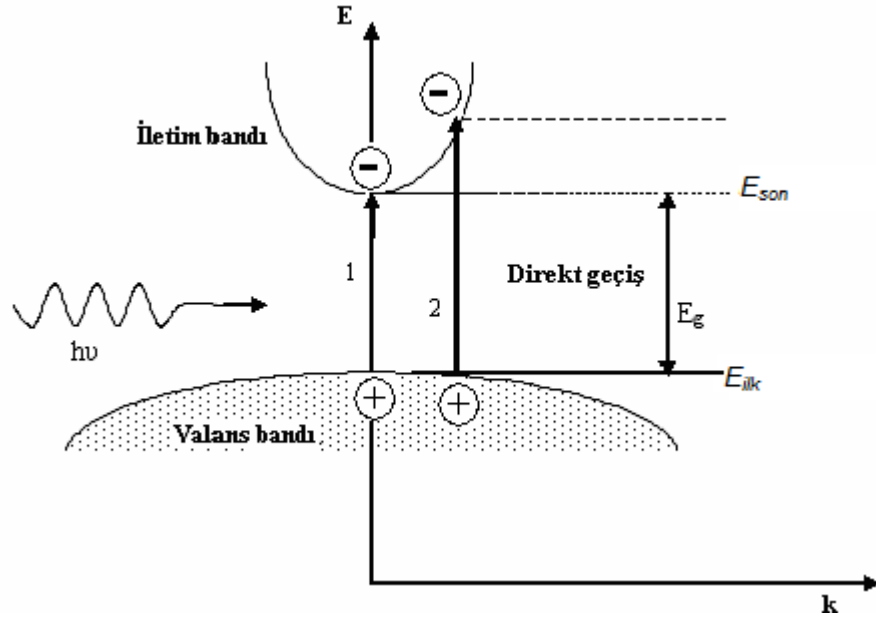


Şekil 1.19. Yarıiletkenin temel soğurma spektrumu

Bir yarıiletkenin temel soğurma sınırında doğrudan ve dolaylı bant geçişleri olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

1.6.1.1. Doğrudan Bant Geçişleri

Bir yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı $\vec{k}$ değerine sahip olabilir ($\Delta\vec{k} = 0$). Bu tür bantlara doğrudan bant denir. Böyle bir materyalde valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi doğrudan bant geçişi olarak adlandırılır (Şekil 1.20). Doğrudan bant geçişlerinde enerji bant aralığının altında soğurma beklenmez (Natsume ve Sakata, 2000).



Şekil 1.20. Doğrudan bant geçişinin temsili olarak gösterimi; gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin enerji bant aralığına eşit ise 1 geçişi olarak, enerji bant aralığından büyük ise 2 geçişi olarak görülür (Göde, 2007)

E_{ilk} ilk durum ve E_{son} son enerji seviyesi ise $h\nu$ enerjili fotonun soğurulması ile;

$$E_{son} = h\nu - E_{ilk} \quad (1.64)$$

olarak ifade edilir (Nag, 1980). Elektronun bu geçişinde enerji ile birlikte momentum veya dalga vektörü de korunur. Elektronlar ve boşlukların bantlardaki enerjileri sırasıyla,

$$E_{son} - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} = \frac{p^2}{2m_e^*} \quad (1.65a)$$

$$E_{ilk} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b^*} = \frac{p^2}{2m_b^*} \quad (1.65b)$$

şeklindedir. (1.65a) ve (1.65b) eşitliklerinin taraf tarafa toplanması ile doğrudan soğurma,

$$h\nu - E_g = \frac{p^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) \quad (1.66)$$

eşitliği ile verilen kristal momentumunun özel bir değerinde olmaktadır. Bir fotonun soğurulması hem fotonun enerjisine hem de elektronların bantlardaki yoğunluğuna bağlıdır. Doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkende soğurma katsayısı gelen fotonun enerjisine,

$$n_0 \alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^n \quad (1.67)$$

eşitliği ile bağlıdır. Burada n_0 kırılma indisidir. n ise izinli doğrudan bant geçişleri için 1/2, yasaklı doğrudan bant geçişleri için 3/2 değerini alan sabittir (Subramanyam ve ark, 1999). A^* izinli doğrudan bant geçişleri için aşağıda verilen (1.68a) ve yasaklı doğrudan bant geçişleri (1.68b) bağıntısı ile tanımlanan sabittir (Güneri, 2009).

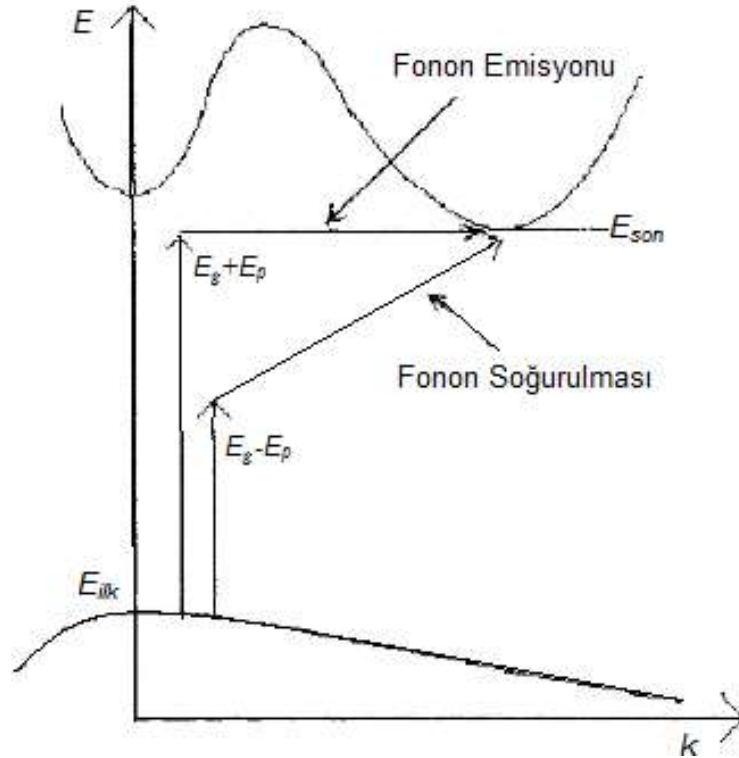
$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_b^* m_e^*}{m_b^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{n_0 c h^2 m_e^*} \quad (1.68a)$$

$$A^* \approx \frac{4}{3} \frac{q^2 \left(2 \frac{m_b^* m_e^*}{m_b^* + m_e^*} \right)^{5/2}}{n_0 c h^2 m_e^* m_b^*} (h\nu)^{-1} \quad (1.68b)$$

1.6.1.2. Dolaylı Bant Geçişleri

Bir yarıiletkende iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı $\vec{k}$ değerine karşılık gelmiyorsa ($\Delta\vec{k} \neq 0$), bu tür

bantlar dolaylı bantlar ve bu bantlar arasındaki geçişler dolaylı bant geçişleri olarak adlandırılmaktadır. Dolaylı bant geçişlerinde enerji korunur fakat momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya soğurulması gereklidir (Şekil 1.21).



Şekil 1.21. Dolaylı bant geçişlerinde momentumun korunumu için bir fononun emisyonu ve soğurulmasının temsili olarak gösterimi

Şekil 1.21'de gösterilen fonon emisyonu ve soğurulması ile gerçekleşen geçişler için E_p fononun enerjisi olmak üzere enerjinin korunumu sırası ile;

$$h\nu = E_{son} - E_{ilk} + E_p = E_g + E_p \quad (h\nu > E_g + E_p) \quad (1.69a)$$

$$h\nu = E_{son} - E_{ilk} - E_p = E_g - E_p \quad (h\nu > E_g - E_p) \quad (1.69b)$$

ile verilir. Dolaylı bant geçişlerinde valans bandının tüm doldurulmuş durumları iletkenlik bandının tüm boş durumları ile bağlantılı olabilir. E_{ilk} enerjisindeki ilk durum yoğunluğu ve E_{son} enerjisindeki son durum yoğunluğu sırası ile,

$$N(E_i) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_b^*)^{3/2} (E_i)^{1/2} \quad (1.70)$$

$$N(E_s) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_e^*)^{3/2} (h\nu - E_g \mp E_p + E_i)^{1/2} \quad (1.71)$$

bağıntıları ile verilir. Soğurma katsayısı (1.70) bağıntısı ile tanımlanan ilk durumların yoğunluğunun çarpımıyla orantılıdır ve (1.71) bağıntısı ile tanımlanan son durum yoğunluğu $h\nu \mp E_g$ tarafından ayrılan durumların tüm olası kombinasyonları ile birleşmiştir. Soğurma katsayısı α fononlarla etkileşme olasılığı ile de orantılıdır. Fononların sayısı Bose-Einstein istatistiği ile verilir buna göre fononların sayısı,

$$N_p = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.72)$$

eşitliği ile tanımlıdır. Bu durumda soğurma katsayısı,

$$\alpha(h\nu) = A(N_p) \int (E_i)^{1/2} (h\nu - E_g \mp E_p + E_i)^{1/2} dE_i \quad (1.73)$$

ile verilir. (1.72) eşitliği, (1.73) ifadesinde yerine yazılır ve integre edilirse en genel şekli ile; fonon emisyonu ve fonon soğurulması ile gerçekleşen dolaylı bant geçişleri için soğurma katsayıları sırası ile;

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)} \quad (1.74a)$$

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^n}{\exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) + 1} \quad (1.74b)$$

şeklinde tanımlanır. Hem fonon emisyonu hem de fonon soğurulması olduğu durumlarda soğurma katsayısı (1.74a) ve (1.74b) bağıntılarının toplamı olarak tanımlanır. Burada n izinli dolaylı bant geçişleri için 2, yasaklı dolaylı bant geçişleri için 3 değerini alan sabittir.

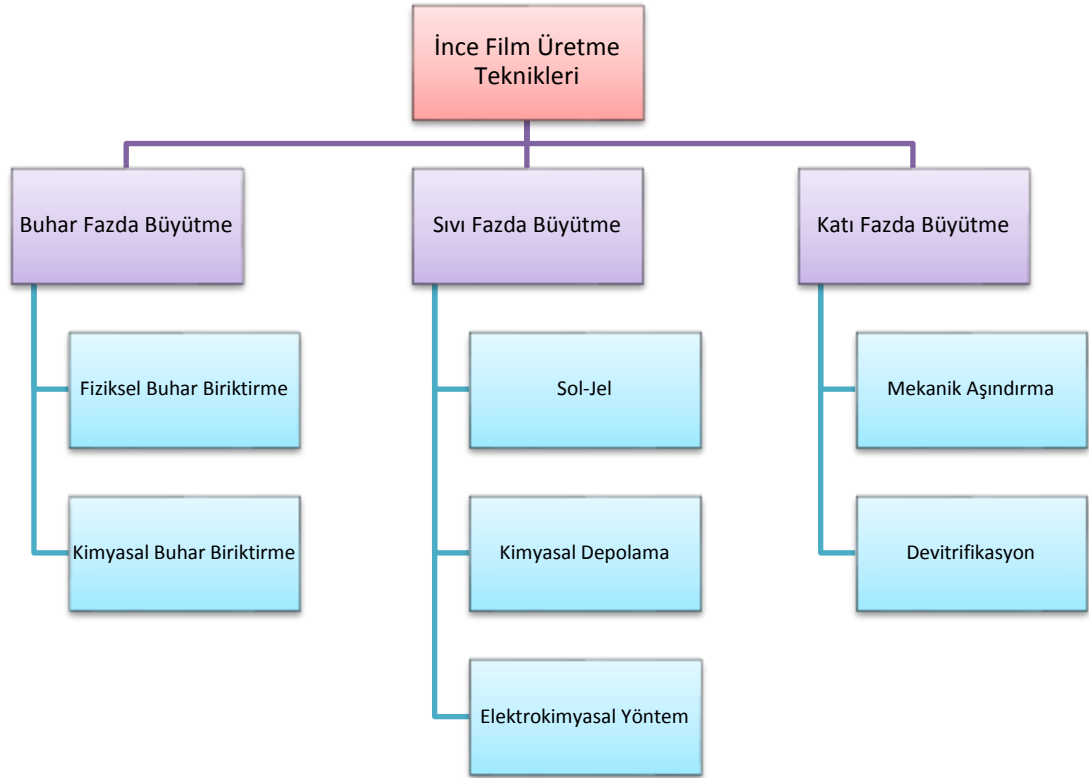
1.7. Yarıiletken İnce Filmler

Alt taban olarak katı bir malzeme üzerine malzemenin temel özelliklerinin ölçülmesinde hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film şeklinde katı bir malzeme oluşturulur. İnce filmler kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, filmi destekleyerek filmin oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları genel olarak 1 µm nin altında olan malzemelerdir (Bilgin, 2003). İnce film formatındaki nanokristal materyaller, bu materyallerle yapılan malzeme ve araçların optik, mekanik ve elektriksel gibi temel karakteristik özelliklerinin müthiş oranlarda arttırılmasına imkan vermektedir. Bu tip malzemelerde, materyali oluşturan parçacık sayısının artmasından dolayı katı yapıdan moleküler yapıya doğru aşamalı bir geçiş gözlenmektedir. Ayrıca bir ince filmin nanokristal büyüklüğü, malzemenin bant yapısını etkilediği için, malzemeyi oluşturan parçacıkların yeterince küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına neden olmaktadır (Pejova ve Grozdanov 2006, Sönmezoğlu ve ark. 2012).

1.8. İnce Film Üretme Teknikleri

Bilimsel ve endüstriyel çalışmalar için önemli bir yere sahip olan ince filmler, ilk olarak, cam ve seramikler üzerinde dekorasyon olarak kullanılmıştır. Daha sonra, gümüş tuzları kullanılarak, cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir. 19. yüzyıldan itibaren bilimsel çalışmalardaki artış, daha yeni ve daha modern ince film elde etme yöntemlerini de beraberinde getirmiştir. İlk ince film, 1838'de "elektroliz yöntemi" ile elde edilmiş olup, daha sonra 1852'de Bunsen "kimyasal reaksiyon" yöntemiyle, Faraday "asal gaz içerisinde buharlaştırma" yöntemiyle, Nahrwold ve Kundt "Joule ısıtması" yöntemiyle yine ince film elde etmiştir (Sönmezoğlu ve ark., 2012). Ancak, ince filmler üzerinde yapılan bu çalışmalar, vakum cihazlarının gelişmesine kadar laboratuvar çalışmaları olarak kalmıştır. Vakum cihazları geliştirildikten sonra modern yöntemlerle elde edilen ince filmlerin kristal yapıları, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmaya başlanmıştır.

Temel olarak ince film üretim teknikleri, malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesine imkan sağlayan depolama teknikleri, depolanacak olan malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre, Şekil 1.22'de gösterildiği gibi çeşitli alt gruplara ayrılmaktadır.



Şekil 1.22. İnce film üretim tekniklerinin sınıflandırılması (Sönmezoğlu ve ark., 2012)

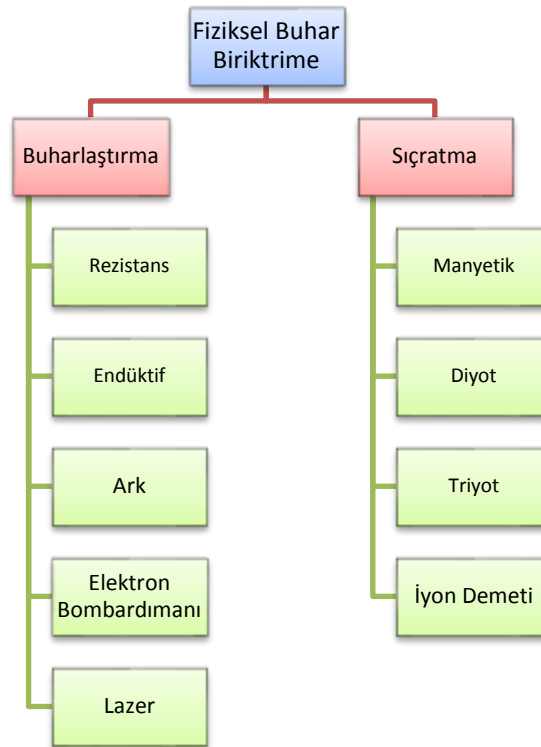
1.8.1. Buhar Fazda Büyütme

Kaplamaya veya taban malzemeye herhangi bir sınırlama getirmeksizin buhar fazında yapılan kaplama teknikleri; kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition - CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition - PVD) olmak üzere ikiye ayrılır.

1.8.1.1. Fiziksel Buhar Biriktirme

Farklı kaplama işlemleri ile uygulanan bu tekniğin mekanizması; i) Vakumlu ortamda, bir ısıtıcı ile buharlaştırılan kaplayıcı malzeme, kaplanacak olan malzeme üzerinde ince bir film katmanı halinde biriktirilmesi. ii) Katı haldeki ham madde yüksek enerji ile iyonlaştırılmış ve reaktif gazlarla oluşturulmuş plazma haline getirilerek, kontrollü olarak, kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması, işlemi

olarak özetlenebilir. Vakum ortamında katı veya sıvı halde bulunan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomlarının yüzeyden koparılması ve kaplanacak olan altlık malzemesi yüzeyine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanan FBB kaplama yöntemi “Buharlaştırma” ve “Sıçratma” olmak üzere iki grupta incelenmektedir (Sönmezoğlu ve ark., 2012). Şekil 1.23'de fiziksel buhar biriktirme teknikleri gösterilmiştir.



Şekil 1.23. Fiziksel buhar biriktirme teknikleri (Sönmezoğlu ve ark., 2012)

1.8.1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme

Termal banyo takviyeli kabarcık haznesi içerisinde bulunan kaynağın sıcaklığını çok hassas bir şekilde ayarlayarak kaynağın kısmi basıncının rahatlıkla değiştirilmesine imkan tanır. Hidrojen (H_2), azot (N_2), argon (Ar) ve helyum (He) MOCVD (metal-organik kimyasal buharlaştırma) büyütme süreçlerinde yaygın olarak tercih edilen inert (ilgili kaynakla tepkime vermeyen) taşıyıcı gazlardır (Xiu-Tian ve Yongdong 2010, Sönmezoğlu ve ark. 2012). Kimyasal buhar biriktirme

reaksiyonları çok geniş bir basınç yelpazesinde gerçekleşebilir. Düşük basınç, sınır katmanlarında yayılımı (difüzyonu) ve eşbiçimliliği yükseltir ve çoğunlukla biriktirme verimliliğinde artış sağlar.

1.8.2. Sıvı Fazda Büyütme

Sıvı fazda büyütme teknikleri sol-jel, kimyasal banyo ve elektrokimyasal yöntem olmak üzere 3 gruba ayrılır.

1.8.2.1. Sol-Jel Yöntemi

Genel olarak sol-jel sürecinde sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Bunlar; oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, monolitik kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. İşte bu molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye jel denir. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırır. Bu yöntemin dezavantajlarının bazıları; malzemenin maliyeti fazladır ve kaplama sırasında malzeme kaybı fazla olur. Ayrıca kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir ve filmlerde karbon çözeltisi kalma olasılığı yüksektir (Hasançebi, 2006). Sol-jel işleminde, jelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine yaygın olarak kullanılan daldırma ile kaplama (dip coating), döndürme ile kaplama (spin coating) ve püskürtme ile kaplama (spray pyrolysis) teknikleriyle kaplanabilir.

1.8.2.2. Kimyasal Depolama Yöntemi (KDY)

Kimyasal depolama yöntemi çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. Temizlenmiş cam alt tabanlar, hazırlanmış çözelti içerisinde belirli bir zaman daldırılarak camın yüzeyinde ince filmler oluşturulur. İnce filmi hazırlamak için kullanılan teknikler arasında Kimyasal

depolama metodu (KDY) maliyeti oldukça ucuz ve basit olan bir yöntemdir. Bu sistemde film kalitesine ve filmin kalınlığına etki eden parametreleri sırasıyla, çözeltinin pH değeri, sıcaklığı ve reaksiyon zamanı, çözücü konsantrasyonu, kullanılan katalizörlerin yapısı ve konsantrasyonu, tavlama sıcaklığı ve süresi, kurutma ve kurutma atmosferi gibi sıralayabiliriz.

Tez çalışması kapsamında, elde edilen ince filmleri üretmede kullanılan kimyasal depolama yöntemi (KDY) materyal ve metod bölümünde ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

1.8.2.3. Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal (elektroliz) biriktirme tekniği ile çözeltilerden ince filmlerin kaplanması, maddenin ya metalik ya da metalik olmayan tabanlar üzerinde toplanmasıyla gerçekleştirilir. Bu yöntemde denetlenen değişkenin potansiyel ya da akım olmasına göre elektroliz yöntemleri potansiyel kontrollü ve akım kontrollü elektrolizler olmak üzere ikiye ayrılır. Akım kontrollü elektrolizlerde, elektroliz süresince azalan madde derişimine rağmen akımın sabit tutulması uygulanan potansiyelin artırılması ile mümkün olur. Bu potansiyel artışının sebep olacağı sakıncaları gidermek amacıyla genellikle tüketilen madde sürekli olarak ilave edilerek derişim sabit tutulur. Potansiyel kontrollü elektrolizle toplanma tekniği ardı ardına elektron değişimi gerektiren durumlarda üstünlük sağlar (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

1.8.3. Katı Fazda Büyütme

Katı fazda büyütme işlemi temel olarak mekanik aşındırma ve devitrifikasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

1.8.3.1. Mekanik Aşındırma

Mekanik aşındırma, birçok plastik deformasyonun sonucu olarak iri tanelerin yapısal dekompozisyonu ile nanoyapılı malzemeleri üretmede 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 tane boyutlarının minimum bir değere (ergime sıcaklığı ile ters orantılı) doğru azaldığı görülmüştür (Schweitzer 2000, Sönmezoğlu ve ark. 2012). Tane boyutları tam olarak nano boyutta olmamasına rağmen (genellikle 3-5 μm), bu yöntemle yapılmış ürünler ile ilgili birçok araştırma çalışmaları bulunmaktadır. Ancak bilimsel olarak bu mekanik öğütme işleminin safsızlık oluşumuna sebep olacağı, boyut dağılımının ve yüzey özelliklerinin kontrol edilemeyeceği konularında endişeler bulunmaktadır. Burada genellikle beklenen, mikron altı tane boyutta çalışarak, hacimsel yüksek saflıktaki malzemeler üretme olasılıklarını artırmaktır (Suryanarayana ve Koch 1999, Sönmezoğlu ve ark. 2012).

1.8.3.2. Devitrifikasyon

Devitrifikasyon, hızlı katılaştırma metodu olarak da bilinir. Bu amorf alaşımların kontrollü kristalizasyonu (çekirdeklenme oranını artırarak ve büyüme oranını azaltarak) nanoyapılı malzemelerin sentezlenmesinde kullanılır. Bu basit metot nanokristalli malzemelerin manyetik özellikleri üzerinde yapılan çalışmalarda ortak metottur (Suryanarayana ve Koch 1999, Sönmezoğlu ve ark. 2012).

1.9. Tezin Amacı

Bu noktaya kadar açıklanan teorik bilgiler ışığında, bu tez çalışmasının amaçları aşağıda verilen maddeler ile özetlenmeye çalışılmıştır.

- a. Kimyasal depolama yöntemi kullanılarak ZnS ve $\text{Zn}_{1-x}\text{SMn}_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince film malzemelerin 80 °C'de 4, 6, 8 saatte üretilmesi,
- b. Üretilmesi planlanan ince film malzemelerin spektrofotometreden alınacak optik geçirgenlik ve optik soğurma grafikleri yardımıyla optiksel özelliklerinin karakterize edilmesi,
- c. Üretilmesi planlanan ince film malzemelerin yapısal ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi ile fiziksel yönlerinin anlaşılması,
- d. Yapılacak olan analizler ile Mn konsantrasyonun ve filmleri depolama süresinin optiksel, yapısal ve elektriksel özelliklere etkisinin araştırılması planlanmaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. ZnS İnce Film Çalışmaları

ZnS (çinko sülfür) ince filmler alkali banyoda elektrodopolama tekniği kullanılarak üretilmiştir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları 0.5-1 μm aralığında bulunmuş olup depolama alanları 1-1.5 cm^2 aralığında verilmiştir. ZnS filmlerin kristal yapı tayini XRD analizleri ile yapılmış olup polikristal oldukları ve yapılan analizler sonucunda elde edilen ZnS ince filmlerin optoelektronik aygıtlar için oldukça uygun olduğu iddia edilmiştir (Lokhande ve ark., 1989).

ZnCl_2 (çinko klorür), tiyoüre ve metanol çözeltileri ile hazırlanan depolama çözeltisi kullanılarak ZnS ince filmler termal ayrışma tekniği ile elde edilmiştir. Cam alt tabanlar üzerine elde edilen ZnS ince filmler önce hava ortamında 400 °C'de ısıtılmış olup sonra vakumlu ortamda 550 °C'de tavlansmıştır. Filmlerin 450 °C'de kristalleşme gösterdiği belirtilmiş olup yapılan XRD analizleri ile kübik ve hekzagonal fazın karışımı olan bir kristal yapıya sahip oldukları ifade edilmiştir. Optik soğurma ölçümlerinden filmlerin bant aralığı (E_g) 3.4-3.45 eV aralığında bulunmuştur (Maruyama ve Kawaguchi, 1990).

$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (dietil çinko), $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ (tiyofen) kimyasal kaynakları kullanılarak düşük basınçlı MOCVD yöntemi ile cam ve silikon alt tabanlar üzerinde ZnS ince filmler elde edilmiştir. Filmlerin büyüme süreci reaksiyon basıncı, tepkime oranı ve sıcaklığa bağlı olarak karakterize edilmiştir. Mikro yapı analizleri ile 150 °C'nin altındaki büyütmelemlerde filmlerin hekzagonal polikristal yapıya 250 °C'nin üstündeki büyütmelemlerde ise filmlerin kübik kristal yapıya sahip oldukları sonucuna varılmıştır. Elektriksel özellikler ayrıntılı şekilde incelenmiş olup 250 °C'de elde edilen ZnS filmlerin öz dirençleri (ρ) 10^4 - 3×10^5 $\Omega \cdot \text{cm}$ aralığında bulunmuştur (Lee ve Pueng, 1993).

ALE tekniği ile çinko asetat ve çinko klorür kimyasal çözeltileri kullanılarak ZnS ince filmler elde edilmiştir. Hazırlanan filmlerin karakterizasyonu, ETA ve XRD analizleri ile yapılmış olup analiz sonuçları sıcaklıkla ilişkilendirilmiştir. ETA analizleri ile filmlerin aktivasyon enerjileri hesaplanmış olup sıcaklıkla

ilişkilendirilmiştir. XRD analizleri ile en şiddetli kırınım piki $2\theta = 28.5^\circ$ de gözlemlenmiştir. Bu kırınım pikinin ZnS'nin hem kübik yapısına ait (111) yansımasına hem de hekzagonal yapısına ait (002) yansımasına karşılık geldiği ifade edilmiştir (Balek ve ark., 1994).

KBB tekniği ile elde edilen ZnS ince filmler çinko sülfat+ tiyoüre+ hidrazin+ amonyak ($\text{ZnSO}_4 + \text{SC}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_3$) karışımından elde edilen depolama çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Filmlerin büyütülmesinde kullanılan çözeltilerin kimyasal sürece etkileri incelenmiş olup KBB tekniği ile elde edilen ZnS filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. EDS, SEM ve XRD analizleri ile filmlerin stokiometrik, homojen ve kübik kristal yapısına sahip olduğu ifade edilmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucunda filmlerin yüksek özdirence sahip oldukları belirtilmiş olup elektriksel iletkenlik $\sigma = 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ olarak verilmiştir (Dona ve Herrero, 1994).

KDY yöntemi ile elde edilen ZnS ince filmler 80°C 'de 4 saatte üretilmiştir. Depolama çözeltileri 0.2 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (çinko asetat), 0.6 M $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ve kompleks yapıcı çözeltiler (farklı konsantrasyonlardaki TSS, amonyum veya hidrazin hidrat) ile hazırlanmış olup kompleks yapıcıların filmler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. XRD analizi ile yapılan kristal yapı incelemelerinde amonyum ve hidrazin hidrat kullanılarak elde edilen filmlerin amorf yapıda olduğu TSS kullanılarak elde edilen filmlerin ise ZnS'nin hekzagonal kristal yapısına sahip olduğu belirtilmiş olup TSS konsantrasyonunun arttırılması ile filmlerdeki kristalleşmenin arttığı vurgulanmıştır. $0.2 \times \frac{2}{3}$ M TSS kullanılarak elde edilen filmin SEM analizi ile yapılan incelemede tanecik büyüklüğü 100 nm olarak verilmiş ve çok kompakt bir yüzeye sahip olmasının da ilginç olduğu belirtilmiştir. Filmin optiksel özellikleri UV-vis spektrofotometresi ile 200-1500 nm dalga boyları aralığında elde edilen geçirgenlik spektrumu verileri ile analiz edilmiştir. Görünür bölgedeki optiksel geçirgenliğin (%T) %70'in üzerinde olduğu vurgulanmış olup film kalınlığı ~220 nm olarak verilmiştir. Soğurma katsayısı (α) hesabından yola çıkılarak bant aralığı (E_g) 3.53 eV olarak bulunmuştur (Cheng ve ark., 2003).

KDY yöntemi ile cam, kuartz ve ITO kaplı cam alt tabanlar üzerine ZnS nanokristal ince filmler üretilmiştir. KDY için koordinasyon kimyasının yeni bir yol olduğu belirtilmiş olup filmleri elde etmek için bu metodun kullanıldığı iddia edilmiştir. Bu yöntemle üretilen ZnS ince filmlerin 200-500 °C aralığındaki sıcaklıklarda 1 saat tavlандığı ifade edilmiştir. Kristal yapı tayini, filmlerin tavlama öncesi depo edildiği banyo içinde kalan ZnS'nin kalıntı tozu ile cam alt tabanlar üzerine depolanıp farklı sıcaklıklarda tavlama ZnS ince filmler için XRD analizi ile yapılmıştır. ZnS'nin kalıntı tozu ile 200 °C'de tavlama ZnS filmi için herhangi bir kırınım piki gözlenmemesi zayıf kristalleşme ile ilişkilendirilmiştir. Tavlama sıcaklığının arttırılması ile kristalleşmenin arttığı vurgusu yapılmış olup buna bağlı olarak kırınım pikleri oluştuğuna dikkat çekilmiştir. Bu kırınım pikleri $2\theta = 28.5^\circ$, 47.5° ve 56.5° olarak verilmiş olup ZnS'nin hem kübik yapısına hem de hegzagonal kristal yapısına ait yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirtilmiştir. HRTEM ile edilen görüntülerden hareketle Fourier analizi yapılmıştır. Bunun sonucunda düzlemler arası uzaklık $3.1 \text{ \AA}$ olarak verilmiş olup bu değerin ZnS'nin kübik kristal yapısına ait (111) yansıma düzlemini işaret ettiği ve buna bağlı olarak filmlerin kübik kristal yapıya sahip olduğu iddia edilmiştir. ITO kaplı cam alt taban üzerine elde edilen ZnS ince filmlerin yüzey analizi SEM ile yapılmıştır. Bu analiz ile filmlerin yüzeyinde boşluklar ve $\sim 10 \text{ nm}$ çapındaki tanecikli yapıların oluştuğu ifade edilmiştir. Kuartz alt tabanlar üzerine depo edilen ZnS filmlerin optiksel özellikleri UV-vis spektrofotometresi ile 200-800 nm dalga boyları aralığında elde edilen geçirgenlik ve yansıma spektrumları ile belirlenmiştir. Görünür bölgede hem farklı sıcaklıklarda tavlama ZnS filmler için hem de ZnS'nin kalıntı tozu için %75'in üzerinde bir optiksel geçirgenlik (%T) elde edildiği ve optik bant aralığının (E_g) 2.99-3.8 eV aralığında değiştiği belirtilmiştir. Ayrıca tavlama sıcaklığının arttırılması ile optik bant aralığı değerinin azaldığı vurgulanmıştır. Yapılan bütün analiz sonuçlarına göre; ZnS filmlerin yapısal, kimyasal ve optiksel özellikleri, filmlerin elde edildiği alt taban ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak araştırılmıştır (Sartale ve ark., 2005).

Geçirgen ve polikristal çinko sülfür (ZnS) ince filmler cam alt tabanlar üzerine KDY kullanılarak farklı sıcaklıklarda (60, 70 ve 80 °C) ve farklı depolama

sürelerinde (3, 3.5, 4, 4.5 saat) üretilmiştir. Üretilen filmler için çinko asetat, tiyoüre, trietanolamin (TEA), tri-sodyum sitrat (TSS) ve 10.55 pH değerindeki tampon çözelti kullanılmıştır. ZnS filmlerin karakteristik özellikleri XRD, EDX ve UV-vis spektrofotometre analizleri ile incelenmiştir. 80 °C'de 3-4.5 saatte üretilen filmlerin XRD analizlerine göre kırınım piki $2\theta = 29.3^\circ$ ($d = 0.304$ nm) olarak belirlenmiş olup bu kırınım pikinin ZnS'nin hekzagonal kristal yapısına ait (008) yansıma düzlemine karşılık geldiği belirtilmiştir. (008) yansıma düzlemine göre örgü parametreleri $a = 0.386$ nm ve $c = 2.43$ nm olarak bulunmuştur. 60 ve 70 °C'de elde edilen filmler için yapılan XRD analizlerinde herhangi bir kırınım pikinin gözlemlenmediği ve bu filmlerin amorf yapıda olduğu ifade edilmiştir. Filmler 80 °C'de 4.5 saatte depo edildiğinde amorf yapıdan polikristal yapıya dönüştüğü açıkça belirtilmiştir. 80 °C'de farklı depolama sürelerinde elde edilen filmlerin XRD verilerinden hareketle tanecik büyüklüğü hesaplanmış olup depolama süresinin arttırılmasıyla tanecik büyüklüğünün 40 nm'den 82 nm'ye çıktığı vurgulanmıştır. 80 °C'de üretilen ZnS ince filmlerin optiksel özellikleri UV-vis spektrofotometresi ile 290-800 nm dalga boyları aralığında elde edilen geçirgenlik ölçümleri ile belirlenmiştir. Geçirgenlik spektrumu verilerinden görünür bölgede filmlerin %66-87 aralığında optiksel geçirgenlik gösterdiği ifade edilmiştir. Soğurma katsayısının (α) hesaplanmasına bağlı olarak optik bant aralığı (E_g) 3.79-3.93 eV aralığında bulunmuştur. EDX analizlerine göre filmlerdeki S/Zn atomik oranları belirlenmiş olup bu oranın depolama süresinin arttırılmasıyla arttığı belirtilmiştir. 80 °C'de 4.5 saatte depolanan filmin elektriksel özellikleri akım-voltaj ($I - V$) ve akım yoğunluğu-elektrik alan ($J - E$) grafiklerinden hareketle karakterize edilmiştir. Filmin öz direnci $\rho = 2.14 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ve elektron yoğunluğu 10^7 cm^{-3} olarak hesaplanmıştır (Göde ve ark., 2007a).

KDY yöntemi kullanılarak ZnS ince filmler cam alt tabanlar üzerine 80 °C'de farklı depolama sürelerinde (3, 3.5, 4, 4.5 saat) elde edilmiştir. XRD analizi ile filmlerin kristal yapısı incelenmiştir. XRD analizleri ile $2\theta = 29.5^\circ$ de gözlemlenen şiddetli bir kırınım pikinin ZnS'nin hekzagonal kristal yapısına ait (008) yansıma düzlemine karşılık geldiği belirtilmiş olup filmlerin polikristal yapıda olduklarına

dikkat çekilmiştir. Bu kırınım piki için elde edilen XRD verileri ile tanecik büyüklüğü 35 nm olarak hesaplanmıştır. Filmlerin optiksel özellikleri 300-800 nm dalga boyları aralığında elde edilen geçirgenlik ölçümlerinden hareketle incelenmiştir. Geçirgenlik spektrumu verilerinden film kalınlıkları 454-750 nm aralığında bulunmuş olup görünür bölgede %73-94 aralığında yüksek optiksel geçirgenliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Geçirgenlik ve yansıma spektrumları verileri ile hesaplanan soğurma katsayısı (α), kırılma indisi (n), sönüm katsayısı (k), dielektrik sabitleri (ϵ_1 ve ϵ_2) filmlerin kalınlıkları ile ilişkilendirilmiştir. 3, 3.5, 4, 4.5 saatte elde edilen ZnS filmlerin enerji EDX analizlerine göre S/Zn'nin atomik oranları hesaplanmış olup sırasıyla 0.51, 0.56, 0.57 ve 0.58 olarak bulunmuştur. XRD, EDX ve optiksel özelliklerin analiz sonuçları filmlerin kalınlıkları ile ilişkilendirilmiştir. ZnS ince filmlerin elektriksel özellikleri filmlerin tavlama öncesi ve 400 °C'de 1 saat tavlandıktan sonra elde edilen $I-V$ (akım-voltaj) karakteristik eğrileri ile incelenmiştir. Filmlerin tavlama ile elektriksel iletkenliğin $1.62 \times 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ den $1.32 \times 10^{-10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ e düşmesinin sebepleri ve filmler üzerindeki etkisi açıklanmıştır. Bu analizler ile birlikte sıcaklığa bağlı akım ölçümlerinden hareketle filmlerin aktivasyon enerjisi (E_a) düşük sıcaklık bölgelerinde 0.03 eV yüksek sıcaklık bölgelerinde ise 0.66 eV olarak bulunmuştur (Göde ve ark., 2007b).

ZnS ince filmler KDY yöntemi ile $\text{NH}_3/\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{ZnSO}_4$ çözeltilerinin karışımı ile elde edilen depolama çözeltisi kullanılarak 80 °C ve 90 °C'de ve farklı depolama sürelerinde (10-90 dk) cam alt tabanlar üzerine üretilmiştir. 80 °C ve 90 °C'de üretilen ZnS filmler için film kalınlıklarının depolama süresine karşılık elde edilen grafik incelenmiş olup filmlerin oluşma süreci boş film, yarı lineer ve doygunluk fazları olmak üzere 3 farklı faz için araştırılmıştır. Filmlerin bu fazlarda oluşma süreci SEM analizleri ile belirlenmiş olup yarı lineer fazda filmlerin kompakt ve tanecikli yapıya sahip oldukları vurgulanmıştır. ZnS filmleri elde etmek için kullanılan NH_3 , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, ZnSO_4 çözeltilerinin konsantrasyonlarına bağlı olarak büyütülen ZnS ince filmler için büyüme oranlarının sıcaklığa göre değişimi incelenmiş olup aktivasyon enerjisi ~ 7.65 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. 200 °C'de tavlama ZnS filminin XRD analizi ile gözlemlenen kırınım piklerine karşılık gelen

ZnS'nin kübik kristal yapısına ait (111), (220), (311) yansıma düzlemleri, ZnO'nun hekzagonal kristal yapısına ait (100), (101), (202) yansıma düzlemleri ve ZnSO₄'e ait (031) yansıma düzlemi olarak verilmiştir. XRD incelemeleri sonucunda ZnS'nin kırınım piklerinin çok zayıf olduğu ve filmlerin amorf yapıda olduğu vurgulanmıştır. XRF analizleri ile film bileşenleri belirlenmiş olup Zn:S:O=28.1:25.4:46.5 olarak verilmiştir. KDY yöntemi ile elde edilen ZnS filminin geçirgenlik spektrumundan hareketle görünür bölgede %90'dan büyük bir optiksel geçirgenliğe (%T) sahip olduğu ifade edilmiş olup optik bant aralığı (E_g) ~3.51 eV olarak bulunmuştur. Optiksel özelliklerin incelenmesi sonucunda ZnS ince filmlerin CIGS (bakır, indiyum, galyum, (di)selenür) güneş hücrelerinde kullanılabileceği iddia edilmiştir (Liu ve ark., 2008).

KDY yöntemi kullanılarak elde edilen ZnS ince filmler SnO₂ (kalay oksit) kaplanmış camlar üzerine üretilmiştir. ZnS ince filmler için pH değerleri 10-11.5 aralığında değişen depolama çözeltileri hazırlanmış olup 90 °C'de ve 3 saatte depolanmıştır. Farklı pH değerlerinde elde edilen ZnS filmler için yapılan XRD analizleri sonucunda SnO₂ kaplı cam alt tabana ait kırınım piklerine karşılık gelen yansıma düzlemleri ile birlikte kübik β -ZnS fazına ait (111) yansıma düzlemi ve kristal yapısı bilinmeyen β -Zn(OH)₂ fazına ait (220) yansıma düzlemi belirlenmiş olup kırınım piki şiddetinin pH değerine bağlı olarak değiştiği ifade edilmiştir. AFM analizleri ile filmlerin küresel kristallerden oluşan homojen bir yüzeye sahip olduğu belirtilmiştir. ZnS ince filmler vakumlu ortamda 500 °C'de tavlanmıştır. Hem tavlanmadan önce hem de tavlandıktan sonra filmlerin iş fonksiyonları ($\Delta\Phi$) hesaplanmış olup Auger spektrumu analizleri ile filmlerdeki Zn/S, O/S, ve C/S atomik oranları bulunmuştur. Filmlerin optiksel analizleri sonucunda %70 civarında optiksel geçirgenlik gösterdiği ifade edilmiştir. Bütün analiz sonuçları pH değerleri ile ilişkilendirilmiştir (Ben Nasr ve ark., 2008).

ZnS ince filmler KDY yöntemi ile 80 °C'de 70 dk boyunca cam alt tabanlar üzerine depolanmıştır. Depolama işlemi pH değerleri 8.2, 8.5 ve 8.6 olan üç farklı depolama çözeltisi ile yapılmış olup film kalınlıkları sırasıyla 5700, 2230 ve 9700 Å olarak bulunmuştur. Elde edilen filmlerin XRD analizleri sonucu ZnS'nin hekzagonal kristal yapısına ait (010), (107) ve (012) yansıma düzlemleri belirlenmiştir. Örgü

parametreleri 2230 Å kalınlığındaki ZnS ince filmi için $a = 3.82$ Å, $c = 5.91$ Å, 5700 Å kalınlığındaki ZnS ince filmi için $a = 3.80$ Å, $c = 5.93$ Å ve 9700 Å kalınlığındaki ZnS ince filmi için $a = 3.78$ Å, $c = 5.96$ Å olarak bulunmuştur. XRD verilerinden hareketle kristal büyüklükleri 96-147 nm aralığında hesaplanmış olup filmlerin kristal yapısına ait parametreler kapsamlı şekilde incelenmiştir. 9700 Å kalınlığındaki ZnS ince filmi için SEM analizi yapılmış olup film yüzeyinin oldukça tercihli yönelime sahip eğik sütunlardan oluştuğuna dikkat çekilmiştir. pH değeri 8.5 olan depo çözeltisi ile elde edilen 7860 Å kalınlığındaki ZnS filmi için yapılan EDAX analizi sonucunda Zn ve S atomik oranları sırası ile %51.79 ve %48.21 olarak verilmiştir. EDAX analizi verilerinden hareketle filmin kimyasal formülü stokiyometri kurallarına göre $Zn_{1.03}S_{0.97}$ olarak verilmiştir. Bu filmin FTIR analizi ile 400-4000 cm^{-1} bölgesindeki spektrumu incelenmiştir. Bu analiz ile filmlerde oksijen varlığını saptamanın mümkün olduğuna dikkat çekilmiştir. KDY yöntemi ile elde edilen ince filmler için FTIR analizi çalışmalarının başka bir yerde olmadığı iddia edilmiştir (Dhanam ve Kavitha, 2009).

PLD yöntemi ile elde edilen ZnS ince filmler farklı sıcaklıklarda depolanmıştır. XRD analizleri ile filmlerin kübik (ZB) fazdan vürtzit (W) faza yapısal geçişinin olduğu belirtilmiş olup bu geçiş ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen ZnS ince filmlerin bant aralıkları (E_g) 3.25-3.52 eV aralığında bulunmuş olup depolama sıcaklığı ile ilişkilendirilmiştir (Patel ve ark., 2010).

Elektrodepolama yöntemi ile oda sıcaklığında üretilen ZnS ince filmleri elde etmek için çinko klorür, sodyum tiyosülfat, trietanolamin çözeltilerinin karışımı olan depolama çözeltisi ve üç elektrot hücresi kullanılmıştır. Referans elektrotu; doymuş kalomel elektrot (SCE), çalışma elektrotu; ITO kaplı cam alt taban ve karşı elektrot; platin tel olarak verilmiştir. Filmler farklı depolama sürelerinde (15, 30 ve 60 dk) ve farklı uygulama potansiyellerinde (-1.0, -1.1 ve -1.3 V) üretilmiştir. 15 dk'da üretilen filmlerin XRD analizlerinde ZnS'nin kübik yapısına ait ve ITO'ya ait kırınım pikleri saptanmıştır. ZnS'nin kübik yapısını veren yansıma düzlemleri (111) ve (200) olarak belirlenmiş olup örgü parametreleri $a = b = c = 5.4$ Å olarak hesaplanmıştır. Potansiyelin azalmasıyla kırınım piklerinin şiddetindeki azalmaya vurgu yapılmış

olup bu sonucun AFM analizleri ile doğrulandığı ifade edilmiştir. AFM analizleri ile parçacık büyüklükleri 202-601 nm aralığında ve film kalınlıkları 0.75-1.5 µm aralığında bulunmuştur. 30 dk'da üretilen filmlerin XRD analizlerinde ZnS'nin kübik yapısına ait (111), (200) ve (220) yansıma düzlemleri belirlenmiştir. Ayrıca -1.1 V uygulama potansiyelinde 30 dk'da üretilen filmlerin XRD analizinde bu düzlemlere ek olarak kübik yapıya ait (311) yansıma düzleminin de gözlemlendiği belirtilmiştir. 30 dk'da üretilen filmlerin AFM analizleri ile parçacık büyüklüklerinin uygulanan potansiyel değerine bağlı olarak değiştiği ifade edilmiş olup film kalınlıkları 145-422 nm aralığında bulunmuştur. 60 dk'da üretilen filmlerin XRD analizlerinde -1.0 V ve -1.1 V için ZnS'nin kübik yapısına ait (111), (200), (220), (311) yansıma düzlemleri, -1.3 V için ise (111) ve (200) yansıma düzlemleri gözlemlenmiştir. Filmlerin AFM analizleri ile kalınlıkları 191-216 nm aralığında bulunmuştur. XRD ve AFM analizleri sonucunda filmlerin düzenli, homojen yapıda olduğu ve film yüzeyinde çatlaklar oluşmadığı vurgulanmıştır. Bu sonuca bağlı olarak ışığı daha fazla yakalaması için pürüzlü bir yüzeyin fotoelektro-kimyasal hücre uygulamalarında daha uygun olabileceğine dikkat çekilmiştir. Ayrıca bütün analizler değerlendirilmiş olup elektropolama yöntemi için -1.3 V uygulama potansiyelinin ZnS ince filmler elde etmek için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır (Kassim ve ark., 2010).

KDY yöntemi ile $\text{ZnSO}_4 + \text{SC}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ çözeltilerinin karışımından elde edilen depolama çözeltisi kullanılarak ZnS ince filmler cam alt tabanlar üzerine depolanmıştır. Filmler 80 °C sıcaklıkta 1-3 saatte elde edilmiştir. Elde edilen filmler 200 °C'de tavllanmış olup SEM analizleri ile filmlerin yüzey morfolojisi incelenmiştir. Yapılan analiz sonucunda depolama süresinin arttırılması ve filmlerin tavllanması ile bazı tanecikli yapıların büyüdüğü, yüzeyin daha düzgün bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. ZnS ince filmlerin optiksel özellikleri 300-800 nm dalga boyları aralığındaki geçirgenlik spektrumu verilerinden hareketle 1 saatte elde edilen filmin optiksel geçirgenliğinin (%T) %85 civarında olduğu ifade edilmiş olup depolama süresinin arttırılması ile geçirgenliğin azaldığı vurgulanmıştır. Film kalınlıkları 50-207 nm aralığında bulunmuş olup depolama süresi ile ilişkilendirilmiştir. Optik soğurma katsayısından (α) hareketle optik bant aralıkları (E_g) 3.72-3.9 eV aralığında bulunmuştur. Hem tavlannamış hem de 200 °C'de

tavlanmış filmler için yapılan XRD analizleri sonucunda herhangi bir kırınım pikinin gözlemlenmediği ve elde edilen ZnS ince filmlerin amorf yapıda olduğu vurgulanmıştır (Zhou ve ark., 2011).

ZnS ince filmler flaş buharlaştırma tekniği kullanılarak oda sıcaklığında ve kalınlıkları 100, 300 ve 500 nm olacak şekilde elde edilmiştir. ZnS ince filmlerin XRD analizleri ile kırınım piki $2\theta = 28.93^\circ$ de gözlemlenmiş olup ZnS'nin kübik kristal yapısına ait (111) yansıma düzlemine karşılık geldiği belirtilmiştir. Bu düzleme ait örgü parametreleri $a = b = c = 5.406 \text{ Å}$ olarak verilmiştir. Film kalınlığının artırılması ile 100 nm ve 300 nm kalınlığındaki filmlerde oluşmayan ancak 500 nm kalınlığında filmde oluşan ZnS'nin kübik kristal yapısına ait (220) ve (311) yansıma düzlemlerine karşılık gelen piklerin olduğu ifade edilmiştir. Cam alt tabanlar üzerine depolanan ZnS ince filmlerin optiksel özellikleri 250-1100 nm dalga boyları aralığındaki soğurma ve geçirgenlik spektrumları ile belirlenmiştir. Elde edilen filmlerin optiksel geçirgenliğinin kısa dalga boylarında aniden azalmasının sebepleri araştırılmıştır. 100 nm kalınlığındaki filmin görünür bölgedeki optiksel geçirgenliği (%T) %90 civarında iken film kalınlığının 500 nm'ye çıkarılması ile optiksel geçirgenliğin (%T) %70 civarına düştüğü belirtilmiştir. Soğurma katsayısı değerleri kullanılarak valans ve iletim bandı arasındaki yasak enerji aralığı (E_g) hesaplanmıştır. 100, 300 ve 500 nm kalınlığında depolanan ZnS ince filmler için yasak enerji aralıkları (E_g) sırasıyla 3.25, 3.35 ve 3.45 eV olarak verilmiştir. İnce filmler için ayırıcı bir optiksel özellik olarak bilinen kırılma indisi (n) belirlenmiş olup film kalınlıkları ile ilişkilendirilmiştir (Rezagholipour Dizaji ve ark., 2011).

ZnS ince filmler cam alt tabanlar üzerine KDY yöntemi ile 80°C 'de depolanmıştır. Filmleri elde etmek için hazırlanan depolama çözeltilerinin hepsinde çinko asetat, tiyoüre ve pH değeri 10 olan tampon çözelti kullanılmış olup üç farklı şekilde;

1. Kompleks yapıcı çözelti kullanılmadan,
2. TSS kompleks yapıcısı kullanılarak,
3. TSS+EDTA kompleks yapıcıları kullanılarak hazırlanmıştır.

Kompleks yapıcı çözeltilerin filmlerin yapısal, kimyasal, yüzeysel, optiksel ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Kompleks yapıcı çözelti kullanılmadan elde edilen film için yapılan XRD analizi ile amorf yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. TSS+EDTA kompleks yapıcı çözeltileri kullanılarak elde edilen filmlerin XRD analizinde $2\theta = 28.8^\circ$ de bir kırınım piki olduğu ve bu kırınım pikinin hem ZnS'nin kübik kristal yapısına ait (111) yansıma düzlemine hem de ZnS'nin hekzagonal kristal yapısının (0002) yansıma düzlemine karşılık geldiği açıklanmıştır. TSS+EDTA kompleks yapıcısının kullanıldığı çözelti ile elde edilen film için TEM analizi yapılmıştır. TEM analizi ile $d = 0.312 \text{ Å}$ olarak bulunmuş ve bu değerin ZnS nin hekzagonal kristal yapısına ait (0002) düzlemine karşılık geldiği iddia edilmiş olup filmin polikristal hekzagonal yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen filmlerde XPS analizleri ile Zn-S ve Zn-OH kimyasal bağları olduğu belirtilmiştir. SEM analizleri sonucunda kompleks yapıcı çözeltiler kullanıldığında film kalınlığının arttığı ifade edilmiştir. Kompleks yapıcı çözelti kullanılmadan, TSS ve TSS+EDTA kompleks yapıcı çözeltileri kullanılarak elde edilen filmlerin özdirençleri sırasıyla 1.74×10^6 , 2.27×10^5 ve $1.69 \times 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ olarak verilmiştir. Filmlerin mobilite değerleri sırasıyla 2.23, 4.57 ve $5.98 \text{ cm}^2(\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ olarak verilmiştir. UV-vis spektrofotometresinden elde edilen geçirgenlik spektrumlarından hareketle kompleks yapıcı çözelti kullanılmadan, TSS ve TSS+EDTA kompleks yapıcı çözeltileri kullanılarak elde edilen ZnS filmlerin optiksel geçirgenliği (%T) sırasıyla %85, %65, %70 ve optiksel bant aralıkları (E_g) sırasıyla 3.94, 3.87, 3.84 eV olarak bulunmuştur (Wook Shin ve ark., 2012).

ZnS ince filmler $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$ ebatlarındaki cam alt tabanlar üzerinde KDY yöntemi ile elde edilmiştir. Filmleri elde etmek için hazırlanan çözeltide çinko sülfat, amonyum hidroksit ve tiyoüre kullanılmıştır. ZnS ince filmler $75-95^\circ \text{C}$ aralığındaki sıcaklıklarda 2 saatte üretilmiş olup 200°C 'de tavlannmıştır. Filmlerin kalınlığı, yüzey morfolojisi, kristal yapısı, optiksel geçirgenlikleri; SEM, XRD ve spektrofotometre analizleri ile incelenmiştir. ZnS ince filmlerin mikro yapısı ile birlikte kimyasal bileşenleri TEM ve EDS analizleri ile araştırılmıştır. 75, 80, 85 ve 90°C 'de üretilen filmler için depolama sıcaklığının arttırılması ile film kalınlıklarının düzenli şekilde arttığı ifade edilmiş olup 73-200 nm aralığında olduğu belirtilmiştir.

Filmlerin tavlanması ile kalınlıklarının değiştiği vurgulanmıştır. Depolama sıcaklığının artırılması ile film yüzeyindeki tanecikli yapıların sayıca arttığı, 90 °C'de elde edilen filmin tamamen tanecikli yapılarla kaplanmış düzenli ve kompakt bir yüzeyden oluştuğu ifade edilmiştir. KDY yöntemi ile 80, 85 ve 90 °C'de 2 saatte üretilen ve 200 °C'de tavlanan filmler için yapılan XRD analizleri sonucunda ZnS veya ZnO'ya ait herhangi bir kırınım piki gözlemlenmediğine dikkat çekilmiştir. Filmlerin tavlanasından önce de herhangi bir kırınım oluşmadığı ve bu nedenle elde edilen filmlerin hepsinin amorf yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. TEM ve EDS analizleri sonucunda filmlerin Zn ve S içerdiği belirlenmiş olup mikrokristal yapının açıkça görüldüğü iddia edilmiştir. 75, 85 ve 95 °C'de elde edilen ZnS ince filmlerin hem tavlansadan önce hem de tavlandıktan sonra 350-800 nm dalga boyları aralığında alınan geçirgenlik spektrumları ile optiksel geçirgenlik araştırılmış olup 600 nm'den daha büyük dalga boylarında filmlerin %75'in üstünde bir optiksel geçirgenliğe sahip olduğu vurgulanmış ve tavlanan filmlerin daha düşük optiksel geçirgenliğe sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Zhou ve ark., 2013).

ZnS filmleri elde etmek için $\text{ZnSO}_4 + \text{SC}(\text{NH}_2)_2 + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{tampon}$ çözelti karışımı ile hazırlanan depolama çözeltileri kullanılmış olup KDY yöntemi ile cam alt tabanlar üzerine elde edilmiştir. Hazırlanan depolama çözeltilerinde değişen parametreler, depolama sıcaklıkları ve depolama sürelerinin ZnS ince filmlere etkisi ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır.

1. 0.03 M ZnSO_4 , 0.08 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH değeri 11 olan tampon çözelti kullanılarak $\text{ZnSO}_4 / \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5) oranına bağlı olarak depolama çözeltileri hazırlanmış olup ZnS ince filmler 80 °C'de 80 dk'da üretilmiştir. Bu filmler için EDS analizleri ile $\text{ZnSO}_4 / \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ oranının %Zn ve %S üzerindeki etkisi incelenmiştir. FESEM analizleri ile $\text{ZnSO}_4 / \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ oranının 1:1, 1:2, 1:3 olduğu durumlarda yüzeyin dümdüz ve kompakt olduğu fakat bu oranın 1:4, 1:5 olduğu durumlarda yüzeyde çatlaklar oluştuğu belirtilmiştir.
2. 0.03 M ZnSO_4 , 0.06 M $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, 0.08 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH değeri 11 olan tampon çözelti kullanılarak hazırlanan çözelti ile 70-85 °C aralığındaki

depolama sıcaklıklarında ve 10-80 dk aralığındaki depolama sürelerinde ZnS ince filmler depolanmıştır. Depolama süresinin arttırılması ile film kalınlığının arttığı ifade edilmiştir. UV-vis spektrofotometresinden alınan geçirgenlik spektrumları incelemeleri sonucunda optiksel geçirgenliğin azalması filmlerin kalınlığı ile ilişkilendirilmiştir. 80 °C'de 80 dk'da üretilen ZnS ince filmin yüzey pürüzlülüğü AFM analizi ile incelenmiş olup 5.543 nm olarak verilmiştir.

3. 0.03 M ZnSO_4 , 0.06 M $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, 0.08 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, farklı pH değerlerindeki NH_4OH (pH değeri 10-12 aralığında) kullanılarak hazırlanan depolama çözeltisi ile 80 °C'de 80 dk'da ZnS ince filmler üretilmiştir. Bu filmlerin EDS analizlerinden hareketle pH değerlerinin atomik %Zn ve %S'ye etkisi incelenmiştir. Film kalınlıkları 113-197 nm aralığında bulunmuş olup pH değeri 11 olan tampon çözelti kullanılarak elde edilen filmin Zn/S oranının 1:1 olduğu vurgulanmıştır.
4. 0.03 M ZnSO_4 , 0.06 M $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, pH değeri 11 olan tampon çözelti ve farklı konsantrasyonlardaki $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (0-0.11 M aralığında) çözeltisi kullanılarak elde edilen ZnS ince filmler 80 °C'de 80 dk'da üretilmiştir. Yüzey analizleri sonucunda $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ kullanılmadan hazırlanan filmlerin düzgün, sürekli ve kompakt olması bakımından çok kötü olduğu ancak $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ kullanıldığı zaman düzgün, sürekli ve kompakt filmler elde edilebildiği sonucuna varılmıştır. Film kalınlıkları 211-400 nm aralığında bulunmuş olup $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ molaritesinin arttırılması ile filmlerin daha ince oluştuğu sonucuna varılmıştır.
5. 0.06 M $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, 0.08 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH değeri 11 olan tampon çözelti ve farklı konsantrasyonlarda ZnSO_4 (0.03-0.11 M aralığında) kullanılarak filmler 80 °C'de 80 dk'da üretilmiştir. ZnSO_4 molaritesinin arttırılması ile filmlerdeki optiksel geçirgenliğin azaldığı ve film kalınlıklarının arttığı belirtilmiş olup optik bant aralıkları (E_g) 3.885-3.98 eV aralığında bulunmuştur. 0.03 M ZnSO_4 kullanılarak elde edilen ince film N_2 ortamında 1 saat tavlansın XRD analizi yapılmıştır. XRD analizleri sonucunda film tavlansın önce (100), (002), (110), (112) yansıma

düzlemlerini veren kırınım pikleri, N_2 ortamında 1 saat tavlandıktan sonra ise (002), (110), (112) yansıma düzlemlerini veren kırınım pikleri gözlemlenmiş olup bu düzlemlerin ZnS'nin hekzagonal kristal yapısını oluşturduğu açıklanmıştır.

6. 0.03 M $ZnSO_4$, 0.12 M $SC(NH_2)_2$, 0.08 M $Na_3C_6H_5O_7$, pH değeri 10 olan tampon çözelti kullanılarak elde edilen filmler 75-85 °C aralığındaki depolama sıcaklıklarında ve 20-80 dk aralığındaki depolama sürelerinde üretilmiştir. Yapılan analizlerle film kalınlıkları, yüzey pürüzlülüğü, film büyüme oranı depolama sıcaklığı ve süresi ile ilişkilendirilmiştir.

Depolama çözeltilerinde değişen parametreler, depolama sıcaklıkları ile depolama süreleri için yapılan bütün analiz ve incelemeler sonucunda 0.03 M $ZnSO_4$, 0.06 M $SC(NH_2)_2$, 0.08 M $Na_3C_6H_5O_7$, pH değeri 11 olan tampon çözelti kullanılarak 80 °C'de üretilen ZnS ince filmin CIGS (bakır, indiyum, galyum, (di) selenür) güneş hücrelerinde kullanılmasının uygun olacağı iddia edilmiştir (Liu ve ark., 2013).

ZnS ince filmler KDY yöntemi kullanılarak cam alt tabanlar üzerine depolanmıştır. pH değerleri 9-11 aralığında değişen farklı depolama çözeltileri hazırlanmış olup filmler 80 °C'de elde edilmiştir. ZnS ince filmlerin yapısal özellikleri XRD analizleri ile incelenmiş olup amorf yapıda oldukları ifade edilmiştir. Filmlerin 2 saat 550 °C'de tavlandıktan sonra yapılan XRD analizleri ile β -ZnS kübik yapısına ait olan (111) yansıma düzleminin $2\theta = 28.4^\circ$ de belirlendiği ifade edilmiş olup ZnO'nun hekzagonal yapısına ait (100) yansıma düzleminin de gözlemlendiği belirtilmiştir. Filmlerin morfolojik özellikleri AFM ile analiz edilmiştir. AFM analizi ile pürüzsüzlük değerleri karekök ortalama yöntemi ile hesaplanmış olup parçacık büyüklükleri 0.2-0.5 μm aralığında verilmiştir. Optiksel özellikler 395-800 nm dalga boyları aralığında UV-vis spektroskopisinden elde edilen geçirgenlik spektrumları ile incelenmiştir. Elde edilen ZnS ince filmlerin optiksel geçirgenliği %75-80 aralığında ve doğrudan bant aralığı (E_g) 4.0-4.2 eV aralığında verilmiştir. Akım-Voltaj ($I - V$) ölçümlerinden hareketle filmlerin elektriksel özellikleri karakterize edilmiş olup elektriksel iletkenlikleri 10^{-10} - $6 \times 10^{-9} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Elde edilen ZnS ince filmler için yapılan bütün analizler depolama çözeltilerinin pH değerleri ile

ilişkilendirilmiş olup pH değeri 10 olan depolama çözeltisinden elde edilen ZnS ince filmin güneş pillerinde kullanılmasının uygun olduğu iddia edilmiştir (Lekiket ve Aida, 2013).

KDY yöntemi kullanılarak ZnS ince filmler elde edilmiştir. Depolama çözeltileri hem karıştırılarak hem de karıştırılmadan iki farklı şekilde hazırlanmış olup elde edilen ince filmler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca filmler cam alt tabanlar üzerine farklı depolama sıcaklıklarında ve depolama sürelerinde elde edilmiş olup filmler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Filmlerin yüzey analizi FESEM ile yapılmış olup depolama sıcaklığının arttırılması ile filmlerin daha şeffaf, homojen, yansıtıcı, kompakt ve sıkıca yapıştığı sonucuna varılmıştır. XRD analizleri ile filmlerin kübik kristal yapısına sahip olduğu belirtilmiş olup depolama çözeltisinin karıştırılmasının ve depolama süresinin yansıma düzlemlerine etkileri ayrıntılı şekilde açıklanmıştır. Elde edilen ZnS ince filmlerin EDX analizi ile Zn/S atomik oranları belirlenmiş olup bu oranları etkileyen parametreler incelenmiştir. Optiksel özellikler geçirgenlik spektrumları ile belirlenmiş olup depolama çözeltisinin karıştırılıp karıştırılmaması ve depolama sıcaklığı ile ilişkilendirilmiştir. Geçirgenlik spektrumları verilerinden hareketle doğrudan bant aralıkları (E_g) 3.93-4.06 eV aralığında bulunmuştur (Ke ve ark., 2014).

Elektrodepolama yöntemi kullanılarak elde edilen ZnS ince filmler FTO alt tabanlar üzerine oda sıcaklığında depolanmış olup film kalınlıkları 400, 500 ve 700 nm olarak bulunmuştur. Elde edilen ZnS filmler 350 °C'de 10 dk tavlansmıştır. Filmlerin hem tavlansmadan önce hem tavlandıktan sonra yapılan XRD analizleri ile amorf yapıda oldukları sonucuna varılmıştır. Elektriksel özellikler akım-voltaj ölçümleri ile araştırılmış olup tavlansmamış filmlerin özdirençleri $(1.4-2.5) \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ aralığında tavlansmış ZnS ince filmlerin özdirençleri ise $(2.5-3.1) \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ aralığında bulunmuştur. ZnS ince filmlerin optiksel karakterizasyonu 315-800 nm dalga boyları aralığında UV-vis spektrofotometresinden elde edilen optiksel geçirgenlik spektrumları ile yapılmıştır. Geçirgenlik spektrumlarından hareketle kırılma indisi (n), sönüm katsayısı (k), soğurma katsayısı (α) ve dielektrik sabiti (ϵ) belirlenmiş olup filmlerin optik bant aralığı (E_g) 3.52-3.62 eV aralığında bulunmuştur. Optiksel özellikler, tavlamanın film üzerindeki etkileri ve film

kalınlıkları ile ilişkilendirilmiş olup optoelektronik özelliklerinin belirlenmesi ile fotonik cihazların uygulamalarında kullanılabilecek uygun materyaller olduğu iddia edilmiştir (Echendu ve Dharmadasa, 2014).

Çinko klorür, tiyokarbamid, farklı Zn:S molar oranları (1:1, 1:2, 1:3) ile püskürtme yöntemi kullanılarak 400-600 °C aralığındaki sıcaklıklarda cam alt taban ve n-tipi Si (001) alt taban üzerine ZnS ince filmler depolanmıştır. Zn:S molar oranına bağlı olarak 400 °C'de üretilen filmlerin XRD analizlerine göre amorf yapıda olduğu belirtilmiş olup 450 °C'de üretilen filmlerin hem karışık bir kristal yapıda olduğuna hem de kristalleşmenin az olduğuna dikkat çekilmiştir. 1:1 molar oranında 500 °C'de elde edilen filmin XRD analizinde $2\theta = 28.58^\circ$ de bir kırınım piki gözlemlenmiş olup ZnS'nin hem vürtzit yapısına ait (002) yansıma düzlemine hem de kübik yapısına ait (111) yansıma düzlemine karşılık geldiği ifade edilmiştir. 1:2 ve 1:3 molar oranlarda 500 °C'de üretilen filmlerde ise bu kırınım pikine ek olarak $2\theta = 26.96^\circ$ (100), 30.49° (101), 39.74° (102) ve 51.90° (103)'de pikler belirlenmiş olup yansıma düzlemlerinin ZnS'nin vürtzit yapısına ait olduğu ifade edilmiştir. XRD analizlerine göre 500 °C'de üretilen filmlerin ZnS'nin kübik ve vürtzit yapısının fazlarını içeren kristal yapıda olduğu vurgulanmıştır. 550 °C'de 1:1 molar oranı ile elde edilen ZnS filmi için kübik yapı dışında ZnO'ya ait $2\theta = 31.7^\circ$, 34.4° ve 36.2° de kırınım pikleri saptanmıştır. 1:3 molar oranında 550 °C'de üretilen filmin 500 °C'de elde edilen film ile aynı düzlemleri verdiği açıklanmıştır. 600 °C'de 1:2 ve 1:3 molar oranlarında üretilen filmlerin 550 °C'de üretilen filmlerden farklı bir kristal yapıda olmadığı belirtilmiş olup 1:1 molar oranında üretilen filmde ise ZnS'ye ait herhangi bir kırınım piki gözlemlenmediği ve kırınım piklerinin ZnO'ya ait olduğu ifade edilmiştir. Elde edilen filmlerin kimyasal bileşenleri EDX analizleri ile açıklanmıştır. 450 °C'de üretilen filmlerin ZnCl₂'den kaynaklı %5 civarında klor tespit edilmiş olup diğer sıcaklıklarda üretilen filmlerde bu değerin ihmal edilebilecek kadar (<0.1) küçük olduğu belirtilmiştir. 500, 550 ve 600 °C'de depo edilen film bileşenlerinde oksijenin varlığı belirlenmiş olup XRD analizleri uyumlu sonuçlar elde edildiği vurgulanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda kristal büyüklüklerinin arttığına ve film kalınlıklarının azaldığına dikkat çekilmiştir. 500 °C ve 550 °C'de cam alt taban ile 600 °C'de n-tipi Si (100) alt taban üzerine depo edilen filmlerin

yüzey yapısı SEM analizleri ile incelenmiştir. 1:1 molar oranında 550 °C'de elde edilen film yüzeyinin ~200 nm büyüklüğündeki kümelerden oluştuğu 1:2 molar oranında edilen filmde ise böyle bir durumun oluşmadığı belirtilmiştir. 550 °C'de 1:3 molar oranında hazırlanan film yüzeyinin ise nano çubuk yapılardan oluşan bir kristal yüzeye sahip olduğu belirlenmiş olup bu yapının 600 °C'de 1:3 molar oranında elde edilen filmde de oluştuğu vurgulanmıştır. Spektrofotometre analizlerinden elde edilen geçirgenlik spektrumlarına göre 1:2 ve 1:3 molar oranlarında üretilen filmlerin %70-75 civarında yüksek bir geçirgenlik gösterdiği belirtilmiştir. Püskürtme yöntemiyle elde edilen ZnS filmlerin geniş spektral bir bölgede yüksek optiksel geçirgenlik göstermesinden dolayı filmlerin bir optiksel cam malzeme olarak kullanılabileceği iddia edilmiştir. Geçirgenlik spektrumlarından hareketle 1:1, 1:2 ve 1:3 molar oranlarında ve 400-600 °C aralığındaki sıcaklıklarda elde edilen filmlerin optik bant aralıkları (E_g) 3.3-3.66 eV aralığında bulunmuştur (Dedova ve ark, 2014).

KDY yöntemi ile cam alt tabanlar üzerine elde edilen ZnS ince filmler 25, 50 ve 80 °C'de depolanmıştır. Filmleri elde etmek için hazırlanan depolama çözeltilerinde $ZnSO_4$, $SC(NH_2)_2$, pH değeri ~10.5 olan tampon çözelti (NH_4OH) ve 0.5, 1.25, 2.5 ml N_2H_4 (hidrazin) kullanılmıştır. Depolama çözeltisinde kullanılan farklı Zn/S atomik oranları 1/1, 1/2, 1/5 olarak verilmiştir. N_2H_4 miktarı, depolama sıcaklığı ve Zn/S atomik oranların ZnS filmleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. SEM analizlerine göre 0.5 ml N_2H_4 kullanılarak elde edilen ZnS ince filmlerin yüzeyinde boşluklar oluştuğu belirtilmiştir. Ancak 2.5 ml N_2H_4 kullanılarak elde edilen filmlerde boşluklar oluşmadığı, düzensiz ve kolloidal parçacıklardan oluştuğu ifade edilmiş olup parçacık büyüklüğü 50 nm olarak verilmiştir. 25 °C'de üretilen film yüzeyinin homojen olmadığı 80 °C'de elde edilen filmin ise homojen bir yüzey yapısına sahip olduğu vurgulanmıştır. SEM analizleri sonucunda N_2H_4 miktarının filmlerin yüzey morfolojisini oldukça etkilediğine dikkat çekilmiştir. UV-vis spektrofotometre ölçümlerinden elde edilen geçirgenlik spektrumlarına göre 300 nm den büyük dalga boylarında ZnS ince filmlerin %70-90 aralığında yüksek bir optiksel geçirgenliğe (%T) sahip olduğu belirlenmiştir. 25 °C'de N_2H_4 miktarlarının ve Zn/S atomik oranlarının değişmesi ile hazırlanan depolama çözeltilerinden üretilen ZnS

filmlerin optiksel bant aralığı 3.79-4.21 eV aralığında bulunmuştur. 25, 50 ve 80 °C'de 2 saatte elde edilen filmler için ise optiksel bant aralığı (E_g) 3.62-3.84 eV aralığında elde edilmiştir. Bant aralığı değerlerinin depolama sıcaklığı ve Zn/S atomik oranlarına bağlı olarak değiştiği ifade edilmiştir. Yapılan analiz sonuçlarına göre N_2H_4 miktarının ZnS ince filmlerin yüzey morfolojisini ve optiksel geçirgenliğini (%T) değiştirdiği ancak optiksel bant aralığını (E_g) etkilemediği iddia edilmiştir (Luque ve ark., 2014).

2.2. ZnS:Mn İnce Film Çalışmaları

Farklı oranlarda Mn katkılanması (%0.3-0.8) yapılan ZnS:Mn ince filmler EBE ve KBB teknikleri kullanılarak depolanmıştır. Elde edilen ZnS:Mn ince filmlerin farklı koşullarda EPR analizleri yapılmıştır. ZnS:Mn filmlerin kalınlıkları 0.3-0.8 μm aralığında bulunmuştur. XRD analizleri ZnS'nin hem kübik hem de hekzagonal kristal yapısına ait yansıma düzlemleri belirlenmiş olup Mn^{+2} merkezinin ZnS'nin kristalleşmesini etkilediği iddia edilmiştir (Kreissl ve Gehlhoff, 1988).

H_2 plazma kimyasal söktürme yöntemi ile ZnS ve ZnS:Mn ince filmler üretilmiştir. Mn katkılama oranları %0.5 ve %2.0 olarak verilmiştir. Filmler 20 °C'de 300-800 Pa aralığındaki basınç değerlerinde elde edilmiş olup XRD analizleri ile iyi kristalleşme gösterdikleri ifade edilmiştir. 2 μm kalınlığındaki ZnS filmler için kırınım pikleri $2\theta = 28.5^\circ$, 58.9° ve 95.0° de gözlemlenmiştir. Bu kırınım piklerinin sırasıyla ZnS'nin hem kübik yapısına ait (111), (222), (333) yansıma düzlemlerine hem de hekzagonal yapısına ait (002), (004) ve (006) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği belirtilmiştir. Ayrıca XRD analizleri ile kırınım piklerinin şiddeti de incelenmiş olup filmlerin ZnS'nin kübik yapısına ait (111) yöneliminde şiddetli pik verdiği belirlenmiştir. TEM analizleri ile ZnS filmlerin kübik yapıdaki kolon biçiminde parçacıklardan oluştuğuna karar verilmiştir. Yapılan analizlerin sonucunda elektrolüminesans yapıları için bu Mn konsantrasyonlarında katkılanan ZnS filmlerin uygun olmadığı iddia edilmiştir (Tonouchi ve ark., 1990).

Radyo frekanslarında atom sökme tekniği kullanılarak ZnS:Mn ince filmler üretilmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri XRD ve TEM analizleri ile incelenmiştir.

XRD analizlerine göre filmlerin $\langle 111 \rangle$ yöneliminde kübik fazda polikristal oldukları ifade edilmiştir. Elde edilen ZnS:Mn ince filmler için yapılan araştırmalar sonucunda DCTFEL yapılarında kullanılabileceği iddia edilmiştir (Blackmore ve Cullis, 1991).

HPS tekniği ile ZnS'ye %5 oranında Mn katkılanarak cam alt tabanlar üzerine elektrolüminesans yapılar üretilmiştir. HPS tekniği ile elde edilen ZnS:Mn filmler hazırlanırken cam alt tabanlar 30 °C ve 200 °C sıcaklıkta kullanılmış olup söktürme basıncı sırasıyla 20 Pa ve 300 Pa olarak verilmiştir. Sıcaklığın 30 °C'den 200 °C'ye arttırılmasıyla en şiddetli parlaklığın elde edildiğine dikkat çekilmiştir. Elde edilen filmler vakumlu ortamda 500 °C'de 1 saat tavlansmıştır. Filmlerin kristal yapısı XRD analizleri ile belirlenmiş olup kristal büyüklüğü söktürme basıncı ile ilişkilendirilmiştir. EPMA ve SEM analizleri sonucunda 30 °C'de üretilen ZnS:Mn filmlerin sülfür bolluğuna ve iyi kristalleşmeye sahip olduğu 200 °C'de üretilen filmlerin ise üstün bir kalitede olmadığı sonucuna varılmıştır (Sakama ve ark., 1993).

KBB yöntemi ile ditiyokarbamatlar ve ksantatlara ait uçucu kompleks bileşikler kullanılarak 220-450 °C aralığındaki sıcaklık değerlerinde ve 0.1-5 µm kalınlığındaki ZnS ve ZnS:Mn filmler üretilmiştir. Filmlerin XRD analizleri ile gözlemlenen kırınım piklerinin hem kübik β -ZnS hem de hekzagonal α -ZnS fazına sahip olduğu vurgulanmıştır. Optiksel özellikler elipsometri ve spektrofotometre analizleri ile belirlenmiştir. Elipsometri ölçümleri belirlenen film kalınlıklarının 50-5000 nm aralığında olduğu belirtilmiştir. Film kalınlıkları 300-600 nm aralığında olan filmler için yoğunluk 3-3.6 g/cm³ aralığında bulunmuştur. Depolama sıcaklığının arttırılması ile yoğunluğun arttığına ve bu durumda hem ditiyokarbamat hem de ksantat bileşenlerinin gözlemlendiğine dikkat çekilmiştir. Elipsometri ve spektrofotometre analizleri ile $\lambda=632.8$ nm'de kırılma indisi $n = 2.33 \pm 0.15$ ve soğurma katsayısı $\alpha < 0.01$ olarak verilmiştir. Optiksel özelliklerin analizi sonucunda ZnS ve ZnS:Mn filmler için bulunan kırılma indisi ve soğurma katsayısı değerlerinden hareketle üretilen filmlerin ~20 nm dalga boylarında IR (infrared) sensörlerde yansıma önleyici kaplama olarak kullanılabileceği iddia edilmiştir (Bessergenev ve ark., 1995)

Katkısız ve Mn-katkılı ZnS filmler 250-350 °C aralığındaki sıcaklıklarda püskürtme yöntemi kullanılarak tek kristal (100) Si ve corning cam alt tabanlar

üzerinde üretilmiştir. Filmleri elde etmek için hazırlanan depolama çözeltilerinde çinko klorür, tiyoüre, etil alkol ve katkılama için mangan tetrahidrat kullanılmış olup %3-20 oranında Mn katkılama yapılmıştır. ZnS filmlerin kübik fazda olduğu ifade edilmiş olup film kalınlıkları ~ 4000 Å olarak verilmiştir. Depolama sıcaklığının arttırılması ile parçacık büyüklüklerinin de arttığı vurgulanmış olup parçacık büyüklükleri $2700-3700\text{ cm}^{-1}$ aralığında verilmiştir. ZnS filmlerin bileşimsel analizleri EDS analizleri ile yapılmış olup depolama sıcaklığının arttırılması ile Zn/S atomik oranının ve Cl miktarının azaldığı belirtilmiştir. FTIR ile $1300-5000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında elde edilen IR spektrumu incelenmiş olup filmlerde oluşan kimyasal bağlar açıklanmıştır. Mn-katkılı ve katkısız ZnS filmler için UV-vis spektrofotometresinden $200-800\text{ nm}$ dalga boyları aralığında elde edilen geçirgenlik spektrumları ile görünür bölgede %60'dan büyük bir optiksel geçirgenliğe (%T) sahip oldukları ifade edilmiştir. ZnS filmler için optik bant aralığı (E_g) $\sim 3.6\text{ eV}$ olarak bulunmuş ve bu değerin depolama sıcaklığından bağımsız olduğu iddia edilmiştir. $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de depolanan Mn-katkılı ve katkısız ZnS filmler için yayınım spektrumları analizi yapılmış olup $\lambda=320\text{ nm}$ sönüm dalga boyunda katkısız filmlerin mavi, Mn- katkılı filmlerin ise mavi ve turuncu-sarı renkte yayınım yaptığı belirtilmiştir. Mn- katkılı filmlerin katkılama oranına bağlı olarak yayınım renkleri ve sönüm dalga boyları da araştırılmıştır (Yoon ve ark., 2001).

Lazer atmalı depolama yöntemi ile elde edilen yüksek kaliteli ZnS:Mn ince filmler (001) Si ve ITO kaplı cam alt taban üzerine %1 Mn katkılaması yapılarak farklı sıcaklıklarda üretilmiştir. Kristal yapıyı belirlemek için XRD analizleri yapılmış olup filmlerin ZnS'nin hem kübik hem de hekzagonal yapısının karışımı olan bir kristal yapıya sahip oldukları ifade edilmiş düşük sıcaklıklarda elde edilen filmlerde kübik fazın yüksek sıcaklıklarda elde edilen filmlerde ise hekzagonal fazın baskın olduğu belirtilmiştir. AFM analizleri yüzey pürüzsüzlüğü $15-21\text{ nm}$ aralığında bulunmuştur. Elde edilen ZnS:Mn filmler için optiksel çalışmaların SE analizi, %T ve PL ölçümleri ile sistematik olarak yapıldığına dikkat çekilmiştir. Kırılma indisi (n) $2.44-2.5$ aralığında verilmiş olup depolama sıcaklığı ile ilişkilendirilmiştir. 150 , 250 , 350 ve $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de elde edilen ZnS:Mn filmlerin optik bant aralıkları (E_g) sırasıyla 3.28 , 3.44 , 3.47 ve 3.5 eV olarak bulunmuş olup E_g değerlerinin ZnS'nin

~3.6 eV bant aralığı değerinden daha düşük olduğu ifade edilmiştir. Depolama sıcaklığına bağlı olarak ZnS'nin kristal yapısındaki faz geçişlerinin E_g değerlerini etkilediği iddia edilmiştir (Yeung ve ark., 2002).

Nanokristal ZnS:Mn^{+2} ince filmler ve toz numuneleri KDY yöntemi kullanılarak Mn iyonlarının farklı oranlarda (%1, 2, 5, 10, 20, 50) katkılanması ile elde edilmiştir. Hazırlanan depolama çözeltilerine cam alt tabanlar daldırıldıktan sonra çözelti 85 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklığın 15 dk sabit tutulduğu ifade edilmiş olup daha sonra oda sıcaklığında 6 saat soğumaya bırakıldığı belirtilmiştir. XRD analizleri farklı mol kesrine sahip ($[M]=0.02, 0.03$) Mn iyonlarının katkılanması ile elde edilen toz numuneler için yapılmıştır. 0.02 M için ZnS'nin kübik yapısına ait (100), (220) yansıma düzlemleri 0.03 M için ZnS'nin kübik yapısına ait (111), (220), (103) yansıma düzlemleri ile birlikte her iki toz numune için ZnS'nin hekzagonal yapısına ait (103) yansıma düzleminin belirlendiği ifade edilmiş olup toz numunelerin ZnS'nin hem kübik hem de hekzagonal yapısının karışımı olan bir kristal yapıya sahip oldukları vurgulanmıştır. Farklı mol kesrine sahip ($[M]=0.02, 0.03$) ve %1 atomik oranında Mn katkılanmış ZnS:Mn^{+2} filmleri için yapılan SEM analizleri sonucunda mol kesrinin arttırılması ile film yüzeylerinde çatlaklar oluştuğu belirtilmiştir. ZnS:Mn^{+2} filmleri ve toz numuneleri için yapılan PL ölçümleri ile $\lambda=580$ nm'de keskin bir şekilde sönüm oluştuğu ifade edilmiş ve Mn^{+2} için ${}^4T_1-{}^6A_1$ geçişinin oluştuğu vurgulanmıştır. Kimyasal depolama yöntemi (KDY) ile düşük sıcaklıkta elde edilen ZnS:Mn^{+2} ince film ve toz numunelerinin oluşumu için PL spektrumunun bir kanıt olduğu iddia edilmiştir (Singh ve ark., 2004).

Mn-katkılı ve katkısız ZnS ince filmler herhangi bir kompleks yapıcı kullanılmadan cam alt tabanlar üzerine KDY yöntemi ile üretilmiştir. Filmleri elde etmek için hazırlanan depolama çözeltilerinde dimetilformamit kullanılmıştır. Katkılı filmlerin ZnS'ye %1, 2, 4, 10 ve 20 Mn katkılanması ile elde edildiği ve hem katkılı hem de katkısız filmlerin 80 °C'de depolandığı belirtilmiştir. Depolama işleminden sonra elde edilen filmler vakumlu ortamda 100, 200 ve 300 °C'de 1.5 saat tavlansmıştır. XRD analizi katkısız tavlansmamış ZnS ince film için yapılmış olup elde edilen kırınım pikleri $2\theta=28.4^\circ, 32.4^\circ, 47.7^\circ$ ve 56.4° olarak verilmiştir. Bu kırınım piklerinin sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği

ve ZnS'nin kübik çinko blend yapısını oluşturduğu ifade edilmiştir. Bu filmlerin yüzey yapısı SEM analizi ile incelenmiş olup filmlerin düzgün ve çatlak olmayan yüzeylere sahip olduğu vurgulanmıştır. TEM analizi katkısız tavlınmamış ZnS filmi için yapılmış ve ~3.6 nm büyüklüğündeki küresel yapıdaki kristal parçacıklar gözlemlendiği belirtilmiştir. EDX analizleri ile %1, 2, 4, 10, 20 Mn katkılanan ZnS filmlerindeki Mn oranı incelenmiş olup bu oran %0.7, 0.95, 1.4, 2.78 ve 5.03 olarak bulunmuştur. Optiksel özellikler katkısız tavlınmamış ZnS filmler ve Mn-katkılı ZnS tavlınmış filmler için UV-vis spektrofotometresinden 300-800 nm dalga boyları aralığında elde edilen geçirgenlik spektrumlarından hareketle araştırılmıştır. Filmlerin optik bant aralığı (E_g) 3.75-4.0 eV aralığında bulunmuş olup tavlama sıcaklığı ile ilişkilendirilmiştir (Maity ve Chattopadhyay, 2004).

Mangan katkılı çinko sülfür (ZnS:Mn) ince film bir CO₂ lazer kullanılarak ZnS:Mn tozunun buharlaştırılması yöntemi ile elde edilmiştir. 4.1 g/ml yoğunluğa sahip ZnS:Mn tozu hazır alınmış olup FS alt tabanlar üzerine büyütülmüştür. Büyütülen filmin XRD analizleri ile ZnS'nin hem kübik hem de hekzagonal yapısının karışımı bir kristal yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. SEM ile yapılan çalışmalarda film yüzeyinin düzgün fakat çatlak olduğu belirlenmiştir. Bu çatlağın FS alt taban ile ZnS:Mn arasındaki sıcaklık genleşme katsayısının uyumsuzluğundan kaynaklandığı iddia edilmiştir. ZnS:Mn ince filmi ve tozu için yapılan PL ölçümleri sonucunda ZnS:Mn tozunun 590 nm dalga boyunda geniş bir lüminesans spektrumu gösterdiği ve 330 µs ışıma yaptığı, ZnS:Mn ince filmin yayılım pikinin 596 nm dalga boyuna kaydığı ve 240 µs ışıma yaptığı ifade edilmiştir (Eilers, 2008).

Nanokristal Zn_{1-x}Mn_xS filmler (x=0.04, 0.08 ve 0.12) 400 K sıcaklıkta cam alt tabanlar üzerine termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak depolanmıştır. Elde edilen filmlerin kimyasal, yapısal, morfolojik, optiksel ve manyetik özellikleri araştırılmıştır. XRD analizleri ile katkısız ZnS filmlerin $2\theta=28.63^\circ$ de baskın bir kırınım piki gösterdiği ve bu kırınım pikinin (111) yansıma düzlemine karşılık geldiği ifade edilmiştir. Mn katkı oranının arttırılmasına bağlı olarak (111) yansıma düzleminin daha düşük kırınım açılara kaydığı ve bu yapının ZnS'nin çinko blend kristal yapısına ait olduğu belirlenmiştir. XRD verileri ile nanoyapıdaki filmleri oluşturan kristal çaplarının ortalaması ~10-20 nm aralığında bulunmuştur. Örgü

parametrelerinin Mn katkı oranının arttırılması ile lineer olarak arttığı iddia edilmiştir. SEM analizleri sonucunda $Zn_{1-x}Mn_xS$ filmlerinin iyi bir tanecikli yapıya sahip olduğunu ve Mn katkı oranının arttırılması ile filmlerdeki kristalleşmenin arttığını gösterdiği belirtilmiştir. AFM incelemeleri sonucunda filmlerin pürüzlü yüzeye sahip oldukları ve kristal büyüklüklerinin XRD analizleri ile uyumlu olduğu vurgulanmıştır. $Zn_{1-x}Mn_xS$ filmlerin optiksel özellikleri 300-900 nm dalga boyları aralığında elde edilen geçirgenlik spektrumları ile incelenmiş olup görünür bölgede %80 civarında optik geçirgenlik (%T) gösterdikleri ifade edilmiştir. Geçirgenlik spektrumlarından elde edilen verilerle soğurma katsayısı hesaplanmış ve $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Mn katkı oranının arttırılması ile optik bant aralığının (E_g) arttığı iddia edilmiş olup $Zn_{0.88}Mn_{0.12}S$ filmi için 3.78 eV olarak verilmiştir. SQUID analizleri ile filmlerin manyetik özelliklerinin araştırılması sonucunda özellikle $Zn_{0.92}Mn_{0.08}S$ filminin çok zayıf bir ferromanyetik davranış gösterdiği ifade edilmiştir. Yapılan analizlerden hareketle optoelektronik ve spintronik yapıların uygulamaları için $Zn_{0.92}Mn_{0.08}S$ filmindeki atomik oranların optimum olabileceği sonucuna varılmıştır (Sreekantha Reddy ve ark., 2008).

Mn ve Cu katkılı çinko sülfür ($ZnS:Mn$ ve $ZnS:Cu$) ince filmler KDY yöntemi ile 80 °C'de 6 saatte üretilmiştir. Hem Mn hem de Cu katkı oranı %0.5, 1, 2, 3, 4 olarak verilmiştir. Elde edilen filmler 100-500 °C aralığındaki sıcaklıklarda tavlanmıştır. Filmlerin kristal yapıları XRD analizleri ile araştırılmıştır. $ZnS:Cu$ ince filmleri için kırınım piki $2\theta = 29.32^\circ$, $ZnS:Mn$ ince filmleri için kırınım piki $2\theta = 29.34^\circ$ olarak belirlenmiş olup bu kırınım piklerinin ZnS 'nin hekzagonal yapısına ait olan (008) yansıma düzlemine karşılık geldiği belirtilmiştir. (008) yansıma düzlemine göre filmlerin a ve c örgü parametreleri sırasıyla 0.386 nm ve 2.43 nm olarak verilmiştir. $ZnS:Mn$ ve $ZnS:Cu$ filmlerinde parçacık büyüklükleri (008) yönelimine göre hesaplanmış olup parçacık büyüklüğünün Mn oranının arttırılması ile $ZnS:Mn$ ince filmlerde 64 nm'den 32 nm'ye düştüğüne ve Cu oranının arttırılması ile $ZnS:Cu$ ince filmlerde 66.8 nm'den 40.0 nm'ye düştüğüne dikkat çekilmiştir. Filmlerin 500 °C'de 1 saat tavlanması ile (008) yansıma düzlemi ile birlikte ZnO 'nun hekzagonal yapısına ait (100), (002) ve (101) yansıma düzlemlerinin belirlendiği ifade edilmiştir. %4 oranında katkılama yapılan filmlerin

500 °C'de tavlanması ile (008) yansıma düzleminin artık gözlemlenmediği vurgulanmıştır. Mn ve Cu katkılı ZnS ince filmlerin optiksel özellikleri 290-800 nm dalga boyları aralığında elde edilen geçirgenlik ölçümleri ile araştırılmıştır. Film kalınlığı ZnS:Cu filmleri için 803-975 nm aralığında ve ZnS:Mn filmleri için 892-998 nm aralığında hesaplanmıştır. Katkılama oranının arttırılması ile optiksel geçirgenliğin (%T) arttığı belirtilmiştir. Soğurma katsayısından (α) hareketle bant aralıkları (E_g) hesaplanmış olup ZnS:Cu için 3.95-3.98 eV aralığında ve ZnS:Mn için 3.84-3.94 eV aralığında bulunmuştur. Bant aralığı ve kırılma indisinin değişimi katkılama oranı ile ilişkilendirilmiştir. ZnS:Mn ve ZnS:Cu ince filmlerin hem tavlanmadan önce hem de tavlandıktan sonra elde edilen akım-voltaj ($I-V$) karakteristiklerinden yola çıkılarak aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanmıştır. ZnS:Mn ve ZnS:Cu filmler için elektriksel iletkenlik değerleri sırasıyla 10^{-9} - 10^{-10} ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹ ile 10^{-8} - 10^{-10} ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹ aralıklarında bulunmuştur. Yapılan analizler sonucunda filmlerin optiksel geçirgenliğinin ve elektriksel iletkenliğin yüksek olması nedeni ile optoelektronik yapı uygulamaları için uygun olduğu iddia edilmiştir (Göde ve Gümüş, 2009).

ZnS:Mn nanokristal ince filmler KDY yöntemi ile 50-80 °C aralığındaki sıcaklıklarda farklı depolama zamanlarında (4-15 saat) kuartz, polikristal Si ve cam alt tabanlar üzerine depolanmıştır. Filmleri üretmek için hazırlanan depolama çözeltisinde çinko iyonlarını kompleks yapıcı olarak Na₂EDTA ve sülfür kaynağı olarak TAA kullanılmıştır. 60 nm-450 nm aralığında kalınlıklara sahip ZnS:Mn ince filmler 1-4 aralığındaki Mn⁺²/Zn⁺² atomik oranlarında üretilmiştir. EDX analizleri ile polikristal Si alt taban üzerine 80 °C'de üretilen ve %4 oranında Mn katkılaması yapılan ZnS:Mn filmlerin bileşenleri araştırılmıştır. EDX analizine göre depolama zamanı arttıkça S/Zn atomik oranının azaldığı ve oranların stokiometriye çok uygun olduğu belirtilmiştir. Bu film için ICP-AES analizi yapılmış depolama zamanı arttıkça Mn/Zn atomik oranının arttığı vurgulanmıştır. 80 °C'de 10 saatte polikristal Si alt taban üzerine depolanan ZnS:Mn filmi için yapılan RBS analizi sonucunda Zn/S=1:0.95 olarak bulunmuştur. Kuartz alt tabanlar üzerinde üretilen ZnS:Mn ince filmlerde Zn(OH)₂ ve ZnO gibi safsızlıklar ATR-FTIR spektrumları ile incelenmiş olup bu tür safsızlıkların oluşmadığı iddia edilmiştir. XPS analizi ile polikristal Si alt

taban üzerine 80 °C'de 10 saatte depo edilen ZnS:Mn ince filmdeki kimyasal bağlar ve bağlanma enerjileri araştırılmış olup Mn oranının çok düşük olması sebebi ile bu analizle Mn saptanamadığı ifade edilmiştir. Bu film için SIMS analizi yapılmış ve elementlerin film üzerindeki dağılımları araştırılmıştır. Filmdeki elementlerin tamamen homojen dağılıma sahip olduğu ve XPS analizi ile belirlenemeyen Mn'nin SIMS analizi ile belirlendiği vurgulanmıştır. Cam alt tabanlar üzerine 80 °C'de 4-15 saatte elde edilen ZnS:Mn ince filmler için yapılan XRD analizleri sonucunda kırınım pikleri $2\theta = 28.5^\circ$, 47.45° ve 56.3° de gözlemlenmiş ve bu kırınım piklerinin sırasıyla çinko blend yapısına ait (111), (220), (311) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği ifade edilmiştir. 80 °C'de 4-15 saatte üretilen filmlerin kalınlıkları 3.3-4.7 nm aralığında verilmiş olup depolama zamanı ile ilişkilendirilmiştir. 70 ve 80 °C'de 10 saatte depolanan filmler için (111) yansıma düzlemine karşılık gelen kırınım piki için ortalama kristal büyüklükleri hesaplanmış olup 70 °C'de üretilen film için 3 nm, 80 °C'de üretilen film için 4.2 nm olarak verilmiştir ve bu sonuçların HRTEM analizi ile doğrulandığı belirtilmiştir. XRD analizleri sonucunda depolama sıcaklığının ve süresinin arttırılması ile filmlerdeki kristalleşmenin arttığı iddia edilmiştir. FE-SEM analizleri ile filmlerin homojen bir yüzey yapısı olduğu, yoğun nanoyapılardan oluştuğu ve dar bir tanecik boyutu dağılımına sahip olduğu saptanmış olup depolama sıcaklığı ile ilişkilendirilmiştir. %4 oranında Mn-katkılı ve 80 °C'de 4-15 saatte cam alt tabanlar üzerinde depolanan ZnS:Mn ince filmlerin optiksel özellikleri UV-vis spektrofotometresinden 300-800 nm dalga boyları aralığında elde edilen geçirgenlik ve yansıma spektrumlarından hareketle araştırılmıştır. Görünür bölgede filmlerin %80'den fazla optiksel geçirgenliğe (%T) sahip oldukları belirtilmiş ve optik bant aralığı (E_g) 3.65-3.75 eV aralığında bulunmuştur. Optik bant aralığı (E_g) değerleri filmlerin depolama zamanı ile ilişkilendirilmiştir (Goudarzi ve ark., 2009).

KDY yöntemi ile ZnS ve ZnS:Mn ince filmler elde edilmiştir. ZnS ince filmler oda sıcaklığında (27 °C) üretilmiştir. ZnS filmleri elde etmek için dört farklı çinko kaynağı kullanılmış olup bunlar ZnSO_4 , ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ olarak verilmiştir. Elde edilen ZnS filmlerin ortalama kalınlıkları 0.62 μm bulunmuştur. Bu filmlerin optik enerji aralığı (E_g) 3.70-3.88 eV arasında belirlenmiştir. Filmler nitrojen ortamında 100-500 °C aralığındaki sıcaklıklarda

tavlanmış ve tavlama işleminin optik bant aralığına (E_g) etkisi araştırılmıştır. Bu sonuçlardan hareketle $ZnSO_4$ ile elde edilen film özelliklerinin diğer çinko kaynaklarından elde edilen filmlerin özelliklerinden daha iyi olduğu iddia edilmiştir. Bundan dolayı %1 ve %2 Mn katkılama ile elde edilen $ZnS:Mn$ ince filmlerde çinko kaynağı olarak $ZnSO_4$ kullanıldığı vurgulanmıştır. $ZnS:Mn$ filmler nitrojen altında 100-500 °C aralığındaki sıcaklıklarda tavllanmış olup optik bant aralığı (E_g) değerleri hesaplanmıştır. Optik bant aralığı (E_g) %1 Mn-katkılı $ZnS:Mn$ ince filmler için 3.26-3.84 eV aralığında, %2 Mn-katkılı $ZnS:Mn$ ince filmler için 3.26-3.82 eV aralığında bulunmuştur. Elde edilen ZnS ve $ZnS:Mn$ filmlerin optiksel bant kenarı keskinlik değeri (B) $(2.41-5.78) \times 10^9$ (cm⁻²/eV) aralığında bulunmuştur. Optiksel bant kenarı keskinlik değeri (B) ve optik bant aralığı (E_g) değerleri tavlama sıcaklığı ile ilişkilendirilmiştir (Gümüş, 2010).

$Zn_{1-x}Mn_xS$ ($0 \leq x \leq 0.2$) nanokristal yarıiletken ince filmler cam alt tabanlar üzerine elektron ışınıyla buharlaştırma tekniği kullanılarak üretilmiştir. Film kalınlıklarının 300-800 nm aralığında değişiklik gösterdiği ifade edilmiştir. Elde edilen filmler 150, 300 ve 500 °C'de 1 saat tavllanmış ve filmler üzerinde tavlamanın etkisi araştırılmıştır. EDXS analizleri ile $Zn_{1-x}Mn_xS$ filmlerini oluşturan elementlerin atomik oranları belirlenmiş olup sonuçların yaklaşık stokiyometrik olduğu vurgusu yapılmıştır. SEM analizleri ile filmlerin düzgün ve küçük tanecikli yapılardan oluştuğu belirtilmiştir. Tavlama sıcaklığının artırılması ile tanecik boyutunun arttığı ve bu artışın filmlerde daha iyi bir kristalleşme sağladığı iddia edilmiştir. XRD analizleri ile farklı katkılama oranı ile elde edilen $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1, 0.12, 0.15$ ve 0.2) ince filmlerin polikristal olduğu sonucuna varılmıştır. Kırınım piklerine karşılık gelen yansıma düzlemleri (100), (002), (110) ve (112) olarak verilmiş ve $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmlerinin ZnS 'nin würtzit kristal yapısına sahip olduğu belirtilmiştir. Tavlamanmamış $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmlerin örgü parametreleri $a = 3.7786-3.8884$ nm aralığında, $c = 6.0803-6.3588$ nm aralığında bulunmuş olup Mn-katkı oranının artırılması ile örgü parametrelerinin de arttığı ifade edilmiştir. Tavllanmış $Zn_{0.98}Mn_{0.02}S$ filmi için örgü parametreleri $a = 3.7942-3.8923$ nm aralığında, $c = 6.1043-6.3454$ nm aralığında hesaplanmış tavlama sıcaklığının artırılması ile örgü parametrelerinin arttığına dikkat çekilmiştir. 190-2500 nm dalga boyları

aralığında geçirgenlik (%T) ve yansımaya (%R) spektrumları incelenmiş olup bütün filmlerin 700 nm'nin üstündeki dalga boylarında %80'in üzerinde optik geçirgenlik gösterdiği ve temel soğurma bandı kenarında bu yüksek geçirgenliğin keskin bir düşüşe uğradığı belirlenmiştir. Spektrum analizlerinden hareketle $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmler için optik bant aralığı (E_g) 3.416-3.936 eV aralığında bulunmuş Mn katkılama oranının artırılmasıyla optik bant aralığı (E_g) değerlerinin azaldığı vurgulanmıştır. Tavlama işleminden sonra filmlerin optik bant aralığı (E_g) değerinin 3.388 eV'ye kadar azaldığı ifade edilmiştir. Kırılma indisi, dielektrik sabiti ve optiksel iletkenlik Mn katkılama oranı ile ilişkilendirilmiş olup, tavlama sıcaklığı ve film kalınlığı gibi parametrelere de bağlı olduğu iddia edilmiştir (El-Hagary ve ark., 2012).

Katkısız ve Mn-katkılı ZnS filmler cam alt tabanlar üzerine ultrasonik spreyci püskürtme tekniği kullanılarak büyütülmüştür. Mn katkılama oranları %2, 4 ve 6 olarak verilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri öz direnç ölçümleri ile belirlenmiştir. ZnS ve ZnS:Mn filmlerin öz dirençleri (ρ) dört-nokta yöntemi ile ölçülmüş olup ZnS filmi için $4.07 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, %2 Mn-katkılı ZnS:Mn filmi için $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, %4 Mn-katkılı ZnS:Mn filmi için $4.89 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, %6 Mn ZnS:Mn filmi için $4.26 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ olarak bulunmuştur. Elektriksel iletkenlikler ise sırasıyla 2.46×10^{-6} , 9.55×10^{-6} , 2.05×10^{-6} ve $2.35 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ olarak verilmiştir. Elde edilen bütün filmlerin elektriksel iletkenliklerinin yüksek olduğu ifade edilmiş olup Mn katkılamanın elektriksel özelliklere çok fazla etkisi olmadığı iddia edilmiş ve filmlerin n-tipi iletkenlik gösterdiği sonucu çıkarılmıştır. Katkısız ve Mn-katkılı ZnS filmlerin 300-900 nm dalga boyları aralığında geçirgenlik, soğurma ve yansımaya spektrumları incelenmiş olup optiksel bant aralığı enerjisi (E_g) ve Urbach enerjisi (E_0) bulunmuştur. Filmlerin optik bant aralığı (E_g) 3.75-3.90 eV aralığında ve Urbach enerjisi (E_0) 444-657 meV aralığında bulunmuş olup optiksel bant aralığının Mn katkılama oranının artırılması ile arttığı ifade edilmiştir (Ozutok ve ark., 2012).

ZnS:Mn nanokristal ince filmler cam, silisyum ve kuartz alt tabanlar üzerine KTY yöntemi kullanılarak 60 °C'de üretilmiştir. Filmleri üretmek için kullanılan depolama çözeltisinin pH değeri 6'ya çıkana kadar NaOH eklendiği belirtilmiştir. Hazırlanan çözeltide çinko iyonları için toksik olmayan bir kompleks yapıcı madde olarak sitrat iyonları ve sülfür kaynağı olarak da TAA kullanılmıştır. 60 °C'de 1 saat

ve 4 saatte silisyum alt taban üzerine depo edilen ZnS:Mn ince filmlerdeki Zn/S oranı RBS analizi ile incelenmiştir ve bu oran 1/0.98 olarak verilmiştir. Ayrıca RBS analizi ile filmlerin oksijen içermediği, Zn(OH)₂ veya ZnO gibi safsızlıkların oluşmadığı iddia edilmiştir. Silisyum üzerine 4 saatte depolanan filmin EDX analizi ile de Zn/S atomik oranı incelenmiştir. Cam alt tabanlar üzerine depo edilen ZnS:Mn ince filmler için Zn/S ve Mn/Zn atomik oranları EDX analizi ile belirlenmiştir. Kuartz alt taban üzerine 60 °C'de 4 saatte depolanan ZnS:Mn ince filmler için yapılan ATR-FTIR analizinin RBS analizi ile aynı sonuçları verdiği belirtilmiştir. Cam alt taban üzerine 60 °C'de 4 saatte elde edilen ZnS:Mn ince filmin XRD analizlerine göre kırınım pikleri $2\theta = 28.56^\circ$, 48.24° ve 57.05° olarak belirlenmiş olup bu kırınım piklerinin kübik β -ZnS yapısına ait (111), (220) ve (311) yansıma düzlemlerine karşılık geldiği ifade edilmiştir. ZnS:Mn ince filmlerin 3-5 nm aralığındaki parçacık büyüklüğüne sahip nanokristallerden oluştuğu XRD verileri ile Debye-Scherrer formülü kullanılarak elde edilmiştir. XRD verilerine göre elde edilen nanokristallerin büyüklükleri TEM görüntüleri ile de doğrulanmıştır. Cam alt tabanlar üzerine farklı depolama süreleri (1-4 saat) ile üretilen filmlerin görünür bölgede %70'in üzerinde geçirgenlik gösterdiği, UV-vis geçirgenlik spektroskopisi ile 250-900 nm dalga boyları aralığında elde edilen geçirgenlik ve yansıma spektrumları ile analiz edilmiştir. Bu spektrumlar kullanılarak kırılma indisi (n), sönüm katsayısı (k), soğurma katsayısı (α), dielektrik sabiti (ϵ) ve optik bant aralığı (E_g) hesaplanmıştır. Film kalınlıkları 42-112 nm aralığında bulunmuş depolama süresinin arttırılması ile film kalınlığının arttığına dikkat çekilmiştir. Optik bant aralığının (E_g) 3.98-4.0 eV arasında değiştiği belirlenmiş olup depolama süresinin artmasıyla bu değerin azaldığı vurgulanmıştır. Depolama süresinin arttırılmasıyla kırılma indisi (n) ve reel dielektrik sabiti (ϵ_1) değerlerinin arttığı, imajiner dielektrik sabiti (ϵ_2) ve optik bant aralığı değerlerinin azaldığı ifade edilmiştir (Sahraei ve ark., 2013). Mn-katkılı ZnS ince filmler spin kaplama yöntemi kullanılarak cam alt tabanlar üzerinde elde edilmiştir. ZnS'ye %9 oranında Mn-katkılaması yapılmış olup hazırlanan depolama çözeltilerine farklı miktarlarda (0,1, 2, 4 ve 5 g) PVA (polivinil alkol çözeltisi) eklenmiştir. Elde edilen filmlerin XRD analizi ile kübik ZnS yapısına ait (111), (220) ve (311) yansıma düzlemlerine karşılık gelen kırınım piklerinin

gözlemlendiği belirtilmiştir. Örgü parametresi $a=5.4 \text{ Å}$, ortalama parçacık büyüklüğü ise $\sim 3 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır. UV-vis spektrofotometresi kullanılarak 300-800 nm dalga boyları aralığında elde edilen soğurma spektrumlarından hareketle doğrudan bant aralığı (E_g) 3.73-3.89 eV aralığında bulunmuştur. Filmlerin SEM, TEM ve PL analizleri yapılmış olup elde edilen bütün sonuçlar PVA miktarı ile ilişkilendirilmiştir (Thi ve ark., 2013).

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$ ve 0.1) nanokristal ince filmler sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Mn katkı oranının $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanokristal ince filmlerin yapısal, optiksel ve manyetik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Mn-katkılı ve katkısız ZnS ince filmlerin XRD verilerine göre belirlenen kırınım piklerine karşılık gelen yansıma düzlemleri (002), (101), (102) ve (002) olarak verilmiş olup ZnS'nin polikristal hekzagonal yapısına ait olduğu saptanmıştır. Bu yansıma düzlemlerinden (002) düzleminin, gözlemlenen diğer kırınım piklerinden daha keskin bir kırınım pikine sahip olduğu vurgusu yapılmıştır. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ince filmlerin optiksel özellikleri spektrofotometre ile 300-900 nm dalga boyları aralığında elde edilen optiksel geçirgenlik ve soğurma spektrumları ile belirlenmiştir. Mn katkılama oranının artırılmasıyla soğurma kenarının düşük dalga boylarından yüksek dalga boylarına geçtiği ve maviye kaydığı ifade edilmiştir. Soğurma katsayısından hareketle optik bant aralığının (E_g) 3.23-3.59 eV aralığında değiştiği ve Mn katkılama oranının artırılması ile optik bant aralığının azaldığı belirlenmiştir. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanokristal ince filmlerin manyetik açıdan nasıl davrandığını belirlemek için $\pm 10 \text{ kOe}$ aralığında 5 ve 300 K sıcaklıkta alınan M-H (manyetizasyon-manyetik alan) manyetik histeresis eğrileri ile 0-300 K aralığında 500 Oe manyetik alan altında M-T (manyetik alan-sıcaklık) eğrisi ile belirlenmeye çalışılmıştır. %2, 5 ve 10 Mn-katkılı ZnS nanokristal ince filmlerin 5 K sıcaklıkta elde edilen M-H eğrisinden paramanyetik davranış gösterdiği ve 300 K sıcaklıkta alınan M-H eğrisinden ferromanyetik davranış gösterdiği ifade edilmiştir. Manyetik özellikler açısından yapılan incelemeler sonucunda filmlerin oda sıcaklığında ferromanyetik davranış gösterdiğine karar verilmiştir. Bu davranışa çinko boşlukları, sülfür boşlukları veya dolaylı Mn-S-Mn etkileşimleri gibi nokta kusurlarının sebep olabileceği iddia edilmiştir (Göktaş ve Mutlu, 2014).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Tez kapsamında elde edilen ZnS ve Mn-katkılı $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin üretilmesinde kullanılan tüm materyaller birbirine önemli derecede bağlı olmakla birlikte her bir materyali hazırlama aşaması birbirinden farklıdır. Bu bölümde, filmleri elde etmede kullanılan tüm materyallerin kullanım amacı ve hazırlama aşamaları ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

3.1.1. Alt Tabanların Hazırlanması

Elde edilecek ince filmin özellikleri, alt tabanların iyi bir şekilde temizlenmesine bağlıdır. Temizleme işlemi süreçleri; çekirdeklenme yerlerini oluşturmak için alt taban yüzeyini aşındırır ve bu aşınma depolama sırasında ince filmlerin alt taban yüzeyine yapışmasını sağlar.

Bu çalışmada $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$ ebatlarındaki cam alt tabanlar kullanılmış olup temizleme işlemi sistemli bir şekilde yapılmıştır. Camlar kromik asitte 5 dk bekletilerek çeşme suyunda durulanmıştır. Sonrasında deterjanlı suda temizlenerek tekrar çeşme suyunda durulanmış ve deiyonize sudan geçirilmiştir. Son olarak %99.9 saflıkta etil alkolde 10 dk bekletildikten sonra yeniden deiyonize sudan geçirilmiş ve 100°C 'ye ayarlanan etüvde 2 saat boyunca kurutulmuştur.

3.1.2. Tampon Çözeltinin Hazırlanması

Az miktarda asit ve baz ilavesiyle pH'si pratik olarak değişmeyen çözeltilere tampon çözeltiler denir. Bu çözeltilerin bir özelliği de belirli oranlarda seyreltilmekle pH'nin değişmemesini sağlamaktır.

Bu tez kapsamında elde edilen ince filmler bazik ortamda elde edilmiştir ($\text{pH}=10.7$). pH'si 10.7 olan $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tampon çözeltiyi elde etmek için 7 g NH_4Cl

ve 57 ml %25 saflıkta derişik NH_3 'ten oluşan çözelti saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır (Demir ve ark 1984, Gümüş 1998, Göde 2007).

3.1.3. Depolama Çözeltilerinin Hazırlanması

Bu çalışmada ZnS ve ZnS'ye Mn-katkılı $\text{Zn}_{1-x}\text{SMn}_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmleri elde etmek için kullanılan kimyasal malzemeler, depolama çözeltisindeki işlevleri göz önünde bulundurularak titizlikle seçilmiştir. Filmleri elde etmek için kullanılan çinko kaynağını belirleyebilmek için çinko sülfat heptahidrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), çinko asetat dihidrat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], çinko nitrat heksahidrat [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ve çinko klorür (ZnCl_2) bileşikleri ile film büyütme koşulları aynı olacak şekilde deneyler tekrarlanmış olup çinko sülfat heptahidrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dışındaki diğer çinko kaynakları ile arzu edilen film elde edilmediğinden çalışmaya $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ile devam edilmiştir.

Filmleri elde etmek için TEA [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$], Zn'nin çözelti içinde yavaş oluşmasını sağlayarak tepkimeyi yavaşlatmak ve çökelmenin hemen oluşmasını engellemek için kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmalar sırasında sülfür kaynağı olarak hem TA ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) hem de tiyoüre ($\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$) kullanılmış olup TA kullanıldığında çökelmenin çabuk gerçekleştiği ve dolayısıyla cam alt taban üzerinde film oluşmadığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle çalışmada sülfür kaynağı olarak tiyoüre ($\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$) tercih edilmiştir.

TSS ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ise çözelti içindeki metal bağların düzenlenebilmesi için kullanılmış olup, pH değerini sabit tutabilmek için amonyak / amonyum klorür ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) ($\text{pH}=10.7$) tampon çözeltisi kullanılmıştır.

Bir ZnS filmi elde etmek için 20,8 ml'lik depolama çözeltisi aşağıdaki bileşenlerden elde edilmiştir.

- 2.5 ml 1 M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Çinko sülfat heptahidrat)
- 0.5 ml 3.75 M $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (TEA)
- 2.5 ml $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ Tampon çözelti ($\text{pH}=10.7$)
- 0.8 ml 0.66 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TSS)

- e. 2.5 ml 1 M N_2H_4CS (Tiyoüre)
- f. 12 ml deiyonize su

ZnS filmleri elde etmede kullanılan depolama çözeltisine $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ bileşiği ilave edilerek Mn katkılanması yapılmış olup $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin üretilmesi için kullanılan depolama çözeltileri hazırlanmıştır.

3.2. Metod

İnce film üretimi, entegre edilecek malzemeye göre pahalı olmayan bir yöntemdir çünkü üretilmek istenilen büyük ve geniş örnekler değil, kaplanmak istenilen alt taban malzemeye göre kolayca biriktirme işlemi yapılabilen bir yöntemdir. İnce filmlerin beklenen fonksiyonları gösterebilmeleri için uygun kalınlık, bilyşim ve karakteristik özelliklere sahip olmalıdırlar. Temel olarak ince filmler, malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değıştirilmesine imkan sağlayan depolama teknikleri, depolanacak olan malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre farklı üretim metodları ile hazırlanabilmektedir. Bu metodların birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Ancak parçacık büyüklüğü yönünden uygun boyutlara ve yüksek homojenliğe sahip, istenilen stokiyometride örneklerin elde edilmesiyle malzeme kalitesinin artırılabilmesi ince film üretim metodlarının ortak hedefidir.

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında elde edilen ZnS ve $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmleri üretmede kullanılan kimyasal depolama yöntemi ve kullanılan analiz metodları ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

3.2.1. Malzeme Üretim Metodu

3.2.1.1. Kimyasal Depolama Yöntemi (KDY)

Kimyasal depolama yöntemi (KDY) bir çözeltide gerçekleşen reaksiyon yardımıyla katı bir alt taban üzerinde ince film oluşturma tekniğidir ve bu yöntem

çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. Kimyasal depolama tekniği sülfürlü, selenürlü, oksitli ve üçlü bileşiklerin depolanmasında geniş ölçüde kullanılmaktadır (Eze ve Okeke 1997).

İnce filmi hazırlamak için kullanılan teknikler arasında kimyasal depolama yöntemi maliyeti oldukça ucuz ve basit olan bir yöntemdir. Kimyasal depolama yönteminde film kalitesine ve filmin kalınlığına etki eden parametrelere örnek olarak çözeltinin pH değeri, sıcaklığı ve reaksiyon zamanı, çözücü konsantrasyonu, kullanılan katalizörlerin yapısı ve konsantrasyonu, kurutma ve kurutma atmosferi verilebilir (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

Kimyasal depolama yönteminin hızlı, tehlikesiz, kolay, düşük sıcaklık ve atmosfer basıncında uygulanabilen bir yöntem olması, bu yöntemin diğer ince film üretim tekniklerine göre daha avantajlı olmasını sağlamaktadır. Bütün bu avantajların yanı sıra tekrarlanabilir olması sebebi ile araştırmacıların dikkatini çekmektedir (Bode, 1966). Kimyasal depolama yönteminin geniş yüzeylere yarıiletken ince film kaplamak için çok uygun olması ve düşük maliyetli olması, bu yöntemin en önemli tercih edilme sebepleri arasındadır. Bu nedenle gelişmekte olan ülkelerde; metal organik kimyasal biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, püskürtme, elektrokimyasal depolama, iyon demeti ile kaplama ve manyetik sıçratma gibi teknik olarak daha gelişmiş fakat yüksek maliyetli ince film üretim tekniklerini kullanabilmek pek mümkün olamamaktadır (Chopra ve Das, 1983). Bununla birlikte kimyasal depolama yöntemi dışında ismi geçen diğer ince film üretim teknikleri beraberinde bazı problemleri getirmektedir. Örneğin, buharlaştırma ve püskürtme tekniklerinde iyi bir stokiyometri elde etmek zordur ve bu teknikler yüksek sıcaklık gerektirmektedir. Üretilen bazı filmlerde görünür bölgede kayıp ve/veya termal kayıp oluşmakta ve bu iki problem filmlerin üretim tekniğinden kaynaklanmaktadır. Bu sebeple kullanılan ince film üretim tekniği düşük maliyetle çalışmaya ve geniş yüzey kaplamalarına engel teşkil etmektedir. Oysaki kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen filmlerde bu gibi problemler oluşmamakta olup bu yöntem kristal fazlarda iyi bir stokiyometriye sahip filmler elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Nair ve Nair 1987, Ezema ve Okeke 2002).

Kimyasal depolama yönteminde alt tabanlar üzerine elde edilen ince filmlerin büyüklüğü için depolama çözeltisinin hacmi önem kazanmakta ve buna bağlı olarak alt taban ile çözelti hazırlanacak beher seçimi yapılmaktadır. Depolama çözeltisi hazırlanırken çözelti içinde çökeltme oluşmaması için çözelti iyice karıştırılarak istenilen hacimdeki beherlere boşaltılmaktadır. Film üzerinde düzensiz parçacık çökmesi ile film kalitesinin bozulmasını önlemek amacıyla alt tabanlar beher içine dik olacak şekilde daldırılmaktadır. Daldırma işleminin akabinde beherler belirlenen bir depolama süresinde belli bir depolama sıcaklığı altında bekletilerek filmler elde edilmektedir. Kimyasal depolama yöntemi genelde 27-80°C aralığındaki düşük sıcaklıklarda çalışılan bir yöntemdir.

Kimyasal depolama yönteminde aşağıda verilen dört temel prensibi sağlayan herhangi bir bileşik kullanılabilir (Güneri, 2009).

- a. Bileşik, basit çökeltmeyle yapılabilir. Bu genel olarak iyonik reaksiyonla oluşturulan bir stokiometrik bileşiğin oluşumunu temsil eder.
- b. Bileşik, kullanılan çözeltide nispeten kararlı olmalıdır.
- c. Bileşik, çözeltide kimyasal olarak kararlı olmalıdır.
- d. Eğer reaksiyon serbest anyonlar yoluyla sağlanıyorsa, anyonu ani çökeltmeden korumak için yavaş olarak üretilmesi sağlanmalıdır. Reaksiyonun yavaşlatılmasıyla çözelti içinde büyük parçacıkların çökmesi engellenmiş olur.

Son yıllarda çözelti büyütme teknikleri ile geniş yüzey uygulamalarında yarı kararlı ve alışılmışın dışında hem katkılı hem de katkısız yarıiletken ince filmleri elde edebilmek için, depolama süresince gerçekleşen kimyasal olayların anlaşılması oldukça önemlidir.

3.2.1.2. Kimyasal Depolama Sürecinde İnce Film Büyütme Kinetikleri

Bir ince filmin depolanması üç adımda gerçekleşmekte olup bu adımlar aşağıda sırası ile verilmiştir.

- a. Moleküler / atomik / iyonik türlerin oluşumu
- b. Oluşan türlerin taşınması
- c. Oluşan türlerin yoğunlaşması

Kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen ince filmlerin depolanmasındaki temel prensip; depolama çözeltisinden istenilen bileşiğin kontrollü çökmesinin sağlanmasıdır (Chopra ve Das 1983, Ezekoye ve ark. 2013).

Depolama sürecinde ince filmin büyüme kinetikleri, çözeltiye daldırılan yüzeyde oluşan çekirdeklenme yerlerinde kalkojenin iyon-iyon çöktürme yolu ile belirlenebilmektedir. Temiz bir yüzeye homojen sistemden kritik çekirdeklerin oluşabilmesi için bir periyot gerekmektedir. Bu nedenle başlangıçta filmin büyüme oranı ihmal edilebilir. İnce filmin oluşması için depolama çözeltisinin kendiliğinden çökmesini engellemek önem taşımaktadır. Çökmeyi engellemenin bir yolu iyon-iyon reaksiyonun kontrollü oluşmasını sağlamaktır. Bu bağlamda iyon-iyon reaksiyonunun kontrolü; denge reaksiyonuna göre serbest iyon sayısının kontrollü elde edilmesi ve metal iyonunun oldukça kararlı bir kompleksinin kullanılması ile gerçekleştirilebilmektedir.

Bir maddenin belli bir çözücünün belli bir miktarında, belli basınç ve sıcaklıkta çözünebilen en fazla miktarı o maddenin çözünürlüğü olarak tanımlanmaktadır. Her maddenin belli bir çözücüde çözünebileceği madde miktarı yani, denge noktası farklıdır. Denge noktasında çözünme devam eder, ancak bunun karşısı yani çözeltiden çözünenin ayrılarak katı üzerinde toplanması olayı da aynı miktarda ve aynı sürede oluşmaktadır. Böyle bir çözeltiye çözünenin kristali katılırsa kristalin büyüklüğünün değişmediği ancak şeklinin değiştiği görülür.

Az çözünür AB katısı suya yerleştiğinde; bir miktar çözünmemiş AB katısı ve bu katı ile etkileşim halinde olan A^+ ve B^- iyonlarını içeren çözelti elde edilebilir. Bu durumda az çözünen ve katı fazı oluşturan bileşik ile çözeltideki iyonlar arasında bir denge oluşmuştur (Pathan ve Lokhande, 2004). Bu denge heterojen olup;



bağıntısı ile tanımlıdır. Kütlelerin etki yasasına göre,

$$K = [C_A^+ \cdot C_B^-] / C_{AB} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. Burada C_A^+ , C_B^- ve C_{AB} sırasıyla çözeltideki A^+ , B^- ve AB 'nin yoğunluğu olarak tanımlıdır. Saf AB katısının yoğunluğu,

$$C_{AB}(S) = \text{sabit} = K' \quad (3.3)$$

olarak tanımlanırsa (3.2) bağıntısı,

$$K = [C_A^+ \cdot C_B^-] / K' \quad (3.4)$$

şeklini alır ve

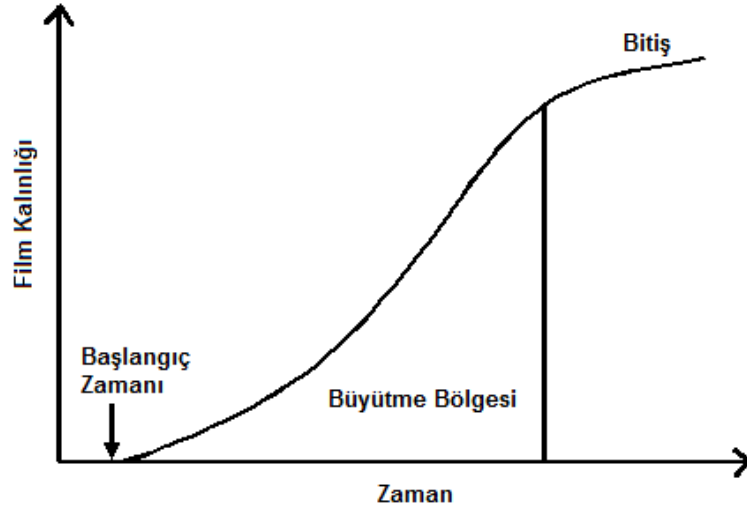
$$KK' = C_A^+ \cdot C_B^- \quad (3.5)$$

olarak tanımlanır. Bu bağıntıda K , K' sabittir ve çarpımları K_s olarak tanımlıdır. Bu durumda (3.5) bağıntısı,

$$K_s = C_A^+ \cdot C_B^- \quad (3.6)$$

şeklinde yeniden düzenlenebilir. Burada K_s çözünürlük çarpımı (SP) ve $C_A^+ \cdot C_B^-$ iyonların çarpımı (IP) olarak tanımlanmaktadır (Pathan ve Lokhande, 2004). Çözeltide çökelme oluşup oluşmayacağının ölçütü; SP ve IP'nin karşılaştırılmasıdır. $IP > SP$ ise çözeltide çökelme meydana gelir ve çözelti aşırı doymuş çözelti olarak bilinir. $IP=SP$ durumu oluşuncaya kadar film büyüme oranı hızla artmakta ve çekirdeklenme oluşmaktadır. Dolayısı ile film nihai bir kalınlığa sahip olmaktadır (Şekil 3.1). $IP=SP$ durumu iyonik denge şartı olarak bilinir ve bu durumda çözelti tam doymuş çözeltidir. $IP < SP$ durumunda ise çökelme oluşmaz ve sistem

doymamış çözelti olarak tanımlanır. Bu durumda ise $IP=SP$ iyonik denge şartı sağlanana kadar katı çözelti içinde erimeye devam eder.



Şekil 3.1. Depolama süresiyle film kalınlığının değişimi (Güneri, 2009)

Yüzey üzerindeki kararlı büyütme merkezlerinin sayısı $N(t)$, yüzey üzerindeki aktif noktaların toplam sayısının (N_0) bir fonksiyonu olarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Pathan ve Lokhande, 2004).

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-At)] \quad (3.7)$$

Burada A , çekirdekleşme hızı sabiti olarak tanımlanmıştır. Bu kararlı büyüme merkezleri sayısından hareketle iki ve üç boyutlu büyütmeyi tanımlayabilmek için çeşitli modeller ileri sürülmüştür (Pathan ve Lokhande, 2004).

Alt taban yüzeyindeki çekirdeklerin oluşum hızı çözeltinin aşırı doymuş olmasına ve dolayısıyla iyon-iyon etkileşimlerine sıkı sıkıya bağlıdır. Bu nedenle kimyasal depolamada aşırı doymuş çözelti kullanılması bir gerekliliktir, diğer bir deyişle depolama çözeltisinde kullanılan metal ve kalkojenlerin yoğunluğu (IP) elde edilmek istenen katının çözünürlük çarpımını (SP) geçmek zorundadır. Çünkü bu durum oluşmazsa, yüzey üzerinde parçacık büyümesi devam edemez ve dolayısıyla film oluşmaz. Aşırı doymuş çözeltilerde parçacıkların büyümesi oldukça yavaş

gerçekleşmektedir. Bu bağlamda film kalınlığı; metal ve kalkojen yoğunluğu ile doğrudan ilintilidir (Niesen ve De Guire 2001, Ezekoye ve ark. 2013).

Depolama sıcaklığı ve süresi, çözeltide kullanılan kalkojen kaynakları gibi ince film büyütme parametrelerinin, kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen ince film özelliklerine etkileri birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiş ve literatürdeki yerini almıştır (Skoog ve West 1963; Lincot ve Borges 1992; Pathan ve Lokhande 2004; Ezekoye ve ark. 2013).

Buraya kadar anlatılan bilgiler ışığında; kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen ince filmlerin kalınlığı ve depolanma hızının hem çekirdek merkezlerinin sayısına hem de çözeltinin aşırı doymuş olmasına ($IP > SP$) önemli derecede bağlılık gösterdiği çok açıktır. Sonuç olarak ince film büyüme kinetikleri, çözelti içine daldırılmış yüzey üzerindeki büyüme ve çekirdeklenme süreçlerine, sıcaklığa, iyonların çözelti içindeki yoğunluğuna ve iyon-iyon etkileşimlerine son derece bağlıdır.

3.2.1.3. Kimyasal Depolama Reaksiyonlarına Teknik Bakış

Kimyasal depolamada, depolama çözeltisi bir veya daha çok M^{+n} metal tuzu ve bir X ($X = S, Se, O$) kalkojen kaynağı içermektedir. Kalkojen kaynağı için genellikle kompleks yapıcı bileşikler kullanılmaktadır. Örneğin, sülfür iyonu (S^{2-}) için tiyüüre (N_2H_4CS), selenür iyonu (Se^{2-}) için selenourea (N_2H_4CSe) kullanılmakta ve çözeltide kullanılan su başlangıçta hidroksit iyonları (OH^-) formunda oksijen sağlamaktadır (Niesen ve De Guire, 2001). Genel olarak depolama çözeltisinde oluşan kimyasal olaylar aşağıda verilmiştir;

- Kompleks yapıcı ve su arasında denge oluşumu,
- Kalkojen kaynağının hidrolizi,
- $[M(L)_i^{n-ik}]$ iyonik metal-ligant kompleksinin oluşumu/çözünmesi.

Kompleks yapıcının veya ligantın çözelti içerisinde ayrışması, metalik iyonların serbest kalmasını yavaşlatarak çözeltinin kendiliğinden çökmesini

engellemektedir. Bu şekilde katı oluşum hızı kontrol edilerek katı bileşiğin oluşumu sağlanmaktadır (Chopra ve Das 1983, Ezekoye ve ark. 2013). Reaksiyon hızının yavaşlatılmasına bir örnek olarak kompleks yapıcı ve su arasındaki denge oluşumu verilebilir. Böylece katı oluşum hızı bir dereceye kadar kontrol edilebilir (Chopra ve Das 1983, Ezekoye ve ark. 2013).

Kimyasal depolama süreçlerinde istenilen katı ürünü oluşturmak için bir kalkojen kaynağı ile çözünen bir metal kompleksi reaksiyona girer. Kalkojen anyonların kaynağının yani hidroliz oranının, pH, sıcaklık ve kalkojen kaynağı konsantrasyonundaki ayarlamalar ile kontrol edilebilir olması, oksit içeren ve içermeyen ince filmler arasındaki en temel farklılıktır. Oksit filmlerin kimyasal depolanmasında kalkojen kaynağı sudur. Oksit içermeyen filmlerde ise su dışında kalkojen kaynakları gerekmektedir.

Tez kapsamında kompleks yapıcı olarak TEA, metal bağların düzenlenebilmesi için TSS, kalkojen kaynağı olarak tiyoüre kullanılmıştır ve bu kimyasalların kullanımı ile ilgili ayrıntılı bilgi depolama çözeltilerinin hazırlanması başlığı altında anlatılmıştır.

3.2.1.4. ZnS ve $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmlerin Elde Edilmesi

ZnS ince filmler $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, TEA, NH_3/NH_4Cl tampon çözeltisi, TSS, N_2H_4CS ve deiyonize su karışımından oluşan depolama çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir. Hazırlanan depolama çözeltisi uygun temiz bir behere konularak manyetik karıştırıcıda homojen olana kadar karıştırılmıştır. Sonra temizlenmiş $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$ boyutlarındaki cam alt tabanlar bu beher içine dik olacak şekilde daldırılmıştır. Böylece film üzerinde düzensiz parçacık çökmesi ile film kalitesinin bozulması önlenmiştir.

Filmlerin oluşma sürecinde depolama sıcaklığı $80^\circ C$ 'de sabit tutulmuş olup depolama süreleri bir kez daldırma için 4, 6, 8 saat olarak alınmıştır. Depolama sürelerinin değiştirilmesi ile uygun kalınlıklarda ZnS ince filmler elde edilmiştir.

ZnS ince filmleri için film büyütme koşulları aynı olacak şekilde depolama çözeltisine farklı oranlarda $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ bileşiği ilave edilerek Mn katkılanması

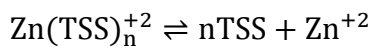
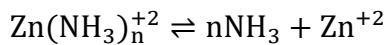
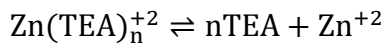
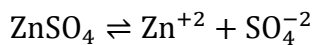
yapılmış olup $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmler elde edilmiştir. Daldırma işlemi bittikten sonra filmler deiyonize su ile iyice yıkandıktan sonra kurutulmuştur.

Oluşan ZnS ve Mn-katkılı $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin karakterizasyonunun yapılabilmesi için cam alt tabanların iki yüzünde oluşan filmlerin bir tarafı kromik asitle temizlenmiş ve yeniden deiyonize sudan geçirilerek 24 saat süre ile kurumaya bırakılmıştır. Filmler nemsiz ortamda muhafaza edilmiştir.

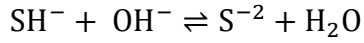
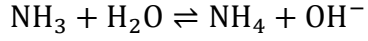
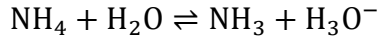
3.2.1.5. ZnS ve $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmlerin Depolanma Sürecinde Gerçekleşen Kimyasal Reaksiyonlar

Tez kapsamında elde edilen ince filmler, depolama süresince gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşmuştur. İnce filmleri elde etmek için kullanılan $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, TEA, NH_3/NH_4Cl tampon çözeltisi, TSS, N_2H_4CS ve deiyonize suyun çözelti içindeki işlevleri kısım 3.1.3'de anlatılmıştır.

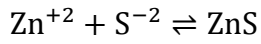
TEA, TSS ve NH_3 'ün depolama çözeltisi fonksiyonu çinko ile kompleks oluşturmak ve oluşan çinko kompleksinin kontrollü bir şekilde ortama Zn^{+2} iyonlarını vermektir. Buna göre depolama sürecinde Zn^{+2} iyonlarının ortama verilebilmesi için gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Dona ve Herrero 1997, Vidal ve ark. 1999, Ben Nasr ve ark. 2006, Göde 2007).



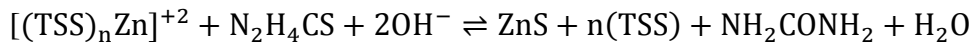
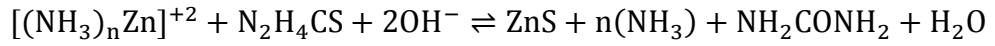
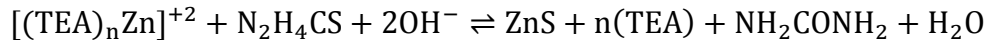
Tampon çözelti hidroksit iyonunu oluşturarak tiyoüreden S^{-2} iyonunu açığa çıkartmaktadır. Bu durumda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Dona ve Herrero 1997, Vidal ve ark. 1999, Ben Nasr ve ark. 2006, Göde 2007).



Açığa çıkan S^{-2} iyonları, çinko kompleksinden kontrollü bir şekilde açığa çıkan Zn^{+2} iyonu ile çinko sülfür (ZnS) filmini aşağıdaki gibi oluşturmaktadır.



Depolama süresince kullanılan ligantlardan (TEA, NH_3 ve TSS) ZnS'nin oluşumu aşağıdaki reaksiyonlarda sırası ile verilmiştir.



3.2.2. Malzeme Analiz Metodları

Bu bölümde tez kapsamında elde edilen ince filmlerin optiksel, elektriksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi ile bilgiler ayrıntılı şekilde anlatılmıştır.

3.2.2.1. Optiksel Özelliklerin Belirlenmesi

Tez çalışmasında elde edilen ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için oda sıcaklığında hem soğurma (A) hem de optik geçirgenlik (%T) spektrum ölçümleri Şekil 3.2'de gösterilen Perkin Elmer UV/vis Lamda 2S spektrofotometresi kullanılarak $\lambda = 300-1100$ nm dalga boyu aralığında alınmıştır. Sistemin önce zemin düzeltmesi yapılarak camdan geçen ışınım %100 olarak normalize edilmiştir. Böylece numuneler üzerinden okunacak oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri alt taban soğurmasından bağımsız hale getirilmiştir.

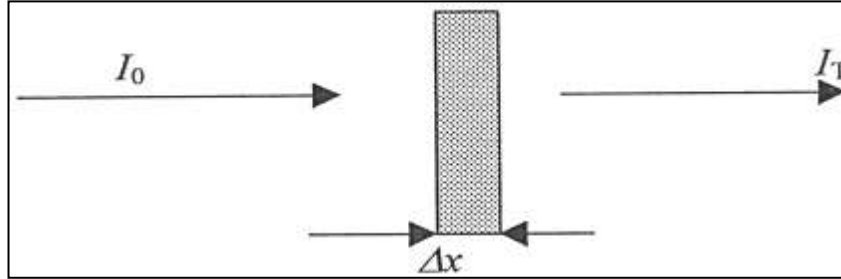


Şekil 3.2. Perkin Elmer UV/vis Lamda 2S Spektrofotometresi

3.2.2.1.(1). İnce Film Optiğine Teknik Bakış

Şekil 3.3'de gösterilen tek renkli ışık demetinin soğurucu özelliğe sahip ince film üzerine düşürüldüğünü düşünelim. Gelen ışığın bir kısmının ilk yüzeyden ve

diğer kısmının örnekten ayrıldığı yüzeyden yansıdığı gerçeğini ihmal edelim. Böylece gelen ışığın şiddeti I_0 ve ortamdan geçen ışığın şiddeti I_T olmak üzere iki değere sahip oluruz.



Şekil 3.3. İnce filmde temel soğurmanın temsili gösterimi (Meyer-Arendt, 1972)

Işığın iki ya da daha ince Δx kalınlığındaki tabakalardan geçtiğini düşünelim. Soğurma katsayısı, verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışın şiddetinden bağımsız olacaktır. Böylece Δx kalınlığındaki plakanın arkasına yerleştirilen ikinci plaka ile ilk plakadan geçen ışığın şiddeti biraz daha azalacaktır. Ancak buraya gelen ışık şiddeti birinciye gelenden az olacağından daha az kayıp olacaktır. Fakat mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır ve bu durum N tane tabaka için de geçerlidir.

Şekil 3.3'e göre ışık Δx kalınlığındaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti $-\Delta I$ kadar azalır, azalma ilk şiddet ve Δx 'e bağlıdır. Buna göre;

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

eşitliği yazılabilir ve buradan soğurma katsayısı,

$$\alpha = -\frac{1}{I_0} \frac{\Delta I}{\Delta x} \quad (3.9)$$

olarak elde edilir. Katmanları dx gibi çok küçük kalınlıklara indirgersek, ışık her katmanı geçerken soğurulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan dI/I_0 oranı,

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

şeklini alır. Toplam x kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade $x = 0$ 'da I_0 ve $x = x$ 'de I olmak üzere integre edilirse;

$$I_T = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.11)$$

denklemini bulunur. Bu denklem soğurma yasası olarak bilinir ve Lambert tarafından geliştirilmiştir. Optik soğurma için Beer-Lambert yasası,

$$\alpha = \frac{1}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} \quad (3.12)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $I(\lambda)$ ışık şiddetini ve x ortam içinde alınan yolu göstermektedir. Işığın dik açı ile gelmesi durumunda yansıma katsayısı,

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (3.13)$$

şeklinde yazılabilir. Burada n_1 ve n_2 , birinci ve ikinci ortamların kırılma indislerinin gerçel kısmı, k ise sanal kısmı olarak bilinir ve R yansıma katsayısıdır. Görünür bölgede n , k 'dan çok büyük olduğu için k^2 terimi ihmal edilebilir. Böylece (3.13) denklemini aşağıda verilen (3.14) eşitliğine indirgenebilir.

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (3.14)$$

Girişim ihmal edildiği zaman x kalınlığındaki bir ince filme I_0 şiddetindeki tek renkli ışık düşürülürse film içerisine giren ışık miktarı I ,

$$I = (1 - R)I_0 \quad (3.15)$$

şeklinde yazılabilir. Film sonuna ulaşan ışık şiddeti,

$$I = I_0(1 - R)e^{-\alpha d} \quad (3.16)$$

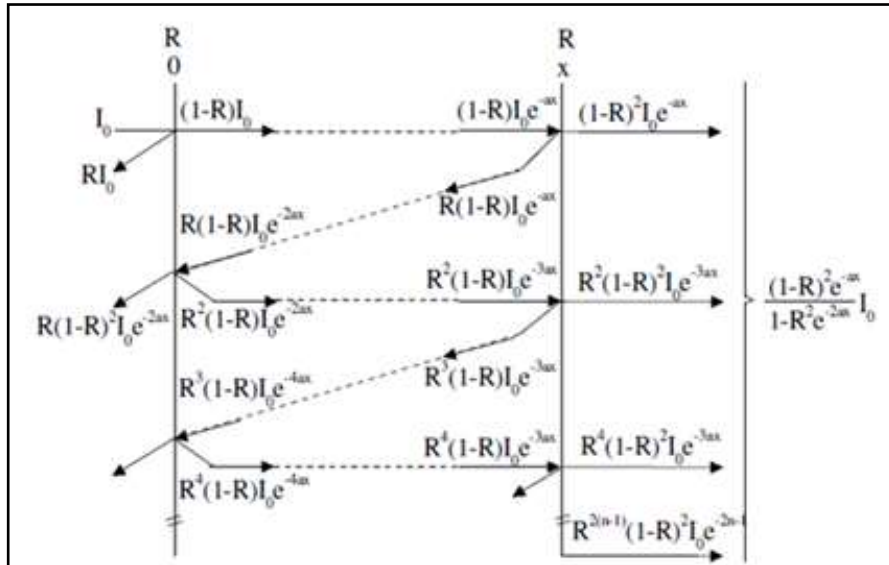
eşitliği ile filmde geçen ışık miktarı,

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

eşitliği ile ve geriye yansıyan ışık miktarı ise

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

eşitliği ile tanımlanır. İç yansımalar Şekil 3.4'de gösterildiği gibi devam ettirilebilir.



Şekil 3.4. İnce filmde çok yansımali ışık geçirimi (Gümüş 1998, Güneri 2009)

Şekil 3.4'de film kalınlığı x olarak alınmıştır ve yansıyan ışık miktarının her yansımada,

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

terimi kadar arttığı görülür. Buna göre filmin toplam ışık geçirgenliği,

$$I = (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha x} \left(\sum_n R^{2n} e^{-2n\alpha x} \right) \quad (3.20)$$

şeklinde ifade edilir ve bu ifade geometrik bir seridir. Buna göre toplam geçirgenlik,

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha x}}{1-R^2 e^{-2\alpha x}} \quad (3.21)$$

denklemini ile tanımlanır. (3.21) denkleminde içler dışlar çarpımı yapılır ve $e^{-\alpha x} = y$ tanımı yapılırsa;

$$TR^2 y^2 + (1-R)^2 y - T = 0 \quad (3.22)$$

ile sonuçlanan ikinci dereceden bir denklem elde ederiz. Bu denklem çözüldüğünde elde edilen köklerden biri negatif işaretli olur fakat kökler en küçük sıfır olabileceğinden negatif işaretli kök alınmaz ve buna göre;

$$y = \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 T^2}}{2TR^2} \quad (3.23)$$

bulunur ve soğurma katsayısı,

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \left[-\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 T^2}}{2TR^2} \right] \quad (3.24)$$

elde edilir.

3.2.2.1.(2). Film Kalınlıklarının Tartım Metodu İle Belirlenmesi

Cam alt tabanlar üzerine elde edilen ince filmlerin kalınlıkları tartım metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Tartım işlemi maksimum 210 g tartabilen 0.1 mg hassasiyetli Denver Instrument TP-214 model hassas terazi ile yapılmıştır. Tartım işlemleri iki aşamada yapılmıştır. Cam alt tabanlar temizlenip kurutulduktan sonra ve üzerine film oluşturulduktan sonra tartılmıştır. İki tartım arasındaki fark cam alt taban üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Filmlerin kalınlıkları,

$$t_f = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho_f} = \frac{m_D - m_B}{S \cdot \rho_f} \quad (3.25)$$

formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Burada m_B boş camın kütlesini, m_D film kaplı camın kütlesini ve dolayısıyla Δm filmin kütlesini göstermektedir. ρ_f filmin yoğunluğunu ve S ise cam tabanın yüzey alanını göstermektedir. Film kalınlığı hesaplanırken filmin homojen kalınlıkta olduğu kabul edilmiş olup ZnS için yoğunluk değeri 4.1 g.cm^{-3} olarak alınmıştır (Oikkonen ve ark., 1988).

Tez kapsamında elde edilen ZnS ve Mn-katkılı $\text{Zn}_{1-x}\text{SMn}_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin kalınlıklarının belirlenmesinde tartım metodu kullanılmıştır.

3.2.2.1.(3). Optiksel Sabitlerin Hesaplanması

Filmden geçen ışık miktarını veren (3.17) bağıntısında, $T_s/T_0 = I/I_0$ ve $d = t_f$ yazıp düzenlersek, bağıntı,

$$\frac{T_s}{T_0} = (1 - R)^2 e^{-\alpha t_f} \quad (3.26)$$

şeklini alır. Burada yansıma katsayısı R ve film kalınlığı t_f bilinirse bu eşitlik α için çözülebilir. Buna göre (3.26) bağıntısının çözümü için eşitliğin her iki tarafının logaritması alınırsa,

$$\ln\left(\frac{T_s}{T_0}\right) = \ln(1-R)^2 - \alpha t_f \quad (3.27)$$

eşitliği elde edilir. Soğurma katsayısı α , bağıntıdaki yansıma katsayısı R değeri ihmal edilerek hesaplanabilir. Bu durumda (3.27) bağıntısı yeniden düzenlenirse soğurma katsayısı,

$$\alpha = -\frac{1}{t_f} \ln\left(\frac{T_s}{T_0}\right) \quad (3.28)$$

ile verilir. Ayrıca optik yoğunluk veya bir başka deyişle soğurma,

$$\text{Optik Yoğunluk} = O.D. = A = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (3.29)$$

bağıntısı ile verilir. $T_s/T_0 = I/I_0 = T$ tanımı yapılırsa geçirgenlik denklemi optik yoğunluk cinsinden,

$$T = 10^{-O.D.} = 10^{-A} \quad (3.30)$$

şeklini alır (Pankove 1971, Gümüş 1998, Göde 2007, Miller 2008, Das ve Pandey 2011). (3.30) bağıntısında A terimi spektrofotometreden alınan soğurma verilerini, T terimi ise spektrofotometreden alınan optik geçirgenlik ($\%T$) verilerini ifade etmektedir. Sönüm katsayısı ile soğurma katsayısı arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı,

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (3.31)$$

olarak tanımlıdır (Miller 2008, Das ve Pandey 2011).

Yansıma katsayısı (3.26) bağıntısından hesaplanabilir. Buna göre (3.26) bağıntısında eşitliğin her iki tarafının karekökü alınıp düzenlenirse,

$$R = 1 - \left[\left(\frac{T_s}{T_0} \right) e^{\alpha t_f} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.32)$$

eşitliği elde edilir. Soğurma katsayısını veren (3.28) bağıntısından hareketle geçirgenlik denklemini soğurma cinsinden veren (3.30) eşitliği (3.28)'de yerine yazılırsa,

$$\alpha t_f = A \quad (3.33)$$

sonucuna ulaşılır ve bu eşitlik (3.32)'de yazılırsa,

$$R = 1 - \left[\left(\frac{T_s}{T_0} \right) \exp(A) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.34)$$

ile tanımlı yansıma katsayısını veren bağıntı elde edilmiş olur. Yansıma katsayısı, sönüm katsayısı ve kırılma indisi arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı, (3.13) eşitliğinin çözülmesiyle kırılma indisi,

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (3.35)$$

olarak elde edilir (Das ve Pandey 2011). Dielektrik sabiti,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (3.36)$$

eşitliği ile tanımlıdır. Burada ε_1 reel dielektrik sabiti ve ε_2 imajiner dielektrik sabiti olarak bilinmekte olup aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır (Das ve Pandey 2011).

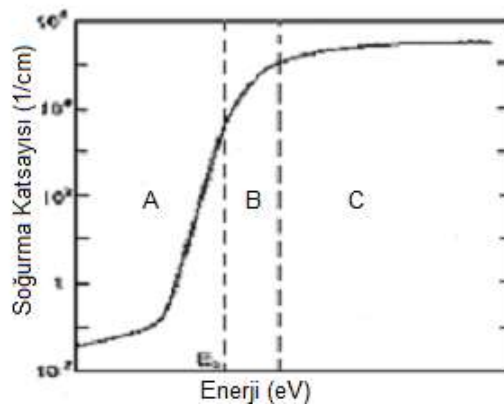
$$\varepsilon_1 = n^2 + k^2 \quad (3.37a)$$

$$\varepsilon_2 = nk \quad (3.37b)$$

Tez kapsamında elde edilen ince filmlerin ZnS ve Mn-katkılı $\text{Zn}_{1-x}\text{SMn}_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) spektrofotometreden optiksel geçirgenlik eğrileri alınmadan önce zemin düzeltmesi yapılarak camdan geçen ışınım %100 olarak normalize edilmiştir. Bu bilgiler ışığında, $T_0=100$ (spektrofotometreden gelen ışık miktarı) ve T_s (spektrofotometreden geçen ışık miktarı=% T) olarak alınmıştır. Ayrıca soğurma katsayıları (3.28), sönüm katsayıları (3.31), yansıma değerleri (3.32), kırılma indisleri (3.35), reel dielektrik sabitleri (3.37a) ve imajiner dielektrik sabitleri (3.37b) bağıntısı ile hesaplanmıştır.

3.2.2.1.(4). Enerji Bant Aralığının Belirlenmesi ve Bant Kenarı Keskinliği

Bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerjiye göre değişimi Şekil 3.5 ile gösterilmiştir.

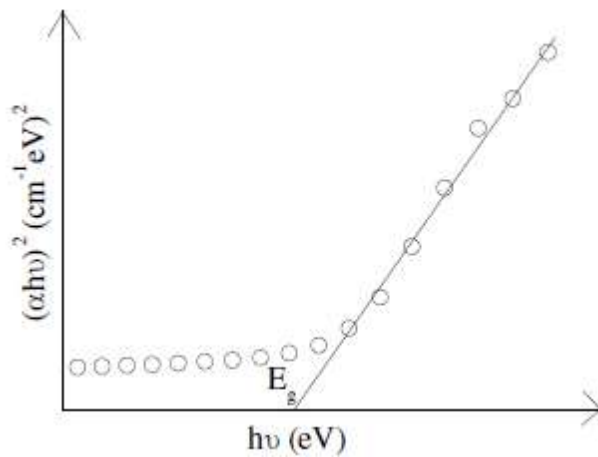


Şekil 3.5. Bir yarıiletkenin enerjiye bağlı soğurma katsayısı değişim grafiği (Mott ve Davis, 1979)

Şekil 3.5'de gösterilen A bölgesi, enerji aralığındaki yapı kusurlarının oluşturduğu elektron enerji durumlarına bağlı soğurma olup $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ dir. B bölgesi, Urbach kuyruğu olarak isimlendirilen valans ve iletkenlik bandı elektron enerji durumlarının uzantılarının oluşturduğu bölgedir ve $1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dir. A ve B bölgeleri arasındaki sınırlar kesin olmayıp iç içe girmiş haldedir. Yarıiletken ince filmlerin enerji bant aralığı B bölgesine düşmektedir. C bölgesi bantlar arasındaki geçişlerin oluşturduğu bölge olup fotoiletkenlik yöntemiyle bile tamamen ölçülemeyen $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bölgesidir (Gümüş 1998, Kara 2008).

İnce filmlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde genelde optik soğurma yöntemi kullanılmaktadır. Optik soğurma yöntemi, yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinin yanı sıra bant yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle materyalin enerji bant aralığını bulmak için Şekil 3.6'da gösterildiği gibi $(\alpha h\nu)^{1/n} - h\nu$ (enerji) grafiği çizilir. Burada enerji ($h\nu$) ifadesi (3.38) bağıntısı ile tanımlanmakta olup Planck formülü olarak da bilinmektedir (Das ve Pandey 2011).

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (3.38)$$



Şekil 3.6. Bir yarıiletken ince filmde soğurma katsayısının enerjiye göre değişimini gösteren grafikte enerji bant aralığının belirlenmesi (Göde, 2007)

Şekil 3.6'da gösterildiği gibi değişimin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 'da kestiği noktanın değeri ince filmin enerji bant aralığını vermektedir. Burada n elektronik geçişin doğasına bağlı olarak farklı değerler alabilen bir sabittir. $(\alpha h\nu)^{1/n} - h\nu$ grafiklerinde eğim hesaplanarak bant kenarı keskinliği değeri bulunabilmektedir (Srikant ve Clarke 1997, Gümüş 1998).

Bu çalışmada elde edilen ince filmlerin enerji bant aralıkları, optik soğurma yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Filmlerin soğurma katsayıları 3.28 ve enerjileri 3.38 bağıntısı ile hesaplanmış olup $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafikleri çizilmiş ve grafiklerin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği nokta belirlenerek doğrudan izinli geçişler için enerji bant aralığı değerleri bulunmuştur. Çizilen $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiklerinde değişimin lineer kısmına karşılık gelen doğrunun eğimi hesaplanarak bant kenarı keskinliği değerleri bulunmuştur.

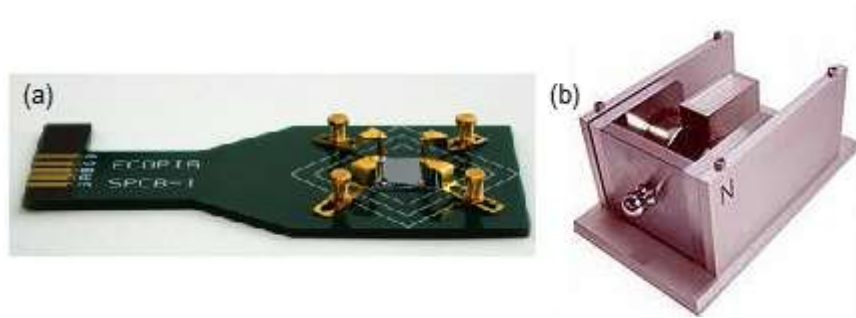
3.2.2.2. Elektriksel Özelliklerin Belirlenmesi

Tez kapsamında elde edilen ince filmlerin öz dirençleri oda sıcaklığında yapılan Hall ölçümleri ile belirlenmiş olup ölçümler için Ecopia Hall Effect Measurement System HS-3000 kullanılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Ecopia Hall Effect Measurement System HS-3000

Elektriksel özelliklerin belirlenebilmesi için kare şeklinde kesilen örnekler Şekil 3.8 (a)'da gösterildiği gibi klipsleri yaylı olan ve dört nokta yöntemine göre tasarlanmış aparata tutturulmuş olup bu aparat Şekil 3.8 (b)'de gösterildiği gibi mıknatıs kitine yerleştirilmiştir. Bu işlemler bittikten sonra sistem, elde edilen ince filmlerin elektriksel özelliklerini ölçmeye hazır hale gelmiştir.



Şekil 3.8. (a) Dört nokta yöntemi ile tasarlanmış sistem aparatı (b) Mıknatıs kiti

3.2.2.3. Yapısal Özelliklerin Belirlenmesi

3.2.2.3.(1). XRD Analizi

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır. Her bir kristal fazı için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır.

Tez kapsamında elde edilen ZnS ve Mn-katkılı $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin X-ışını analizlerinin yapılabilmesi için ince film kaplı camlar 1 cm x 1 cm ebatlarında kesilmiştir. Kesilen camların kristal yapısının belirlenebilmesi için X-ışını kırınım ölçümleri oda sıcaklığında ve $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında incelenmiştir. Bu ölçümler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi birimindeki Rigaku RadB-DMAX II Bilgisayar Kontrollü X-ışınları Difraktometresi ($CuK\alpha_1$, 1.5405 Å, 30 kV, 15 mA, tarama hızı 6 derece/dakika) ile yapılmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Rigaku RadB-DMAX II Bilgisayar Kontrollü X-Işınları Difraktometresi

Elde edilen analiz bilgileri kullanılarak ZnS ve $\text{Zn}_{1-x}\text{SMn}_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin kristal yapıları, miller indisleri ve örgü parametre değerleri belirlenmiş olup kristal büyüklüğü (3.39) bağıntısı ile verilen Debye-Scherrer formülü ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.39)$$

Burada D kristal büyüklüğü, θ Bragg kırınım açısı, β maksimum yoğunluğa sahip pikin yarı maksimumdaki genişliği (FWHM), λ X-ışını dalga boyudur ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) (Cullity,1958).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

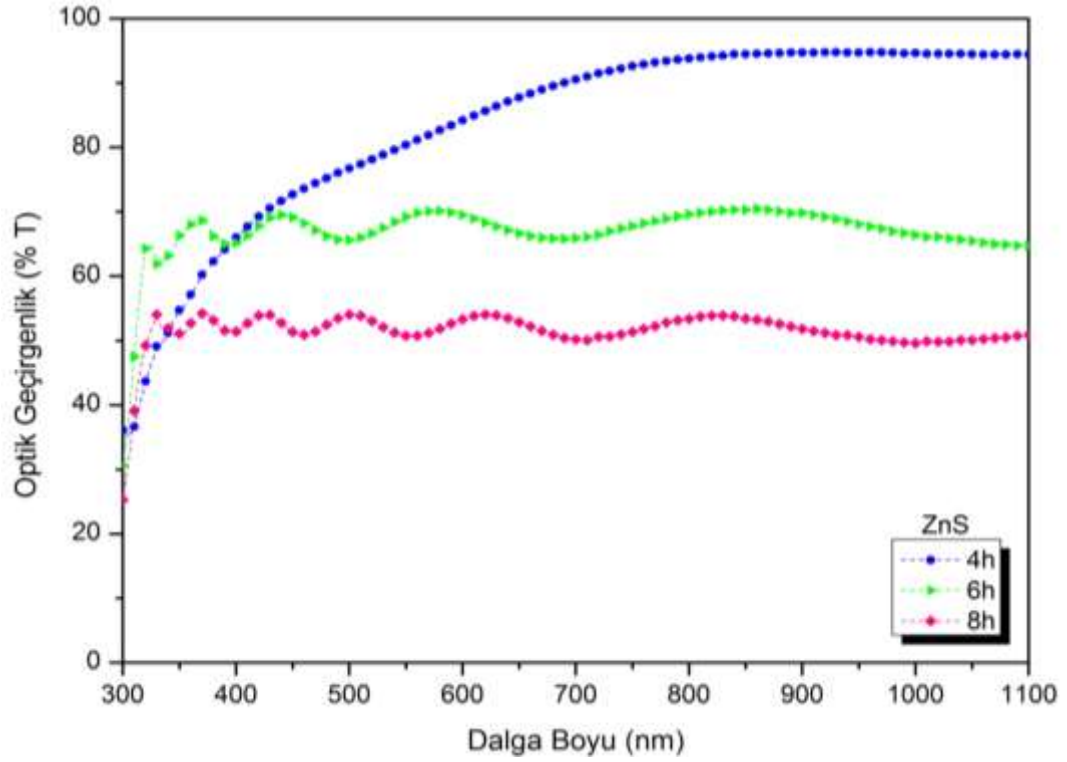
Bu bölümde tez kapsamında elde edilen ZnS ve $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin spektrofotometre ölçümleri ile elde edilen verilerden optiksel özellikleri, Hall ölçümleri ile elde edilen verilerden elektriksel özellikleri ve XRD analizleri ile elde edilen verilerden yapısal özellikleri ele alınmış olup sonuçlar yorumlanmıştır.

4.1. Optiksel Özelliklerin Analizi

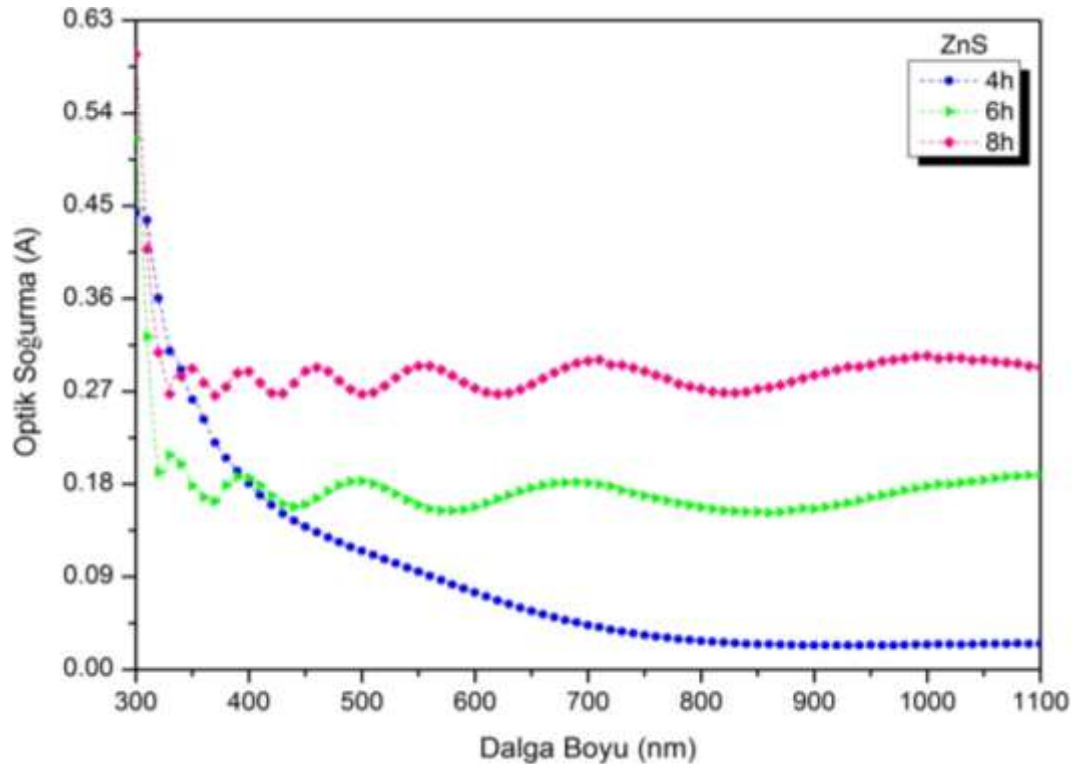
ZnS ve $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) filmlerin optik özelliklerini belirlemek için oda sıcaklığındaki hem optik soğurma (A) hem de optik geçirgenlik ($\%T$) ölçümleri Perkin Elmer UV/vis Lamda 2S spektrofotometresi kullanılarak $\lambda = 300$ – 1100 nm dalga boyu aralığında alınmıştır.

4.1.1. ZnS İnce Filmler İçin Optik Geçirgenlik, Optik Soğurma ve Yansıma Analizleri

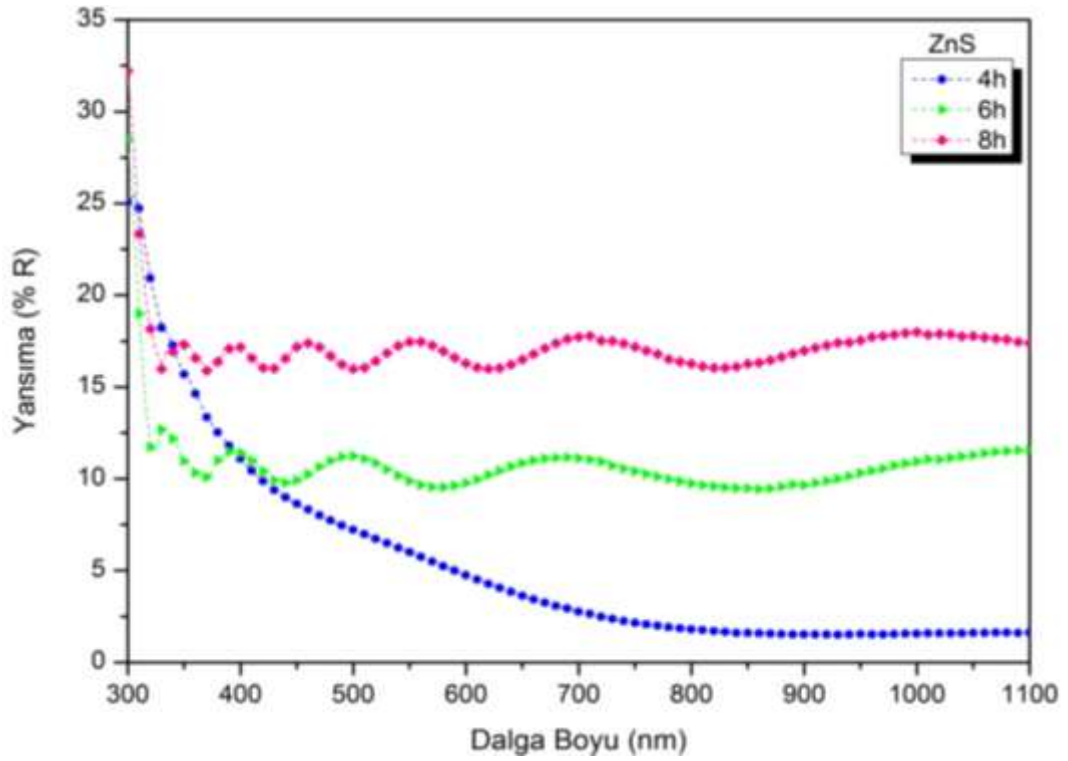
ZnS ince filmler için $\lambda = 300$ – 1100 nm aralığındaki dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği Şekil 4.1'de ve optik soğurma grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir. Optik geçirgenlik ve optik soğurma verileri ile (3.32) bağıntısı kullanılarak yansıma değerleri hesaplanmış ve $\lambda = 300$ – 1100 nm aralığındaki dalga boyuna bağlı yansıma grafiği Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.1. ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği



Şekil 4.2. ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği



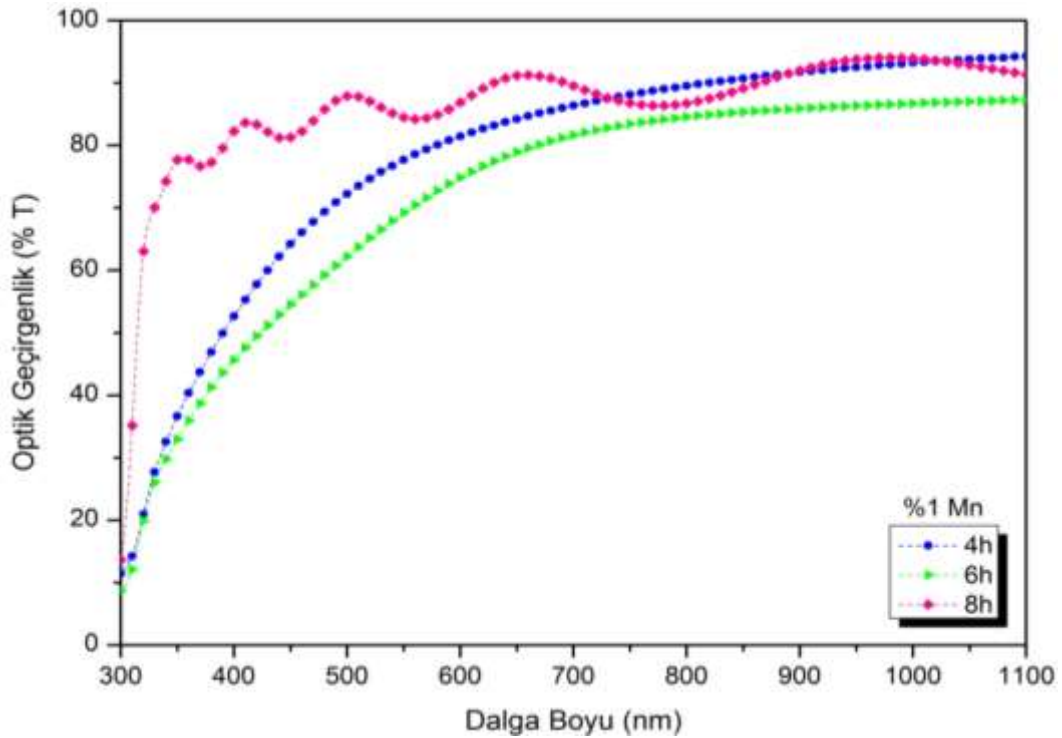
Şekil 4.3. ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği

80 °C'de 4, 6 ve 8 saatte elde edilen ZnS ince filmlerin Şekil 4.1'de verilen dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği incelendiğinde; filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin görünür bölgede %50-90 aralığında değiştiği görülmüş olup depolama süresine bağlı olarak artan film kalınlığı ile birlikte filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. ZnS ince filmlerin Şekil 4.2 ile verilen dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği incelendiğinde; optik soğurma değerlerinin 300-330 nm dalga boyu aralığında diğer bölgelere göre daha keskin bir şekilde arttığı söylenebilir. Ayrıca depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin optik soğurma değerlerinin de arttığı tespit edilmiş olup Şekil 4.1 ile verilen filmlerin optik geçirgenlik grafiği bu durumu desteklemektedir. Bununla birlikte 4, 6 ve 8 saatte elde edilen ZnS ince filmlerin soğurma bant kenarının sırası ile ~310, 320 ve 330 nm dalga boyunda başladığı gözlenmiştir. Soğurma bant kenarındaki kaymaya depolama süresinin arttırılmasına bağlı olarak artan film kalınlığı birlikte tanecik büyüklüğü değişiminin ve/veya valans bandından iletim bandına geçen elektronların sebep olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.3 ile verilen ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafiği incelendiğinde ise depolama süresinin

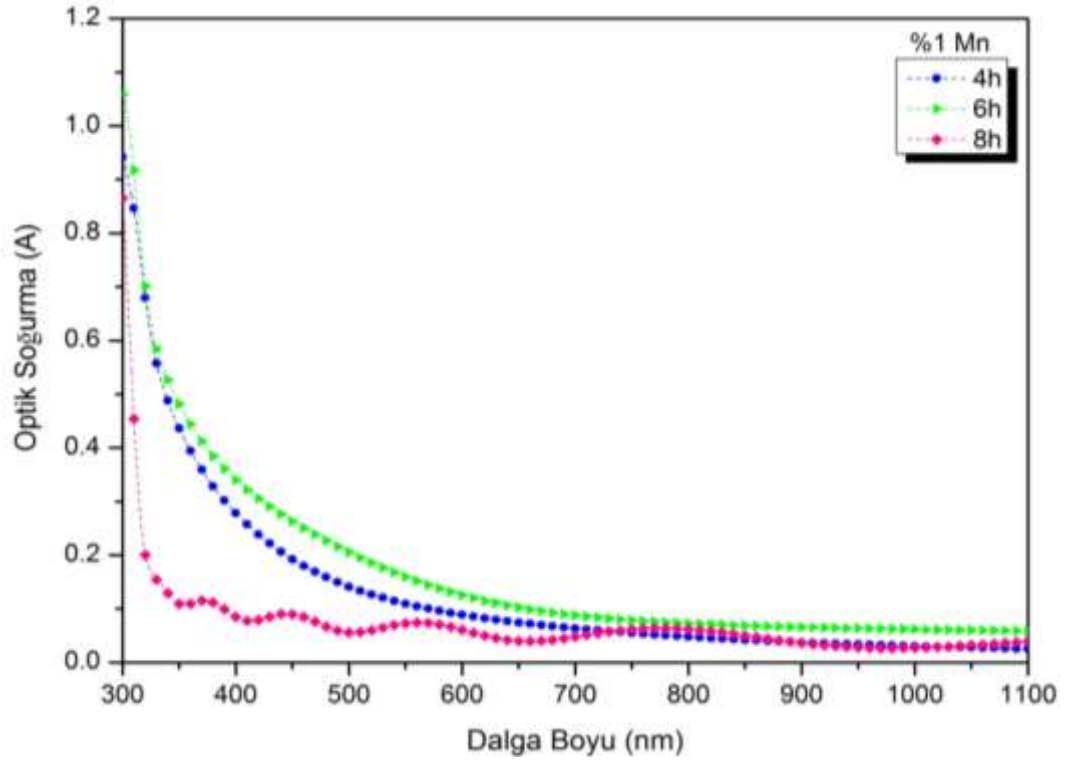
arttırılmasına bağlı olarak film kalınlığının arttığı filmlerde yansımada değerlerinin arttığı açıkça görülmekte olup Şekil 4.1 ile verilen filmlerin optik geçirgenlik grafiği ve Şekil 4.2 ile verilen filmlerin optik soğurma grafiği bu analizi destekler niteliktedir. ZnS ince filmler için film kalınlıkları ile ilişkilendirdiğimiz optik geçirgenlik, optik soğurma ve yansımada bulguları literatürde bu doğrultudaki pek çok çalışma (Cheng ve ark. 2003, Sartale ve ark. 2005, Göde ve ark. 2007a, Ben Nasr ve ark. 2008, Wook Shin ve ark. 2012, Zhou ve ark. 2013, Luque ve ark. 2014) ile örtüşmektedir.

4.1.2. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmler İçin Optik Geçirgenlik, Optik Soğurma ve Yansımada Analizleri

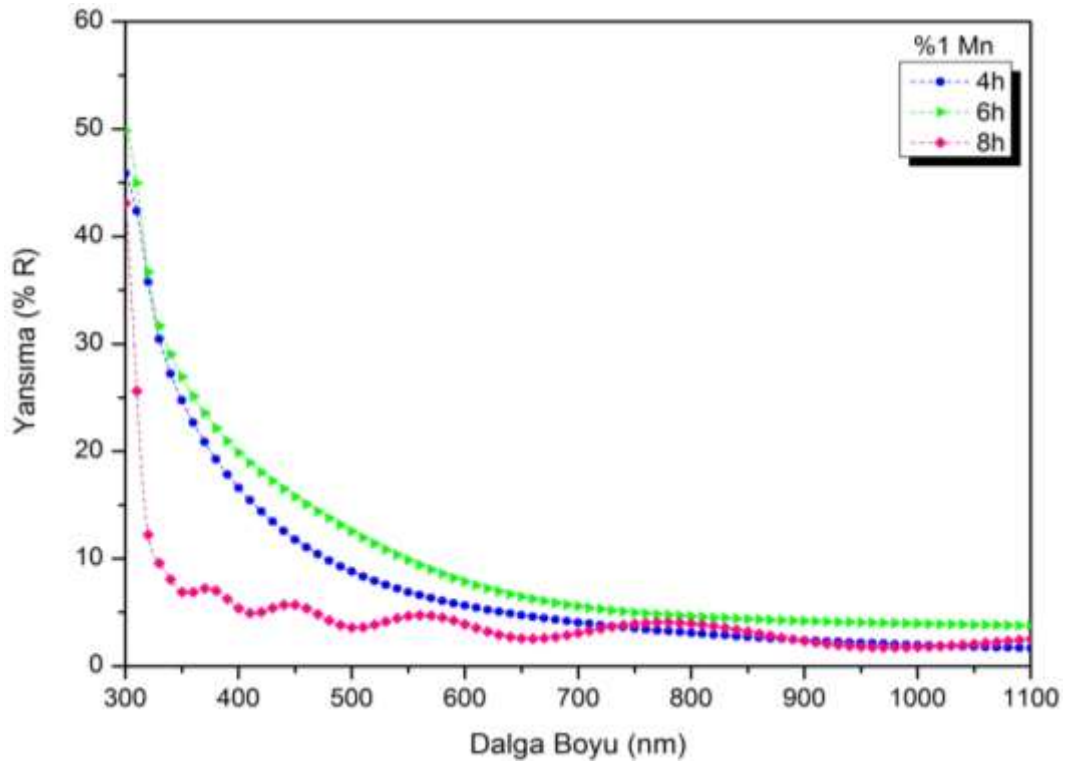
$Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmler için $\lambda = 300-1100$ nm aralığındaki dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik, optik soğurma ve yansımada grafikleri Şekil 4.4-4.6'de verilmiştir. Yansımada değerleri, ZnS ince filmlerin yansımada değerleri ile aynı şekilde hesaplanmıştır.



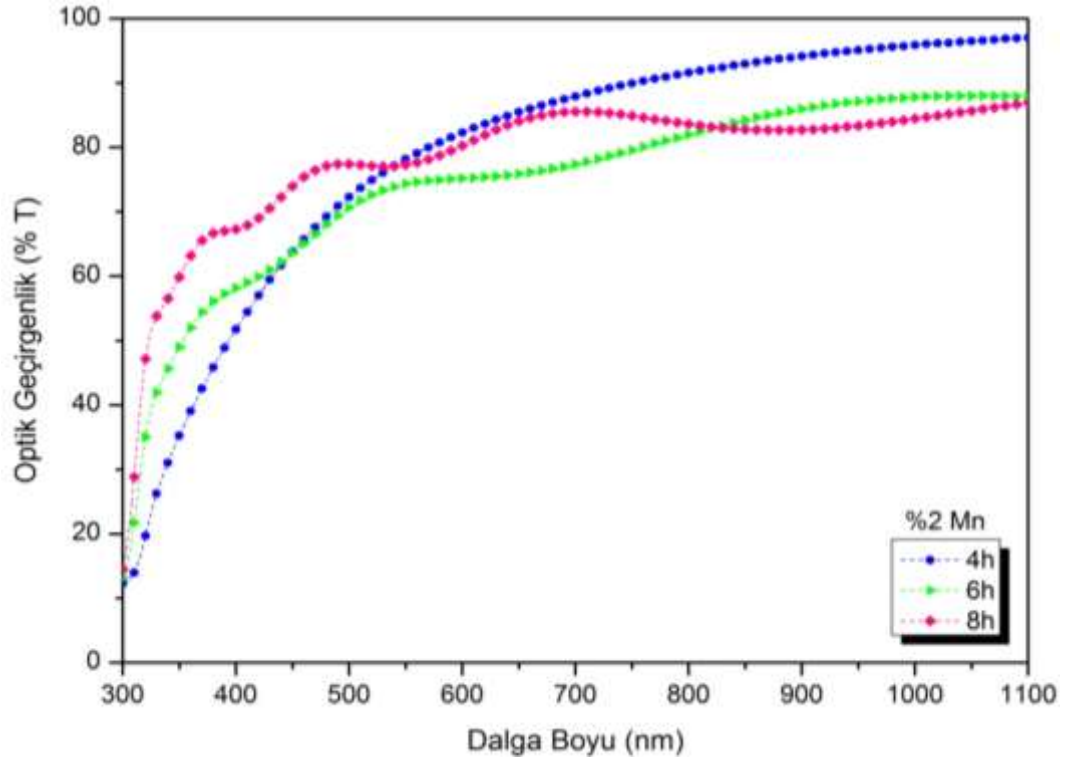
Şekil 4.4. $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği



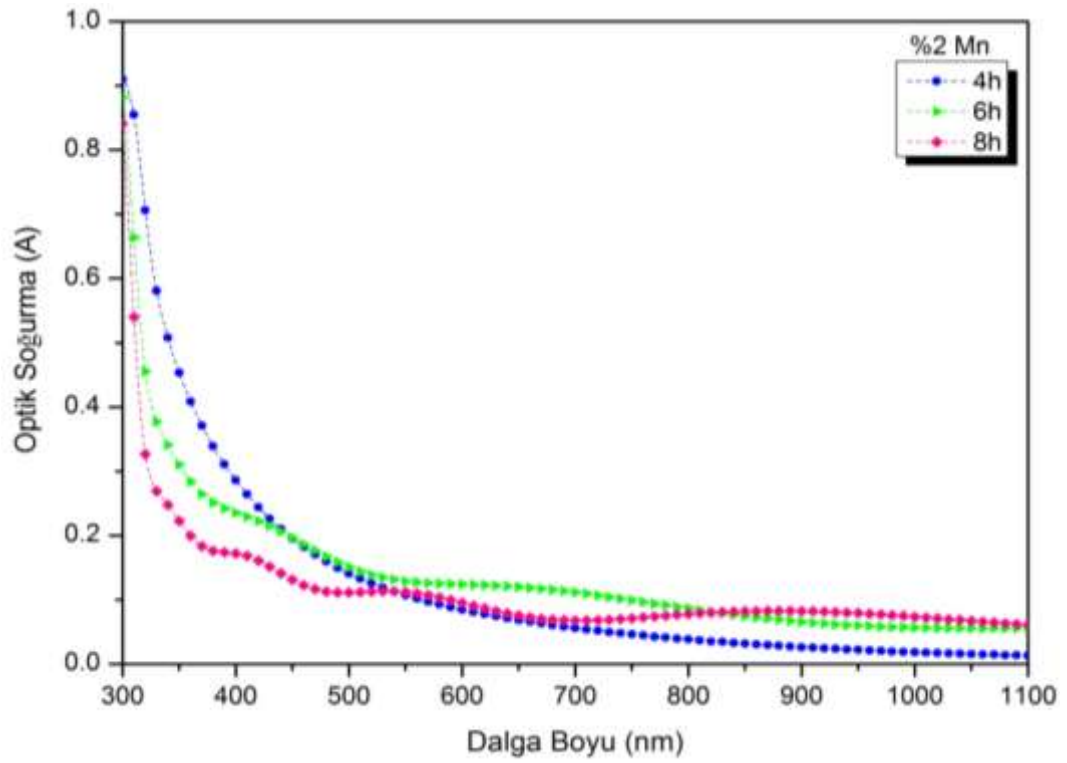
Şekil 4.5. $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği



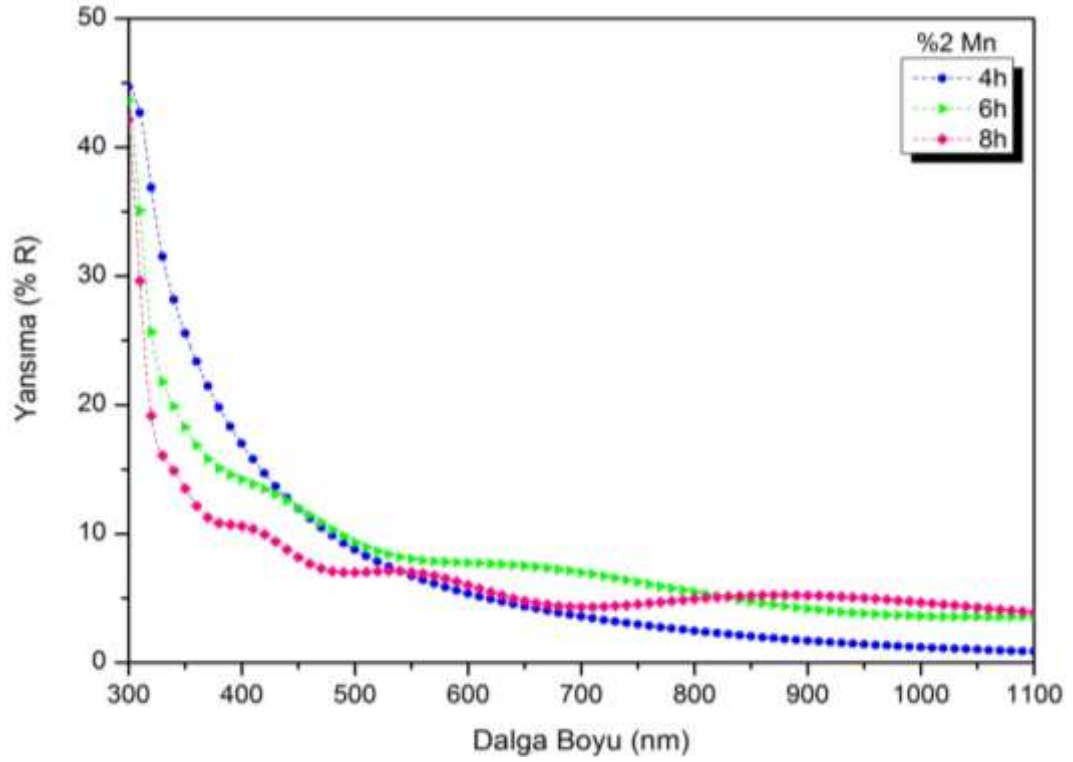
Şekil 4.6. $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansım grafiği



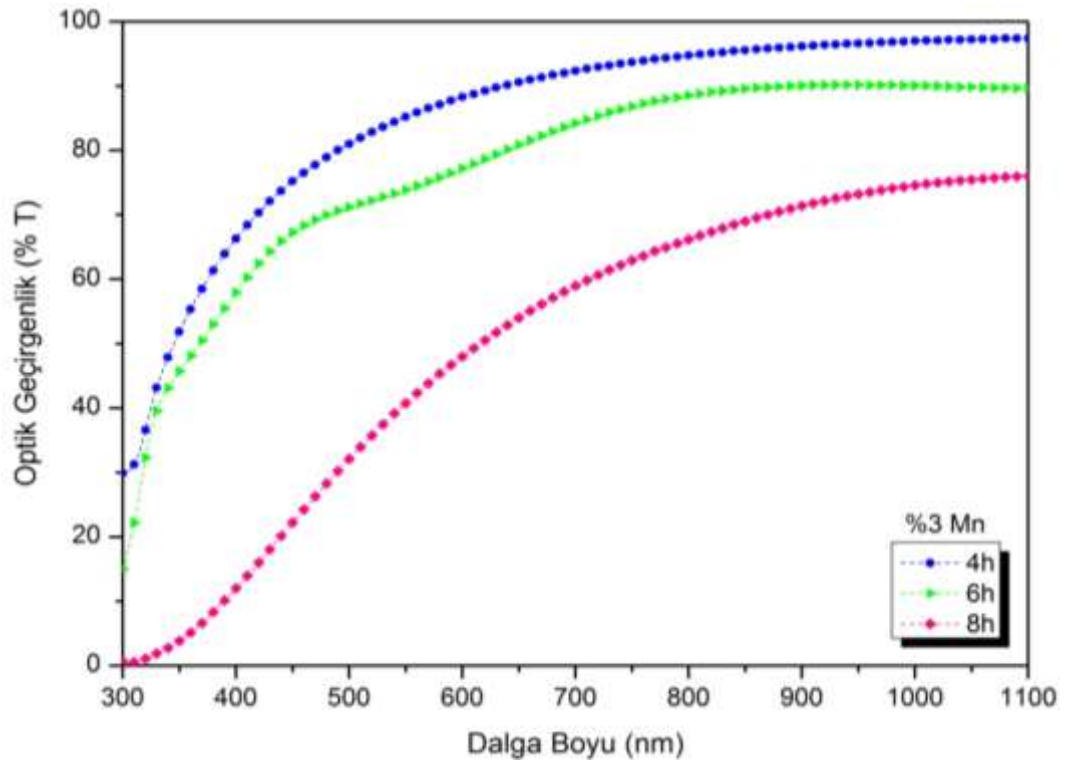
Şekil 4.7. Zn_{0.98}SMn_{0.02} ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği



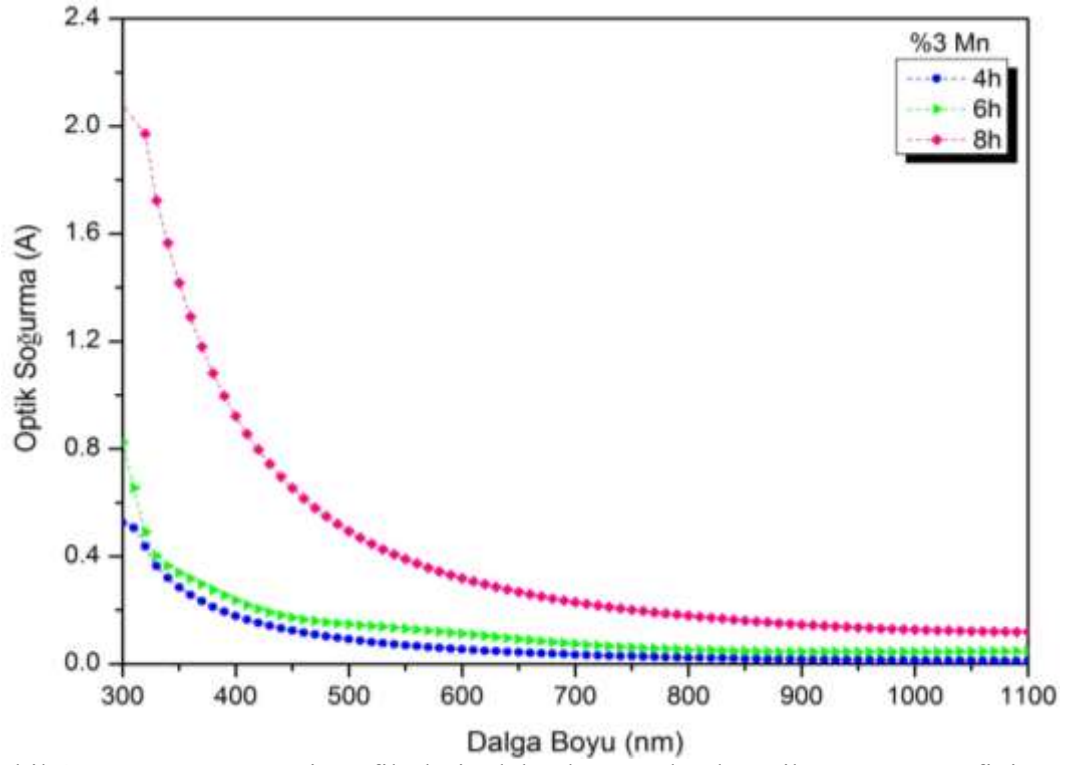
Şekil 4.8. Zn_{0.98}SMn_{0.02} ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği



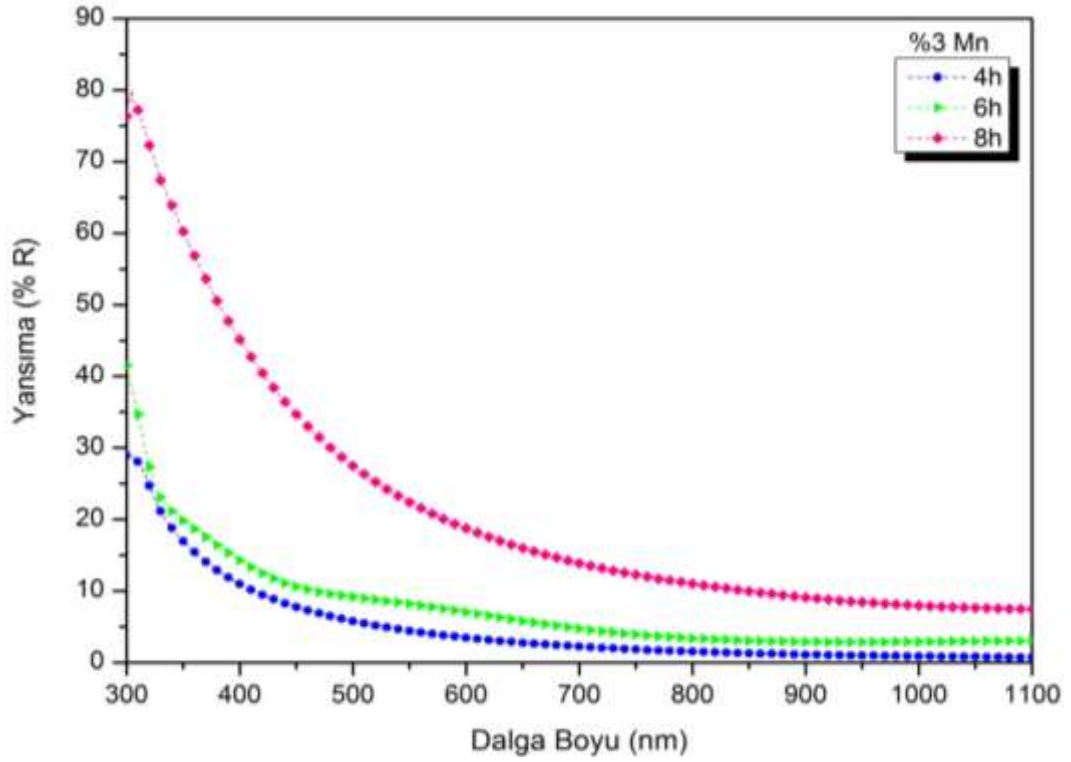
Şekil 4.9. Zn_{0.98}SMn_{0.02} ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansımaya grafiği



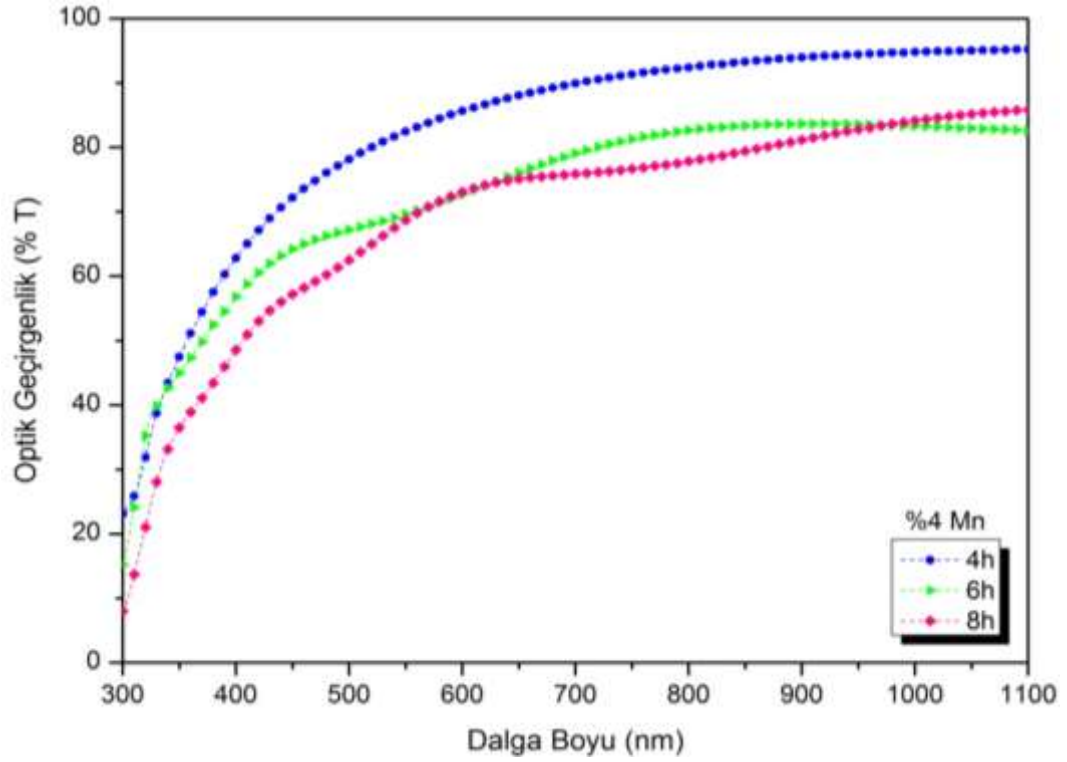
Şekil 4.10. Zn_{0.97}SMn_{0.03} ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği



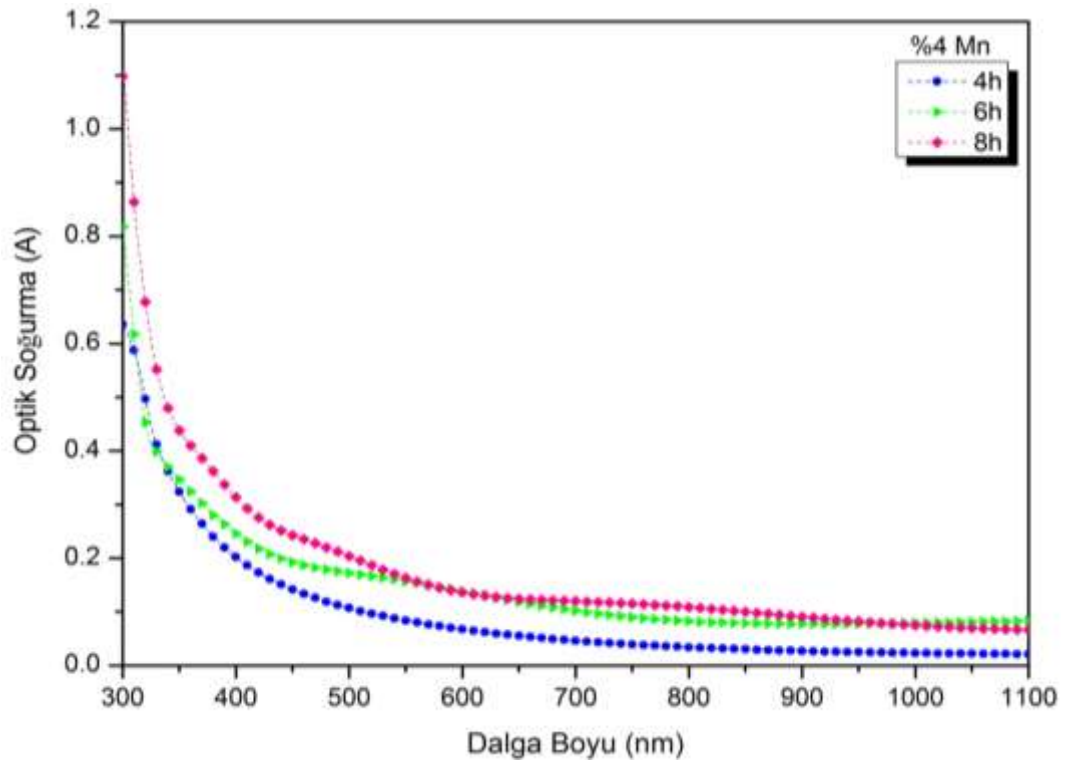
Şekil 4.11. $\text{Zn}_{0.97}\text{SMn}_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği



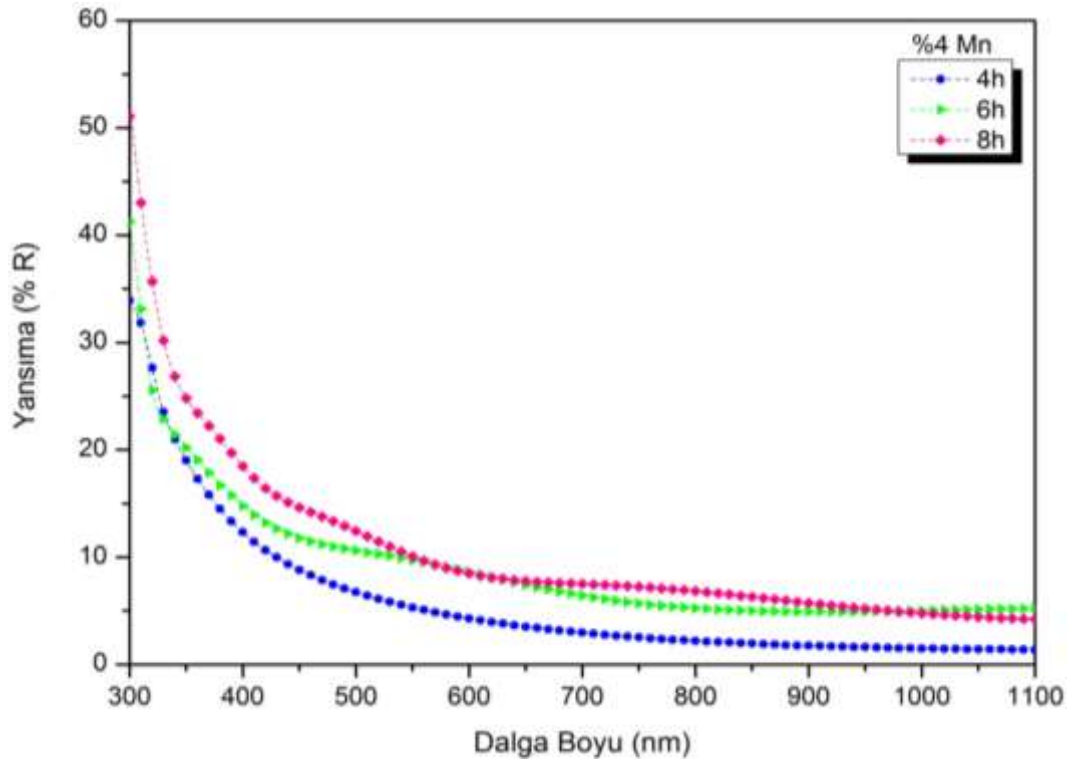
Şekil 4.12. $\text{Zn}_{0.97}\text{SMn}_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıtma grafiği



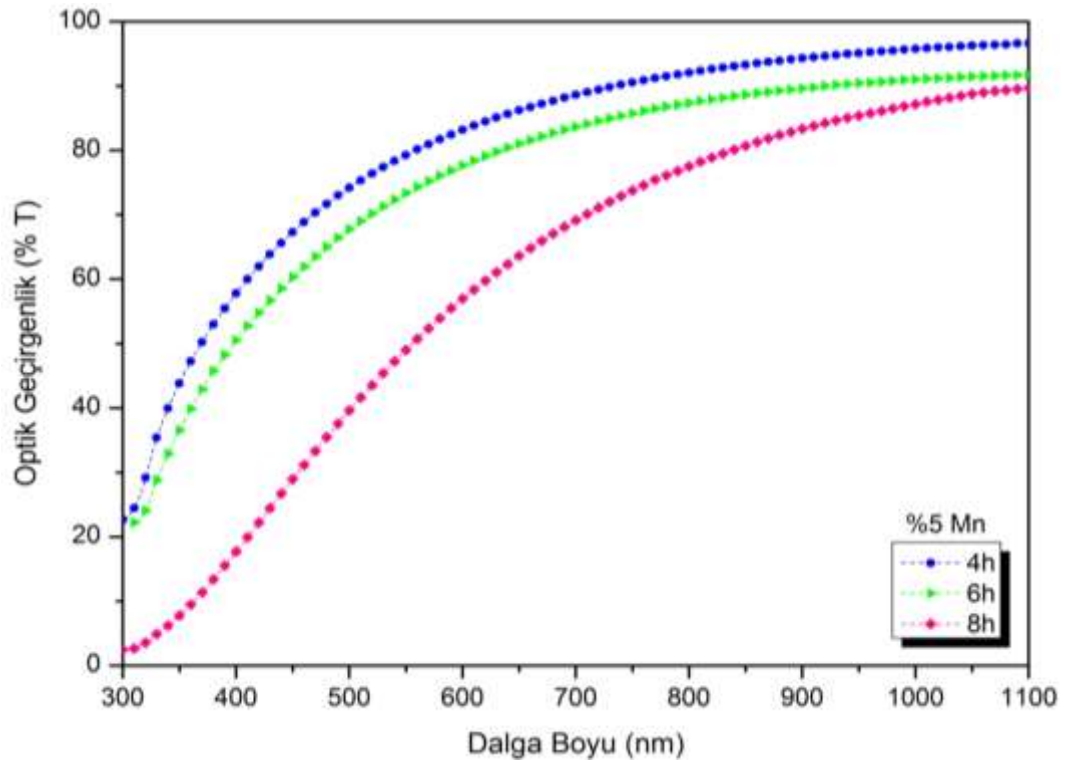
Şekil 4.13. Zn_{0.96}SMn_{0.04} ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği



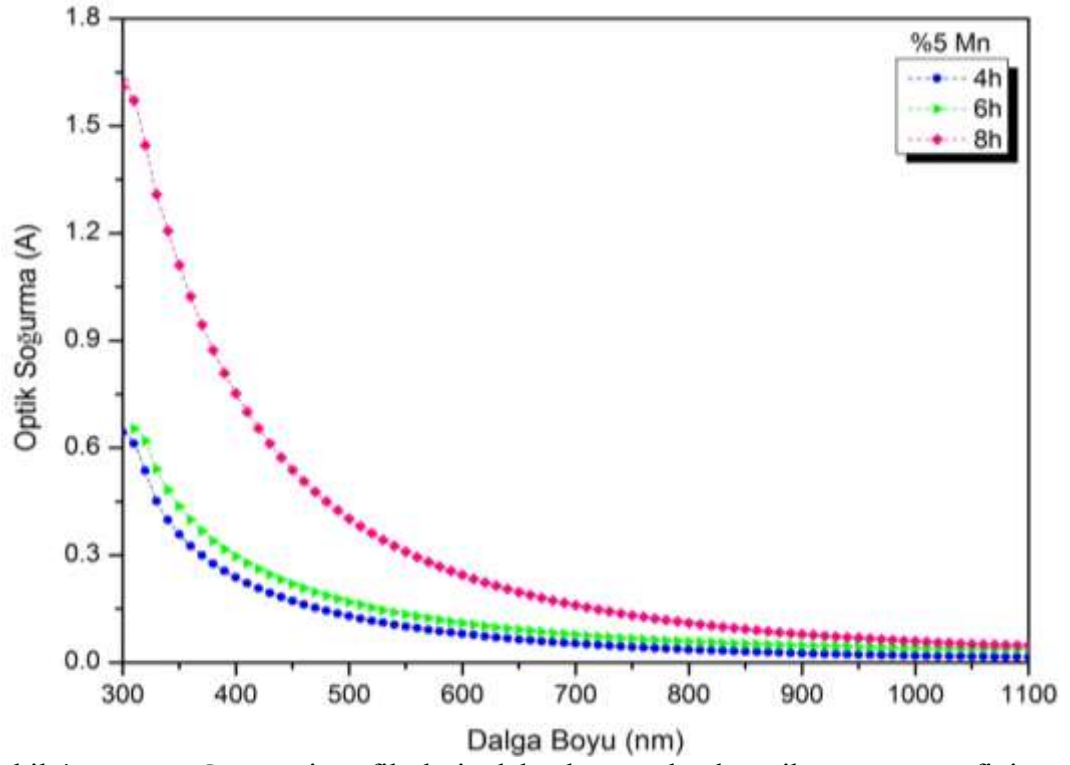
Şekil 4.14. Zn_{0.96}SMn_{0.04} ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği



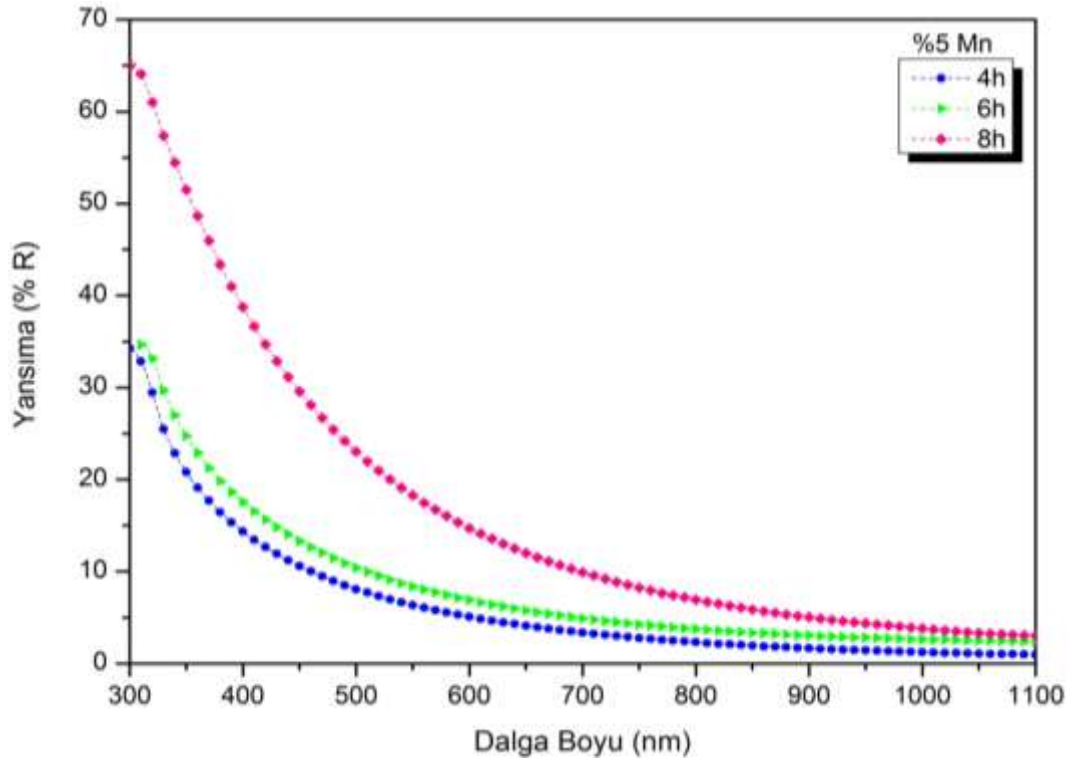
Şekil 4.15. Zn_{0.96}SMn_{0.04} ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansımaya grafiği



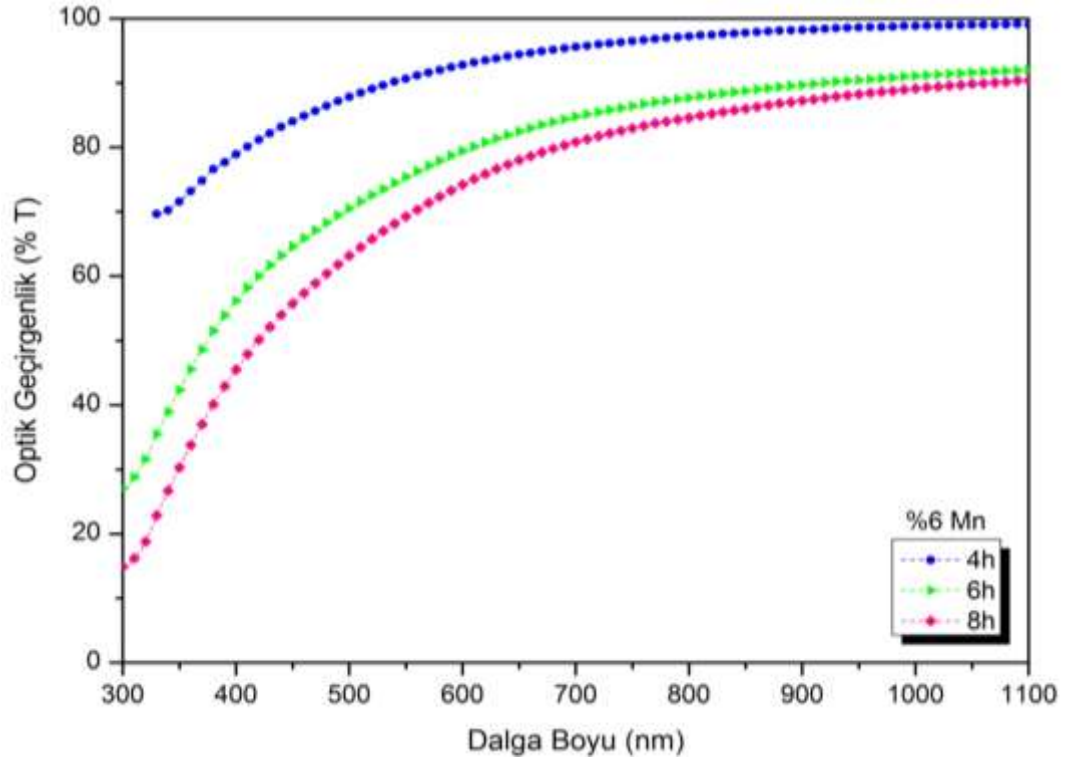
Şekil 4.16. Zn_{0.95}SMn_{0.05} ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği



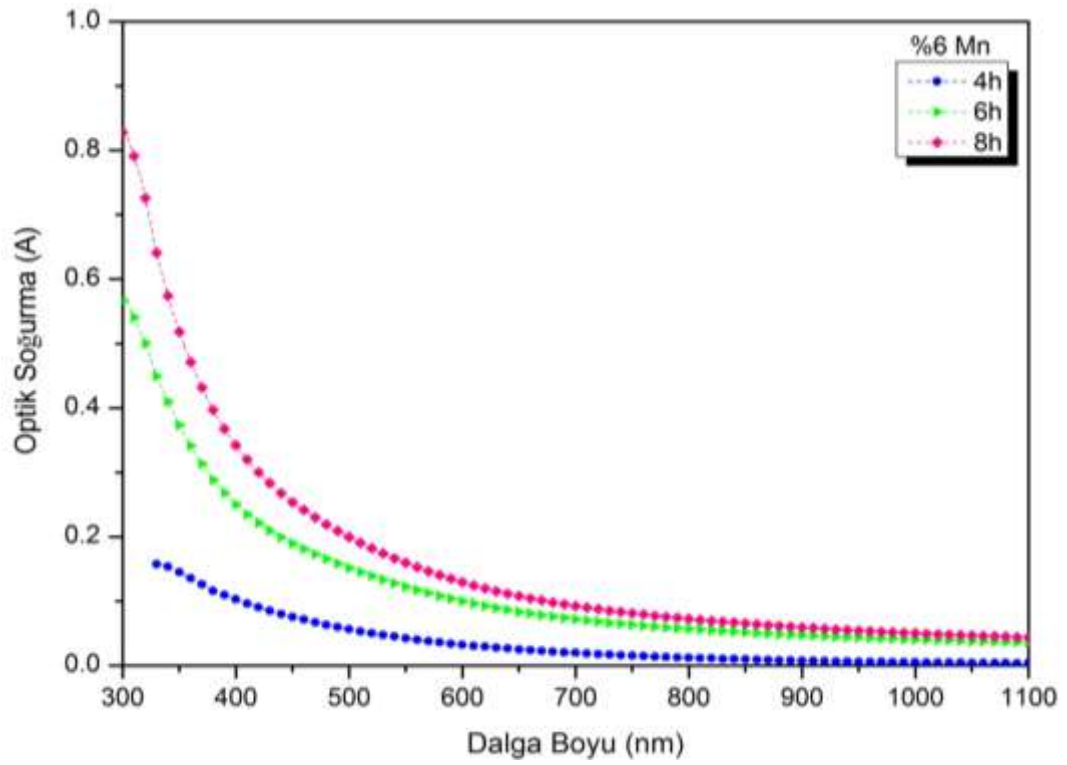
Şekil 4.17. $\text{Zn}_{0.95}\text{SMn}_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği



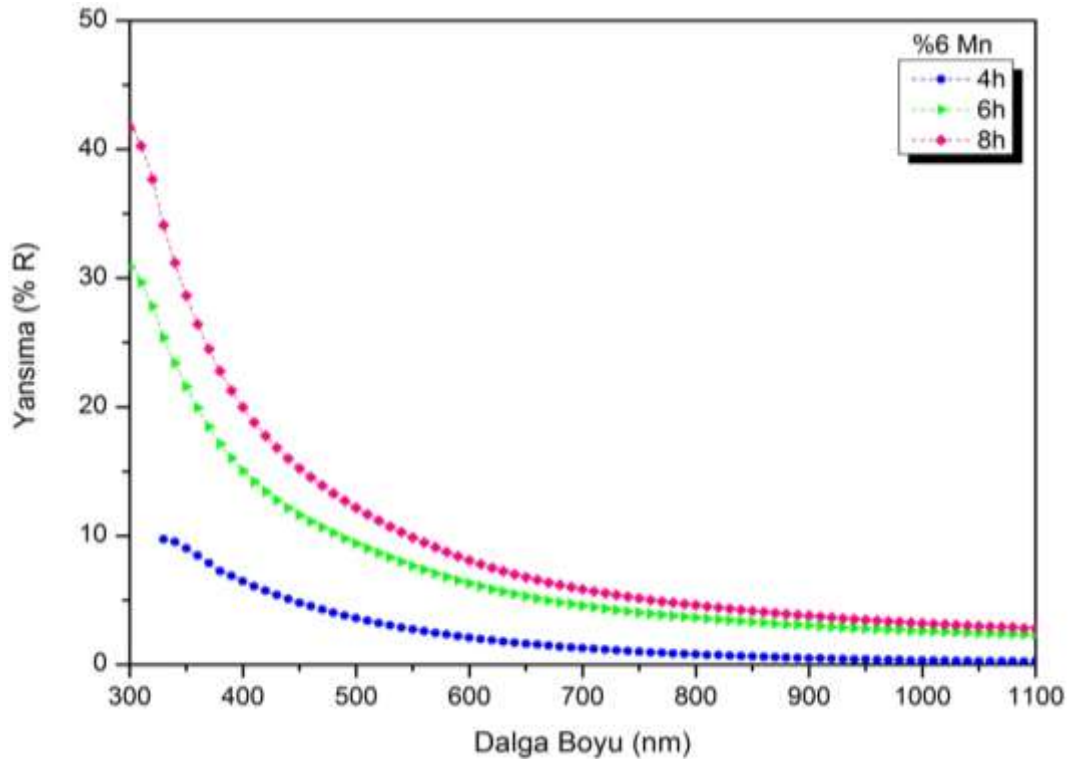
Şekil 4.18. $\text{Zn}_{0.95}\text{SMn}_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıtma grafiği



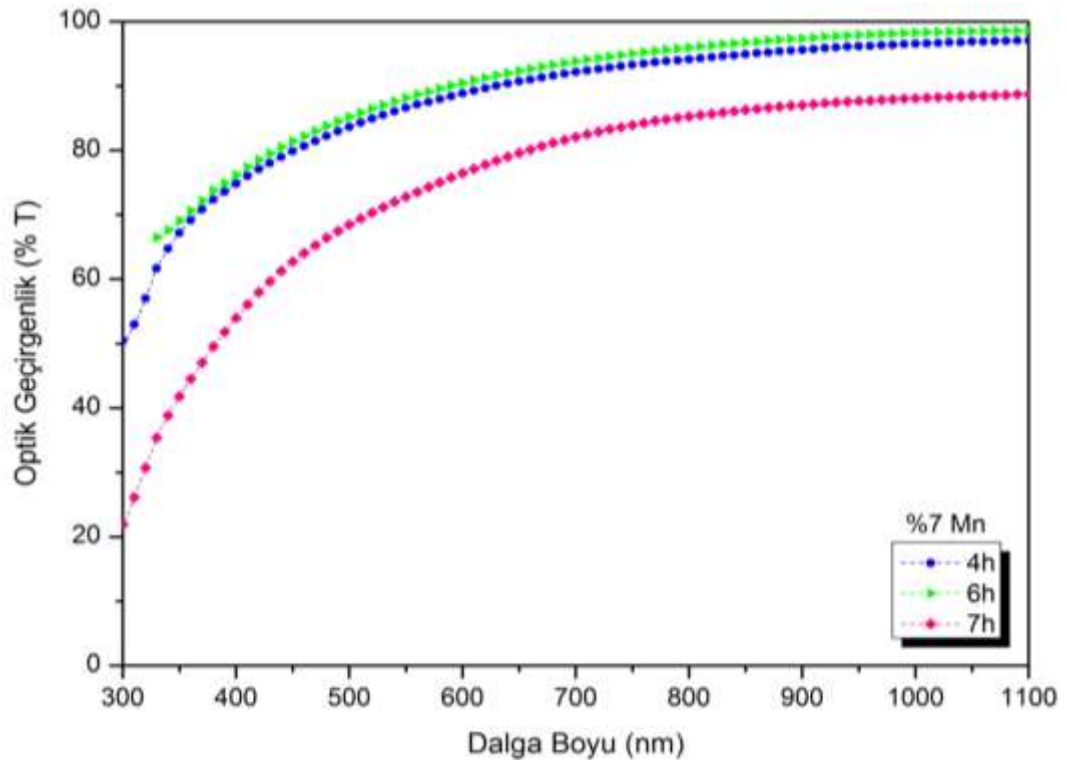
Şekil 4.19. $Zn_{0.94}SMn_{0.06}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği



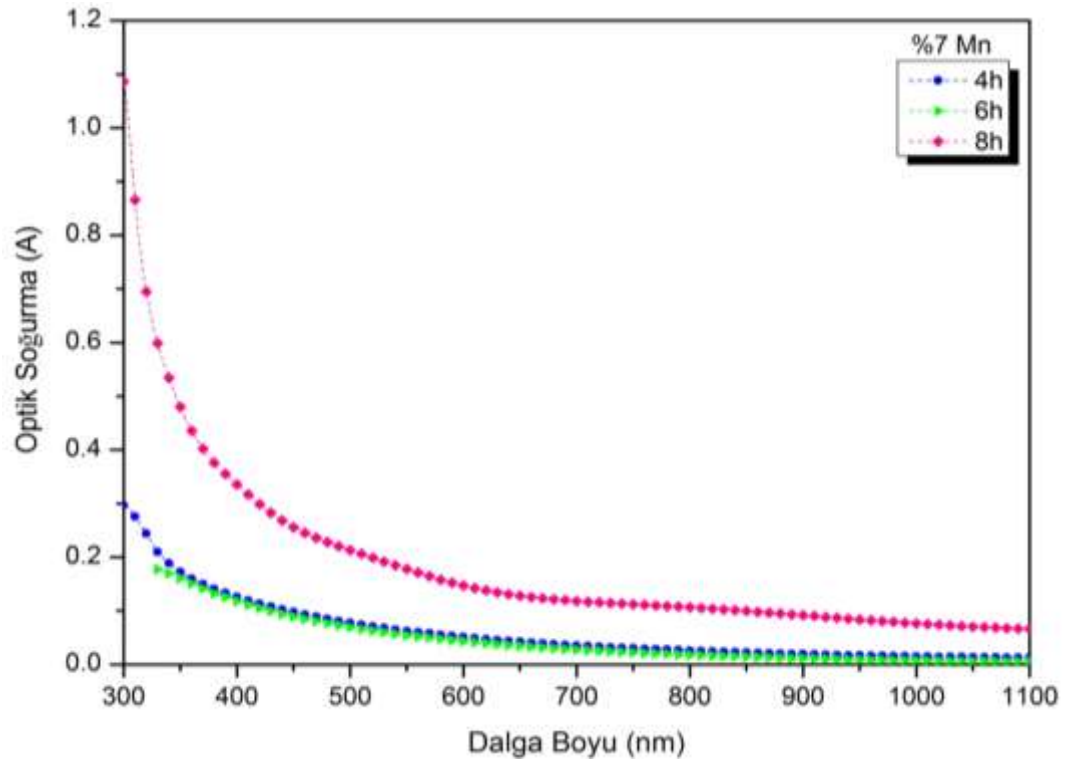
Şekil 4.20. $Zn_{0.94}SMn_{0.06}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği



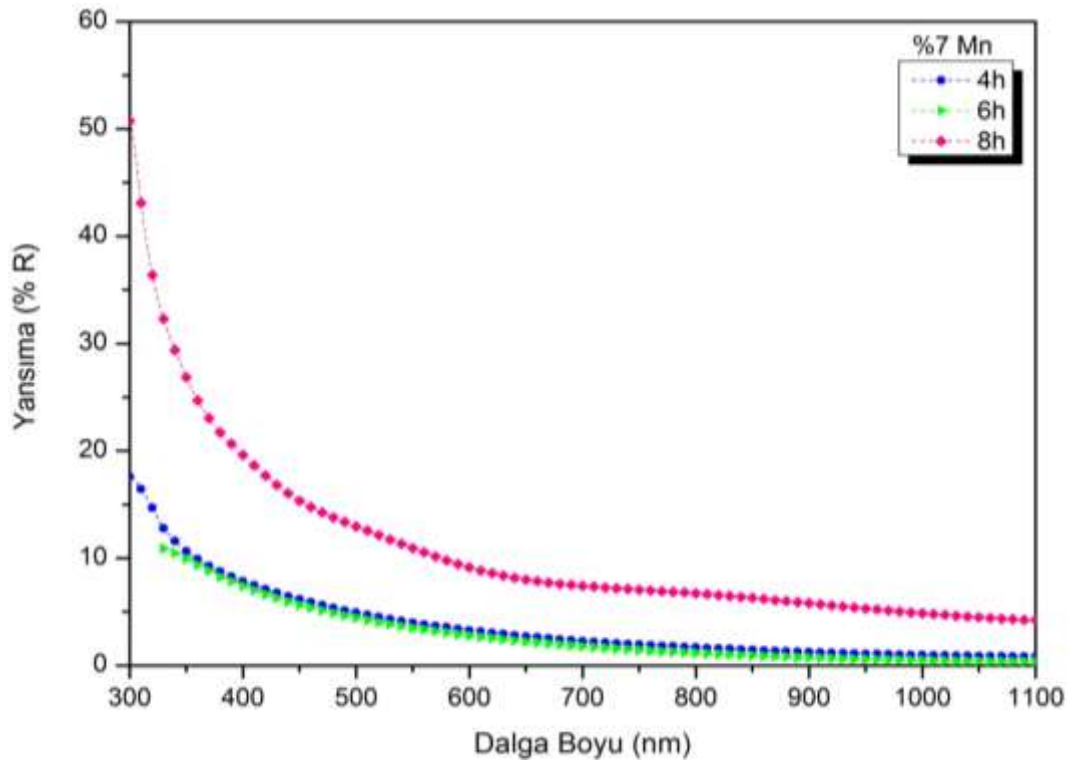
Şekil 4.21. $\text{Zn}_{0.94}\text{SMn}_{0.06}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansımaya grafiği



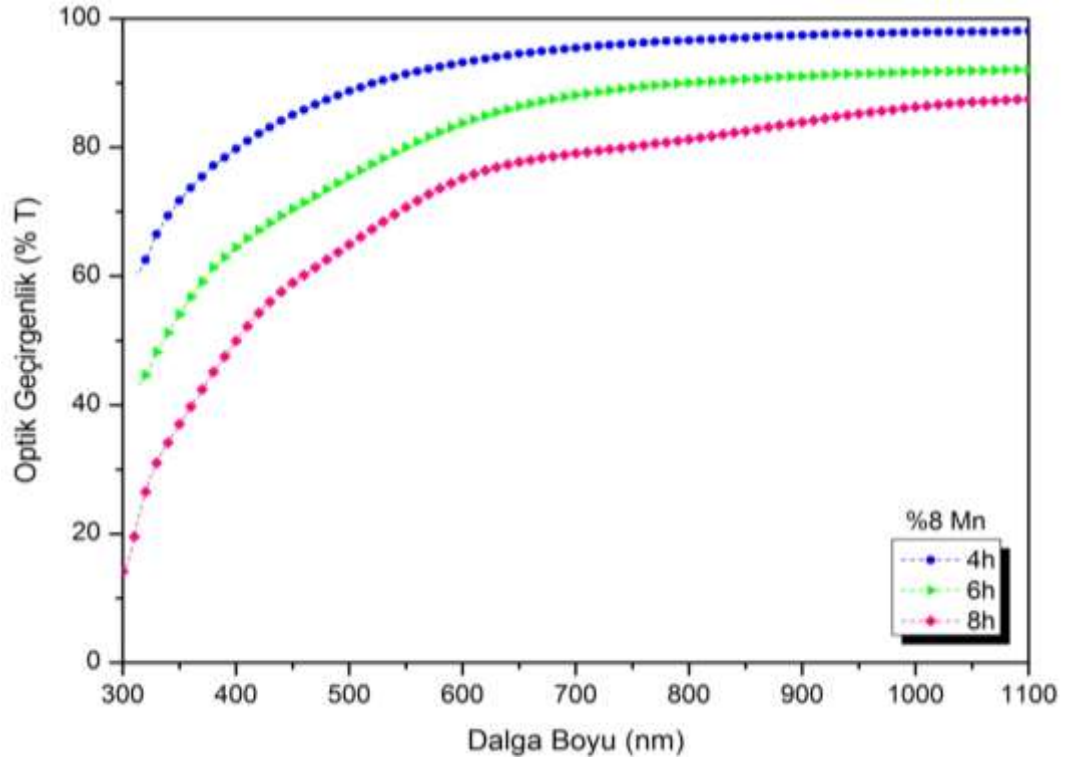
Şekil 4.22. $\text{Zn}_{0.93}\text{SMn}_{0.07}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği



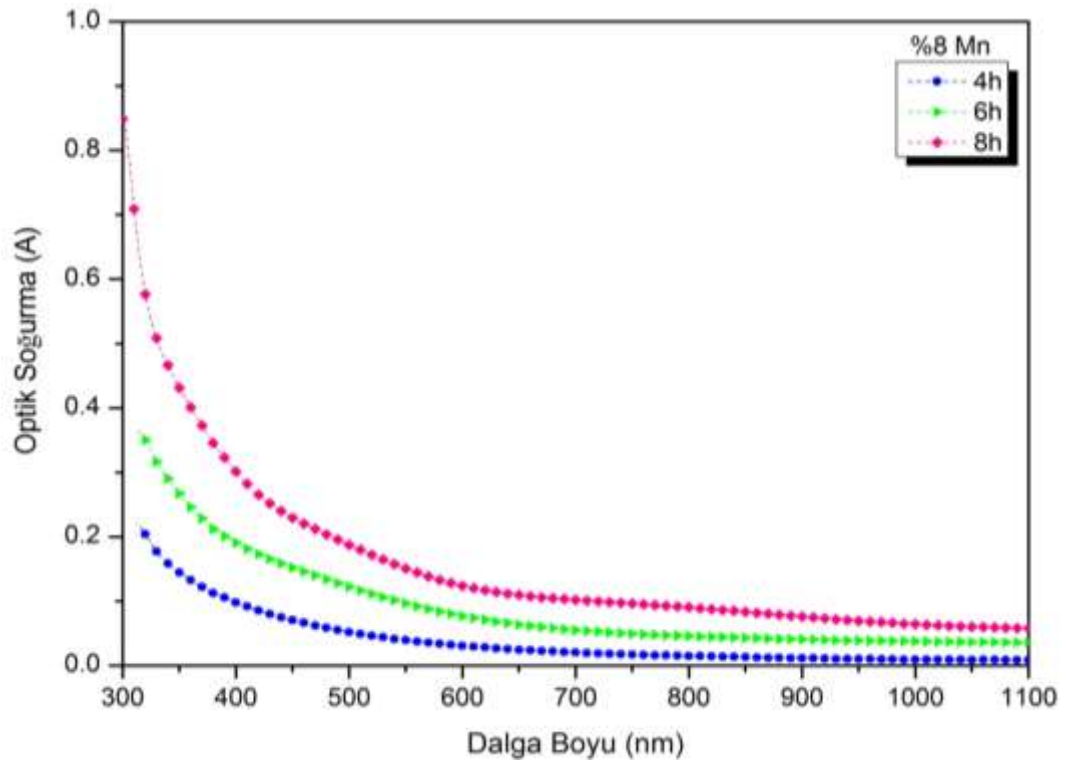
Şekil 4.23. $Zn_{0.93}SMn_{0.07}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği



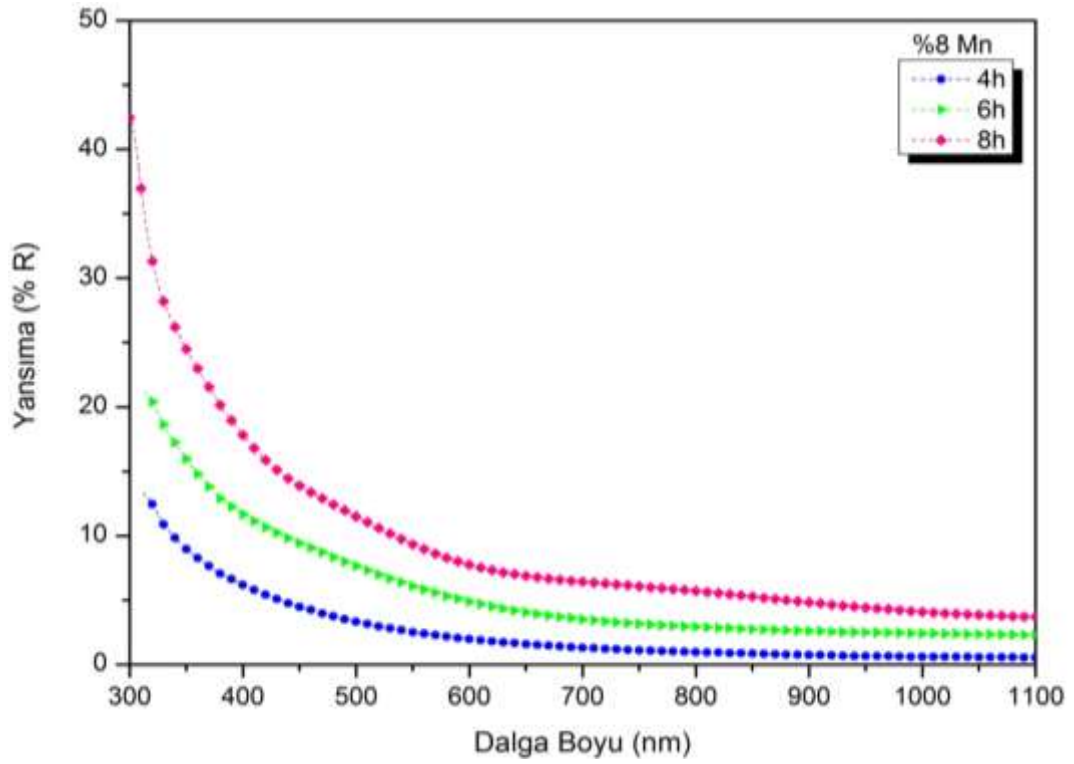
Şekil 4.24. $Zn_{0.93}SMn_{0.07}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansım grafiği



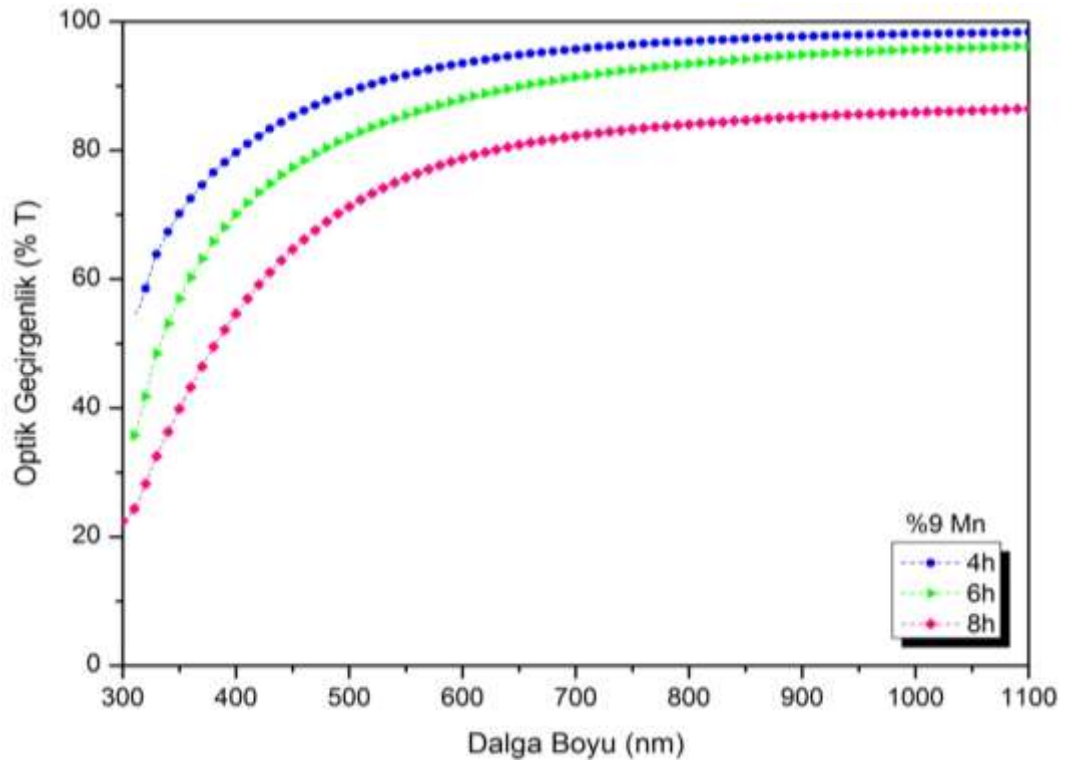
Şekil 4.25. $\text{Zn}_{0.92}\text{SMn}_{0.08}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği



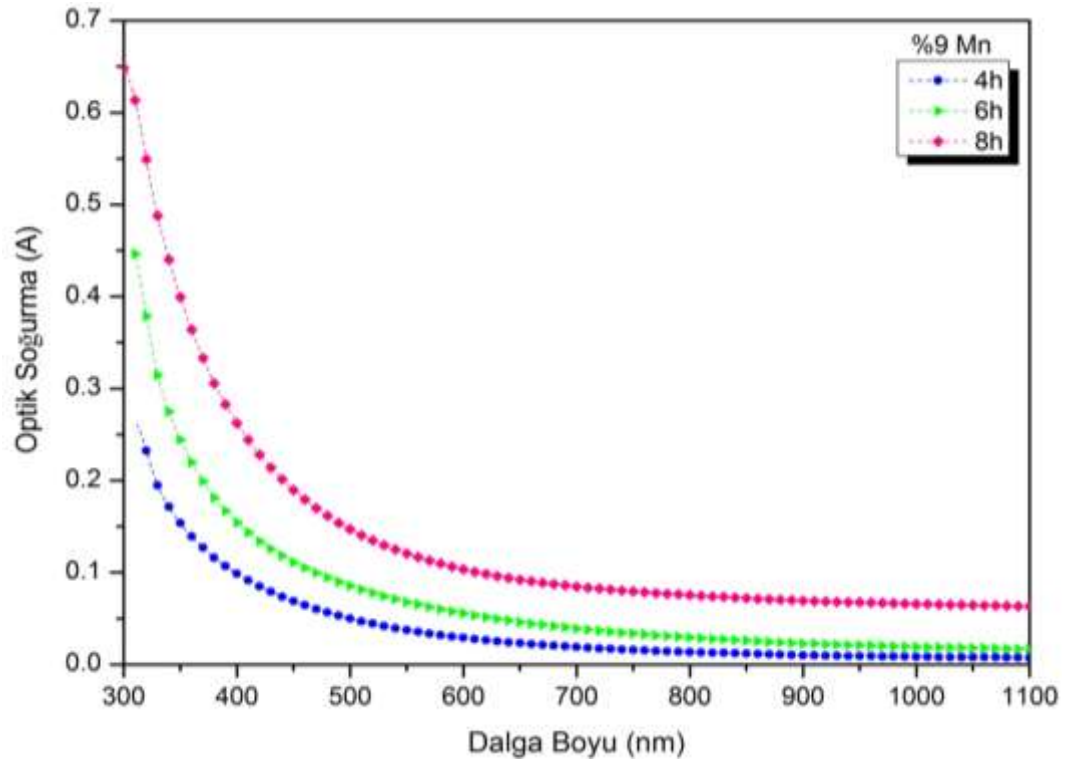
Şekil 4.26. $\text{Zn}_{0.92}\text{SMn}_{0.08}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği



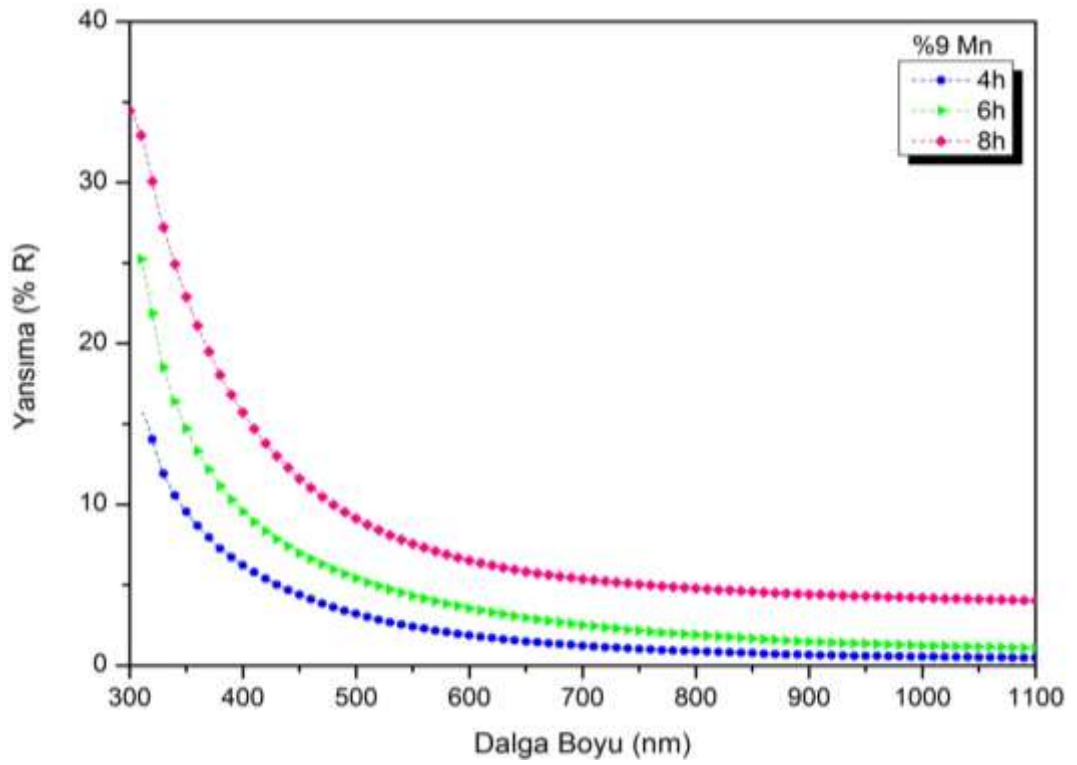
Şekil 4.27. Zn_{0.92}SMn_{0.08} ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıtma grafiği



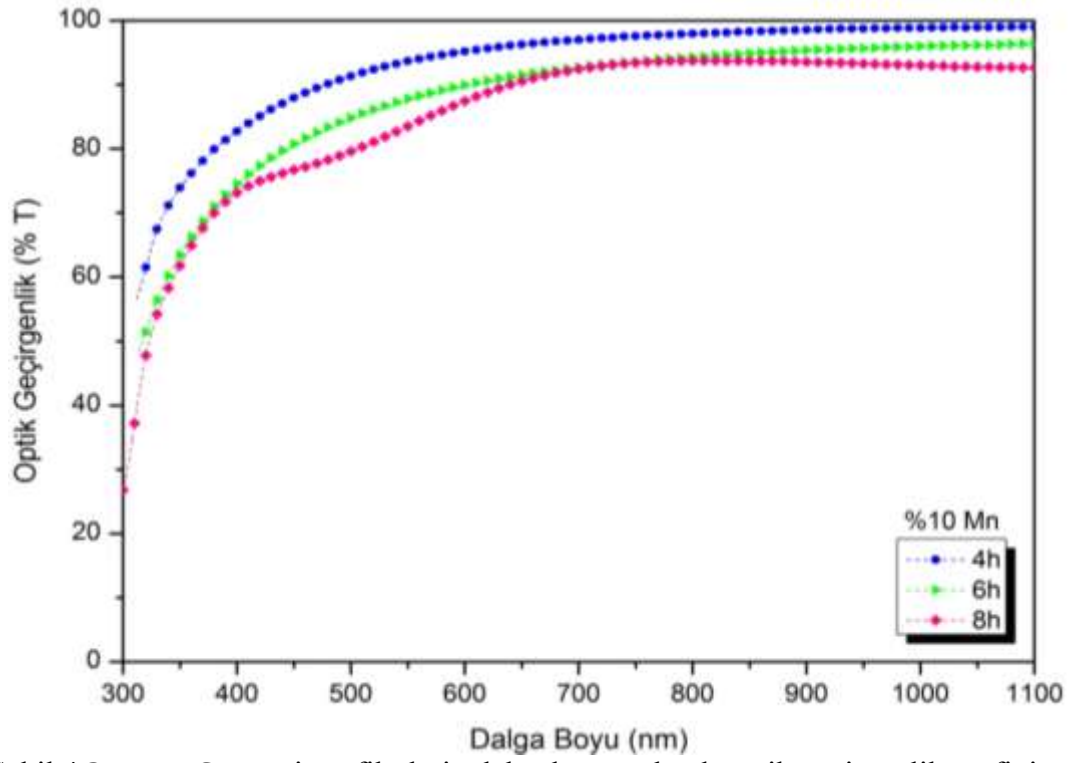
Şekil 4.28. Zn_{0.91}SMn_{0.09} ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği



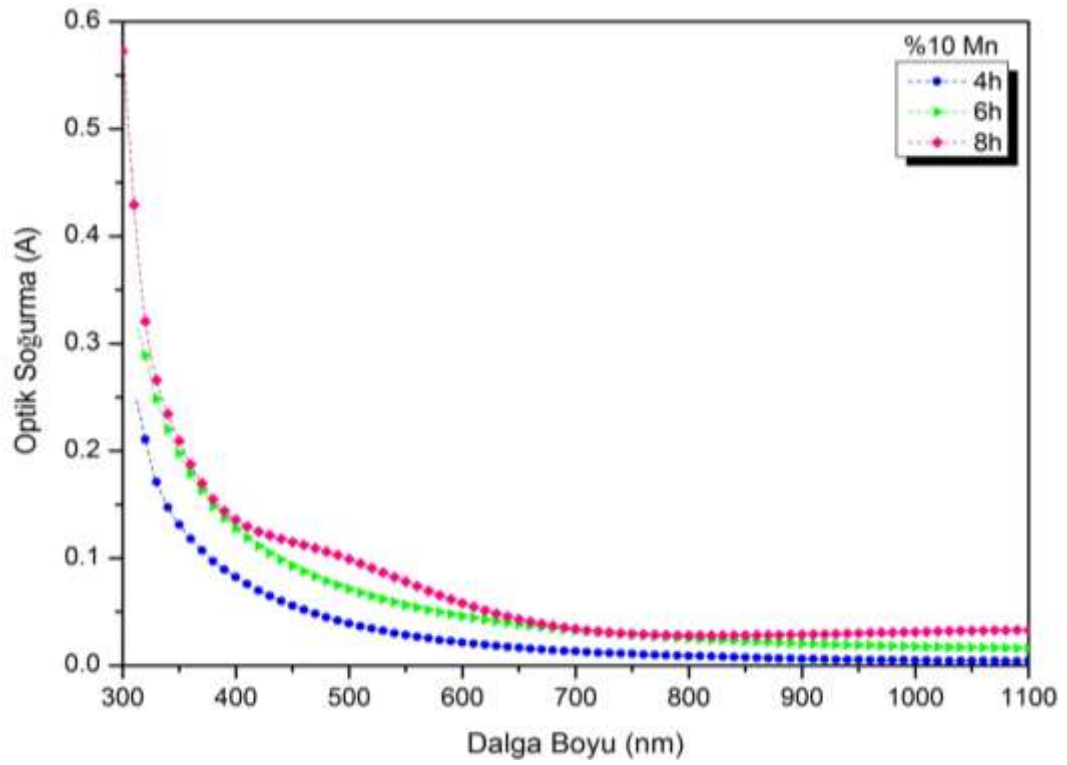
Şekil 4.29. $Zn_{0.91}SMn_{0.09}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği



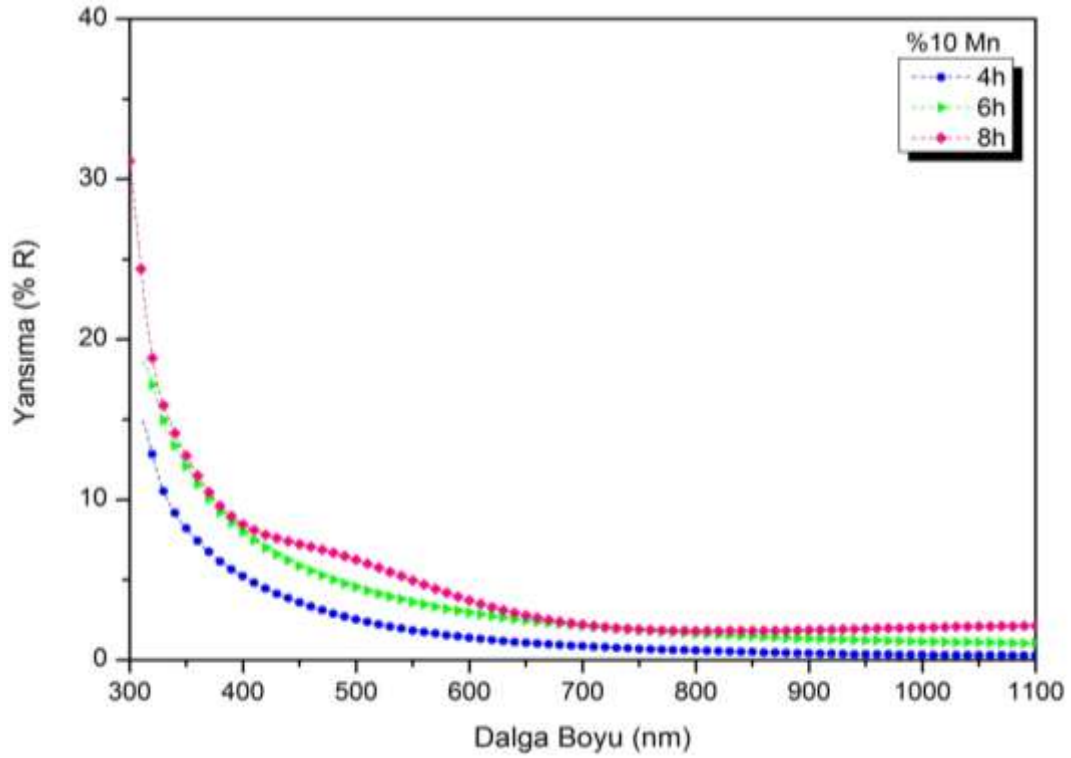
Şekil 4.30. $Zn_{0.91}SMn_{0.09}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıtma grafiği



Şekil 4.31. $Zn_{0.9}SMn_{0.1}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği



Şekil 4.32. $Zn_{0.9}SMn_{0.1}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği



Şekil 4.33. $Zn_{0.9}SMn_{0.1}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansımaya grafiği

$Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafikleri incelendiğinde; filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin görünür bölgede %60-95 aralığında değiştiği görülmüş olup optik geçirgenlik değerlerindeki değişimin taşıyıcı konsantrasyonunun artışıyla ilişkili olduğu söylenebilir. Elde edilen optik geçirgenlik değerleri literatürde verilen değerlerle (Sreekantha Reddy ve ark. 2008, Goudarzi ve ark. 2009, El-Hagary ve ark. 2012) uyum içindedir. Bunun yanı sıra aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresine bağlı olarak film kalınlığının arttığı filmlerde optik geçirgenlik değerlerinin azaldığı ve aynı depolama süresinde elde edilen filmlerde $x=0.01$ 'den başlayarak $x=0.1$ 'e kadar artan Mn konsantrasyonu ile optik geçirgenlik değerlerinin arttığı tespit edilmiş olup bu bilgiler literatürde (Sreekantha Reddy ve ark. 2008, Göde ve Gümüş 2009, El-Hagary ve ark. 2012) görülmektedir. Ayrıca 8 saatte elde edilen $Zn_{0.92}SMn_{0.08}$, $Zn_{0.9}SMn_{0.1}$, 6 saatte elde edilen $Zn_{0.97}SMn_{0.03}$, 6 ve 8 saatte elde edilen $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$, $Zn_{0.98}SMn_{0.02}$, $Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ filmlerinin optik geçirgenlik grafiklerinde girişim desenleri oluştuğu gözlenmiş olup literatürde de (Sreekantha Reddy ve ark. 2008, Göde ve Gümüş 2009) katkılama ile elde edilen filmlerde girişim desenlerinin

oluştugu görülmüştür. Bununla birlikte girişim desenlerinin oluştuğu söz konusu filmleri ayrı ayrı değerlendirmek gerektiği kanaatindeyiz. Çünkü özellikle girişim deseni gözlenen ve iç yansımaların daha fazla oluştuğu düşünülen filmlerin analiz sonuçları, girişim deseni gözlenmeyen filmlere göre bazı farklılıklar göstermektedir. Optik geçirgenlik grafiklerinde girişim desenleri gözlenen ve 8 saatte elde edilen $Zn_{0.92}SMn_{0.08}$, $Zn_{0.9}SMn_{0.1}$ filmlerinin, 6 saatte elde edilen $Zn_{0.97}SMn_{0.03}$ filminin, 6 ve 8 saatte elde edilen $Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ filmlerinin aynı Mn konsantrasyonu ile farklı depolama sürelerinde elde edilen ve optik geçirgenlik grafiklerinde girişim deseni gözlenmeyen filmlerle aynı davranışı sergilediği tespit edilmiştir. Bununla birlikte 6 ve 8 saatte elde edilen $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$, $Zn_{0.98}SMn_{0.02}$ filmlerinde depolama süresine bağlı olarak artan film kalınlığı ile birlikte optik geçirgenlik değerlerinin arttığı tespit edilmiş olup bu durumun girişim deseni gözlenen diğer filmlere göre iç yansımaların daha fazla oluşmasından kaynaklandığı söylenebilir.

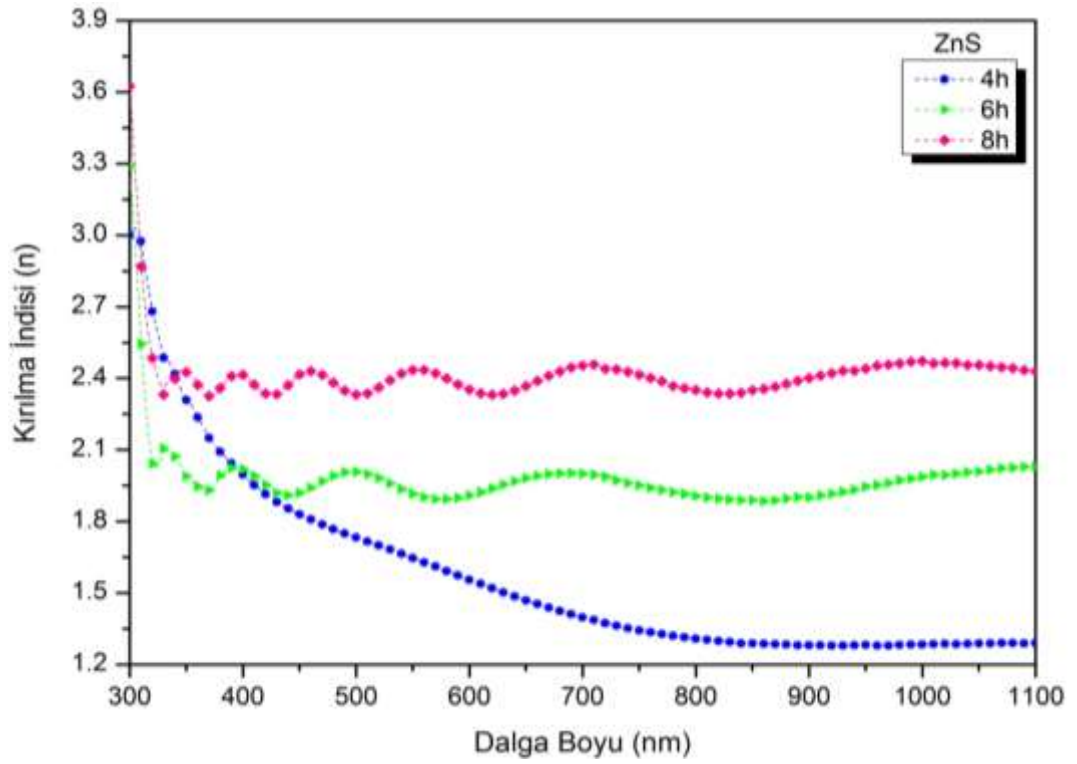
$0.01 \leq x \leq 0.1$ konsantrasyon değerlerine göre Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafikleri incelendiğinde; optik soğurma değerlerinin 300-400 nm dalga boyu aralığında diğer bölgelere göre daha keskin bir şekilde arttığı söylenebilir. $Zn_{1-x}SMn_x$ filmlerde $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09$ ve 0.1 oranlarında Mn-katkılaması yapılan filmlerde soğurma bant kenarının sırası ile ~336, 340, 352, 354, 358, 362, 372, 381, 394 ve 398 nm dalga boyunda başladığı gözlenmiştir. Böylelikle Mn konsantrasyonunun arttırılması ile filmlerdeki soğurma bant kenarının düşük dalga boylarından daha yüksek dalga boylarına kaydığı açıkça görülmekte olup bu durumun valans bandından iletim bandına geçen elektronlardan, katkılama ile birlikte oluşabilecek bant sarkmalarından ve/veya tanecik büyüklüğü değişiminden oluştuğu söylenebilir. Bununla birlikte aynı depolama süresinde elde edilen filmlerde Mn konsantrasyonunun arttırılması ile filmlerin optik soğurma değerlerinin azaldığı ve aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin optik soğurma değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir ki bu beklenen bir durumdur. Çünkü elde edilen ince filmlerin optik geçirgenlik grafikleri böyle bir değerlendirmeye ışık tutmaktadır. Mn konsantrasyonuna ve film kalınlığına göre yapılan analizler literatürde verilen değerlendirmelerle (Sahraei ve ark. 2013,

Göktaş ve Mutlu 2014) uyum içindedir. Bunun yanı sıra 6 ve 8 saatte elde edilen $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$, $Zn_{0.98}SMn_{0.02}$ filmlerinde depolama zamanına bağlı olarak film kalınlığı artmış olmasına rağmen optik soğurma değerlerinin azaldığı gözlenmiş olup filmlerin optik geçirgenlik değerleri de bu bulguları desteklemektedir.

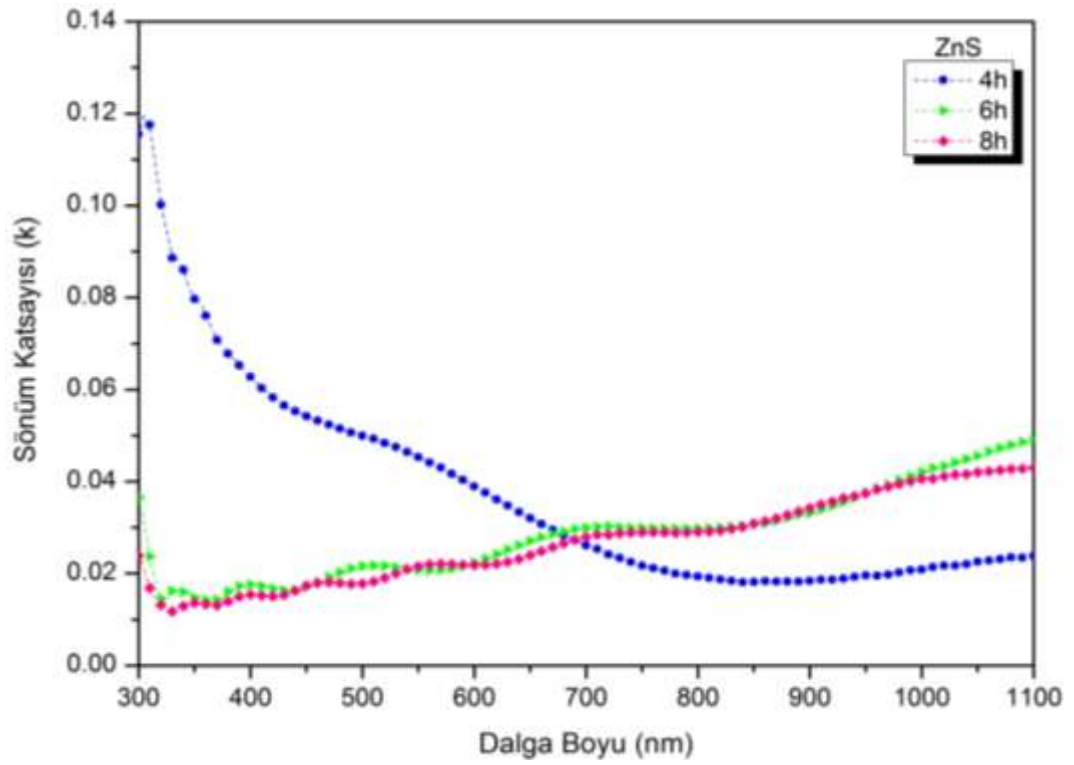
$Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma grafikleri incelendiğinde; aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresinin arttırılması ile film kalınlığının arttığı filmlerde yansıma değerlerinin arttığı ve aynı depolama süresinde elde edilen filmlerde Mn konsantrasyonun arttırılması ile yansıma değerlerinin azaldığı gözlenmiş olup literatürde (Göde ve Gümüş 2009, Sahraei ve ark. 2013) bu doğrultudaki bulgular görülmektedir. Ayrıca 6 ve 8 saatte elde edilen $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$, $Zn_{0.98}SMn_{0.02}$ filmlerinde depolama zamanı ile artan film kalınlığına rağmen yansıma değerlerinin azaldığı tespit edilmiş olup filmlerin optik geçirgenlik ve optik soğurma grafikleri de bu bulguları destekler niteliktedir.

4.1.3. ZnS İnce Filmler İçin Kırılma İndisi ve Sönüm Katsayısı Analizleri

ZnS ince filmler için sönüm katsayıları (3.31) bağıntısı ve kırılma indisleri (3.35) bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu filmler için $\lambda = 300\text{--}1100$ nm aralığındaki dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği Şekil 4.34'de ve sönüm katsayısı grafiği Şekil 4.35'de verilmiştir.



Şekil 4.34. ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği

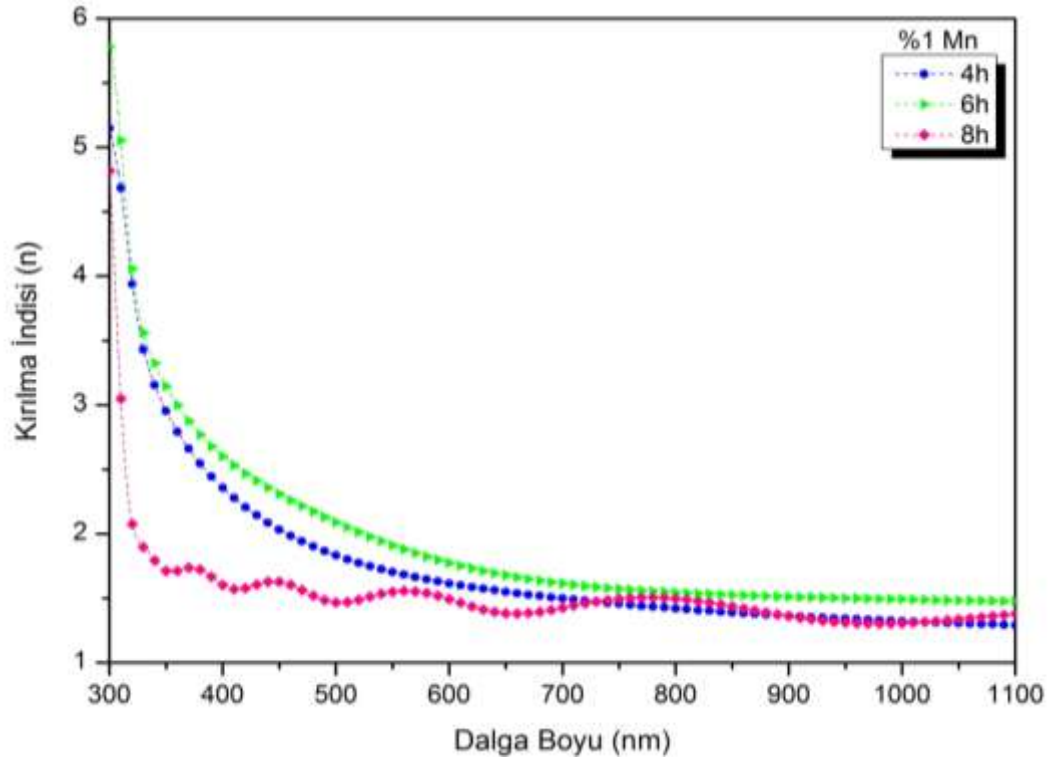


Şekil 4.35. ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği

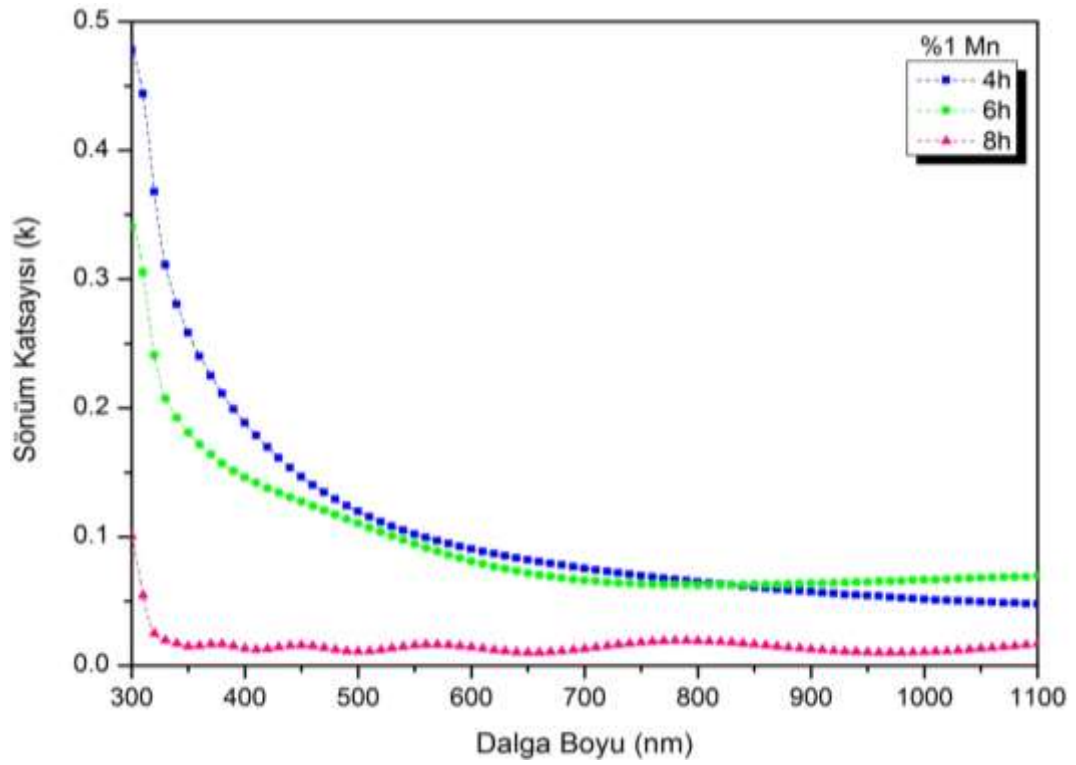
4, 6 ve 8 saatte elde edilen ZnS ince filmlerin Şekil 4.34 ile verilen dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiğinden, filmlerin görünür bölgedeki kırılma indisi değerleri 1.40-2.45 aralığında bulunmuştur ve depolama süresinin artırılması ile kalınlığı artan filmlerin kırılma indisi değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir. Şekil 4.35 ile verilen dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği incelendiğinde 4 saatte elde edilen ZnS ince filminin sönüm katsayısı değerlerinin artan dalga boyu ile birlikte azaldığı, 6 ve 8 saatte elde edilen ZnS ince filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin artan dalga boyu ile birlikte arttığı görülmektedir ki bu beklenen bir durumdur. Çünkü 3.31 bağıntısından da anlaşılabileceği gibi sönüm katsayısı, optik soğurma ile doğrudan ilişkilidir. Bununla birlikte Şekil 4.2 ile verilen dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiğinde 6 ve 8 saatte elde edilen ZnS ince filmlerin optik soğurma değerlerinin artan dalga boyu ile birlikte ihmal edilebilecek kadar az değişim gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu bağlamda 3.31 bağıntısı ve filmlerin Şekil 4.2 ile verilen dalga boyuna bağlı optik soğurma grafiği göz önüne alındığında filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin hem optik soğurma hem de dalga boyuna bağlılığı ortaya çıkmaktadır. Kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinin değişimine film yapısının tane sınırlarının sebep olduğu düşünülmektedir. Elde edilen bulgular literatürde sönüm katsayısı ve kırılma indisi değerlerini film kalınlığı ile ilişkilendiren (Göde ve ark. 2007b, Rezagholipour Dizaji ve ark. 2011, Echendu ve Dharmadasa 2014) çalışmalarla uyum içindedir.

4.1.4. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmler İçin Kırılma İndisi ve Sönüm Katsayısı Analizleri

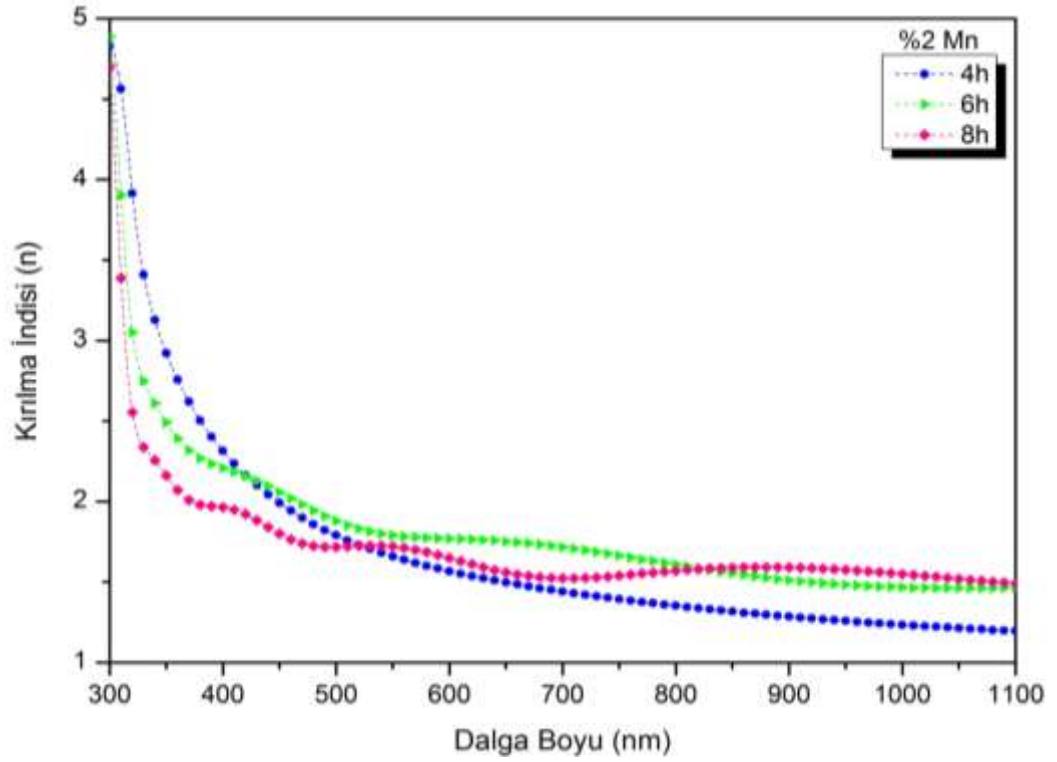
$0.01 \leq x \leq 0.1$ konsantrasyon değerlerine göre Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerin $\lambda = 300-1100$ nm aralığındaki dalga boyuna bağlı kırılma indisi ve sönüm katsayısı grafikleri Şekil 4.36-55'de verilmiştir. Mn-katkılı ince filmlerin sönüm katsayısı ve kırılma indisi değerleri ZnS ince filmler için hesaplamada kullanılan (3.31) ve (3.35) bağıntıları ile hesaplanmıştır.



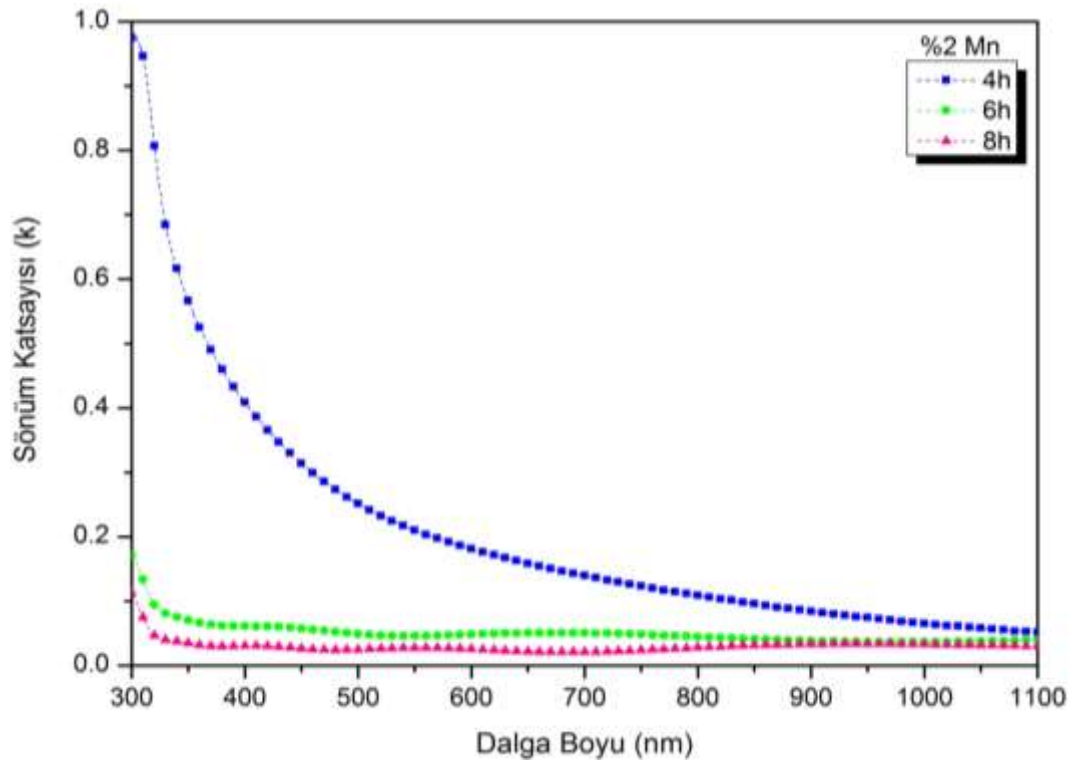
Şekil 4.36. $\text{Zn}_{0.99}\text{SMn}_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği



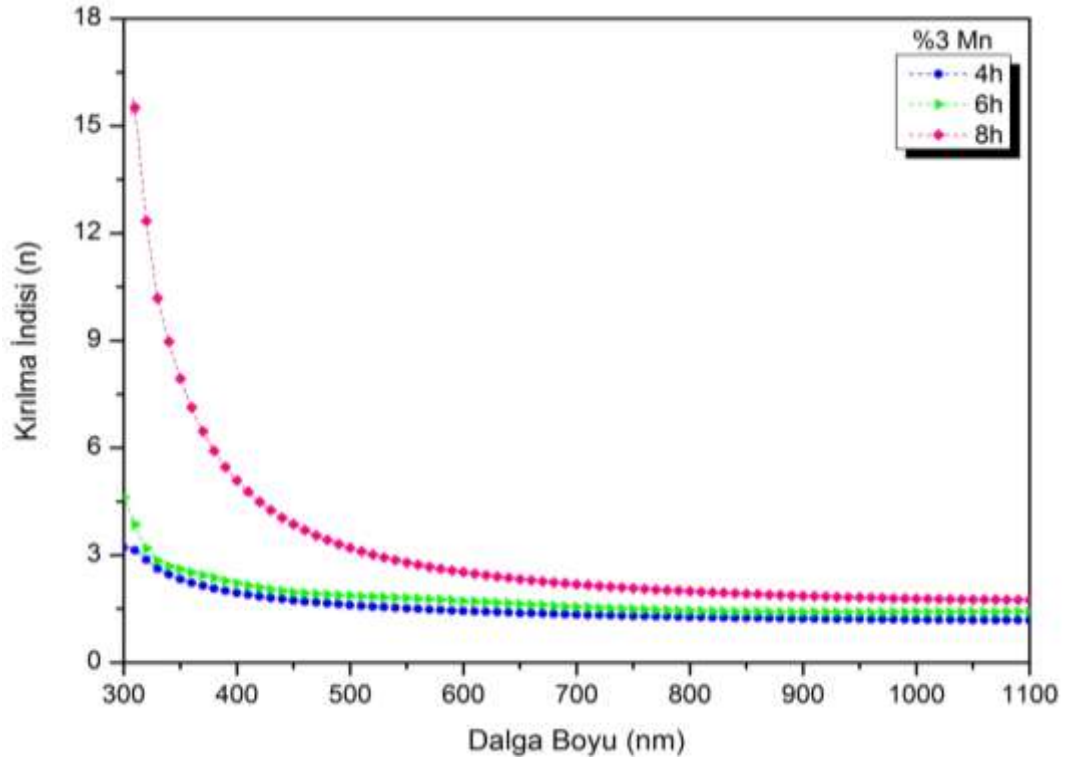
Şekil 4.37. $\text{Zn}_{0.99}\text{SMn}_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği



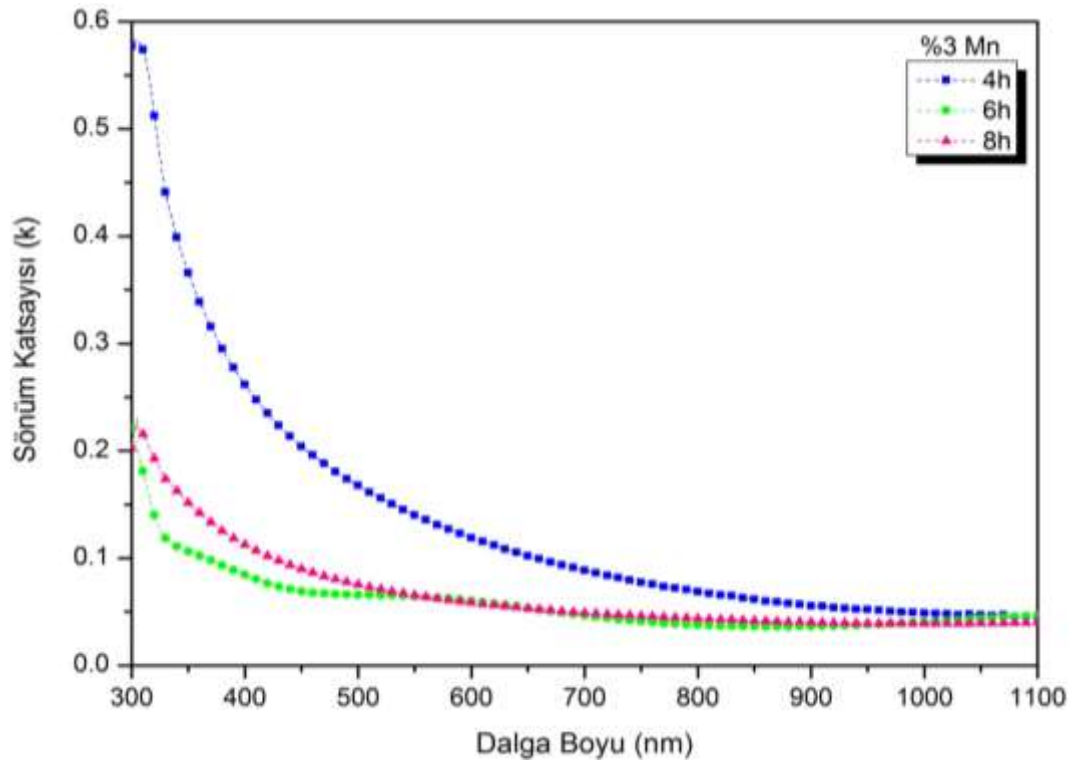
Şekil 4.38. Zn_{0.98}SMn_{0.02} ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği



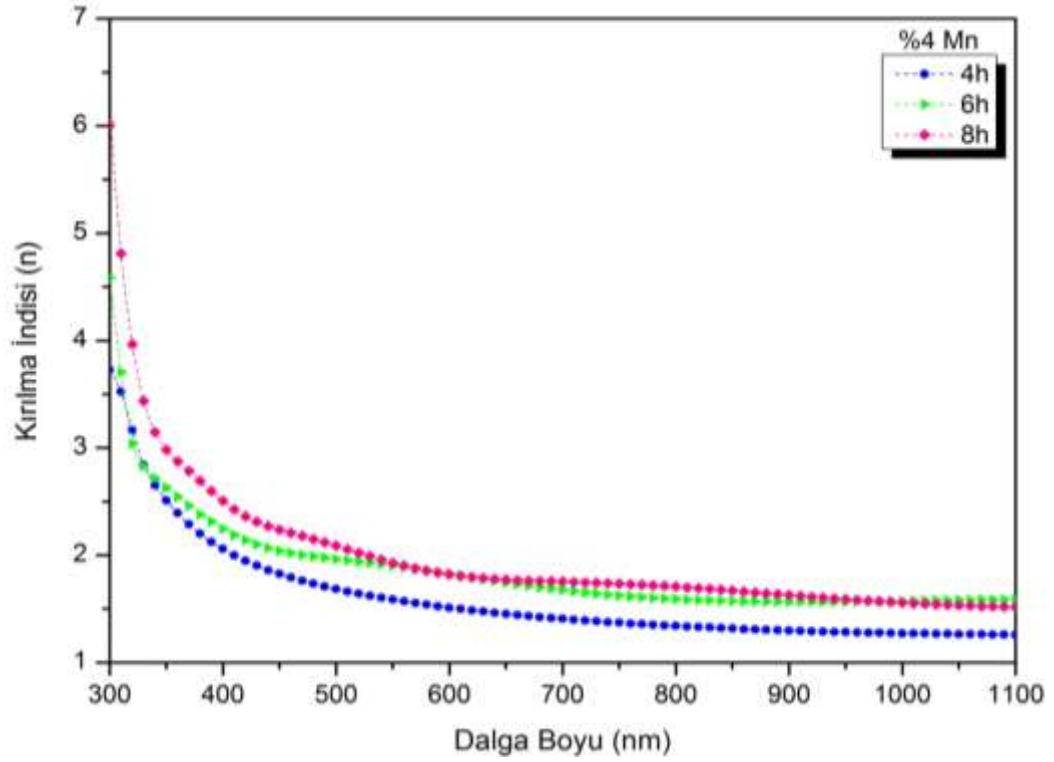
Şekil 4.39. Zn_{0.98}SMn_{0.02} ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği



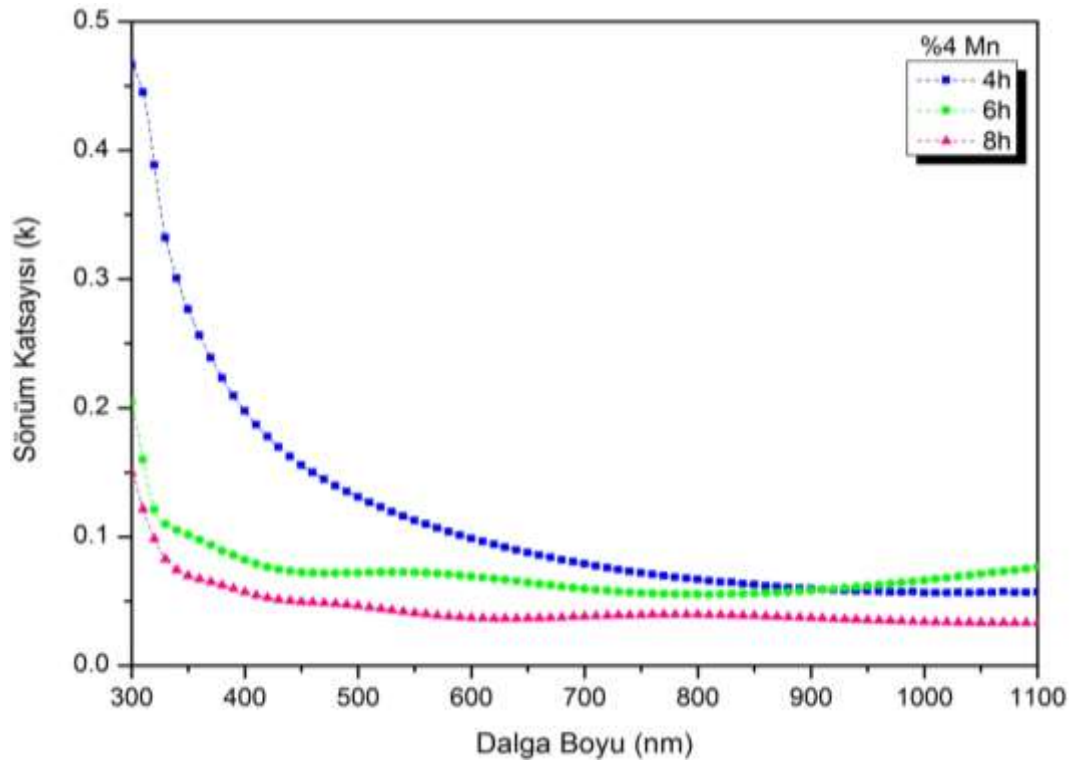
Şekil 4.40. $\text{Zn}_{0.97}\text{SMn}_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği



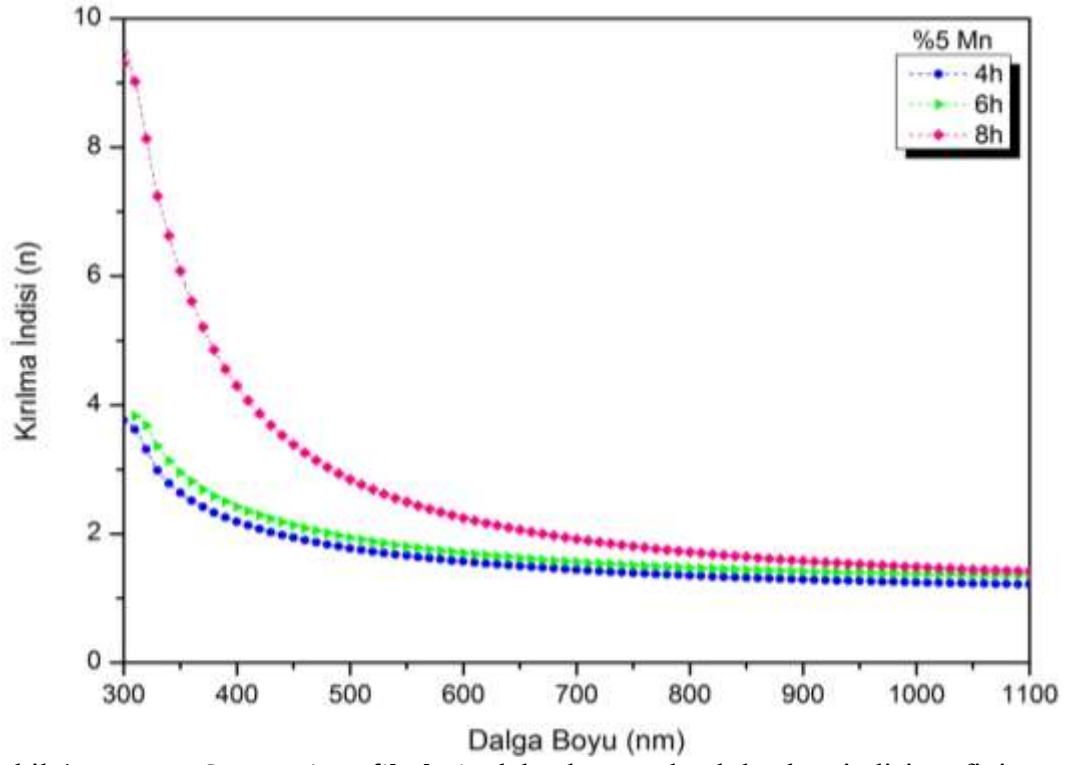
Şekil 4.41. $\text{Zn}_{0.97}\text{SMn}_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği



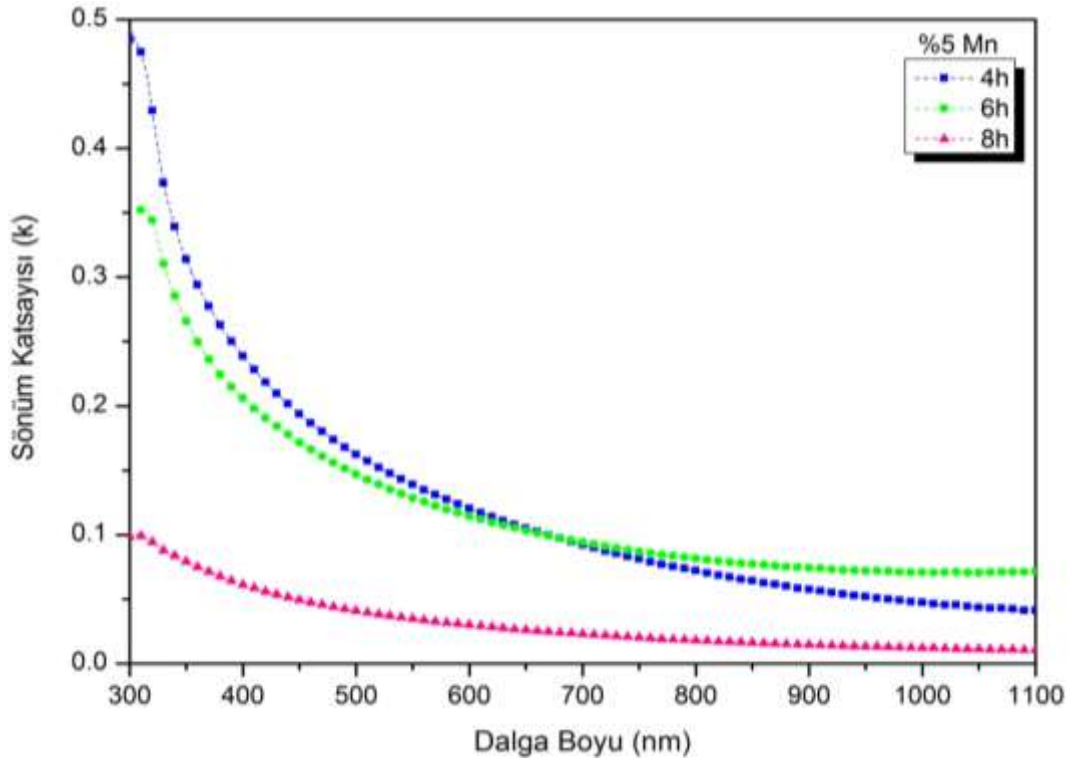
Şekil 4.42. $Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği



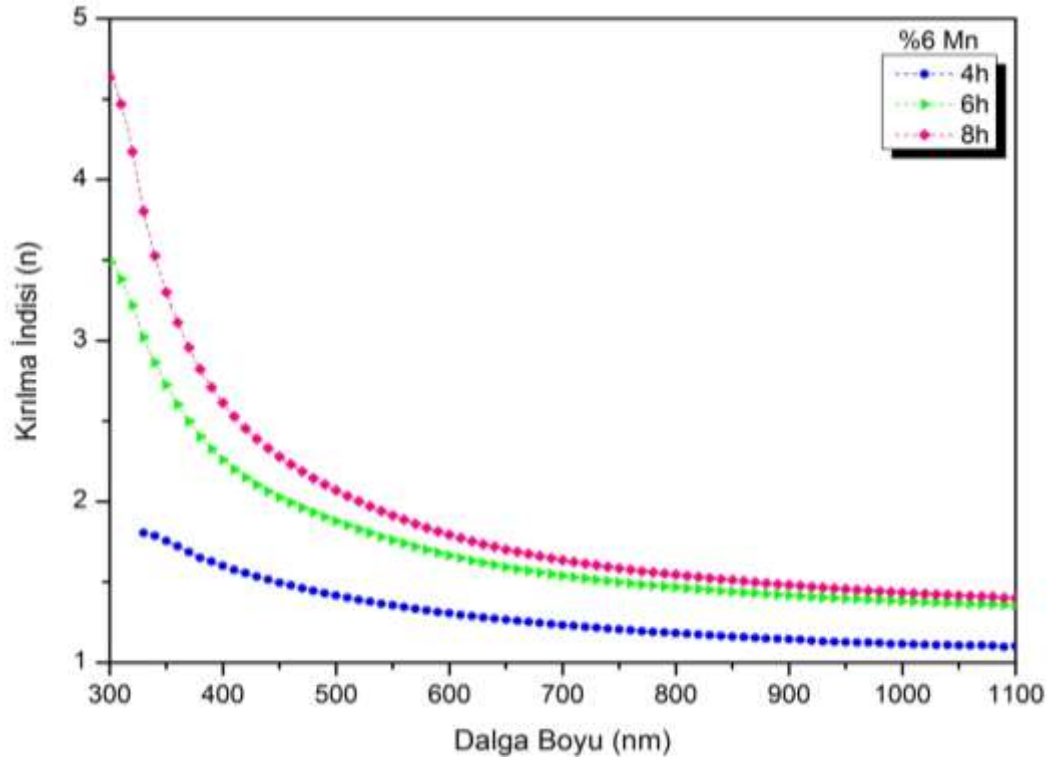
Şekil 4.43. $Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği



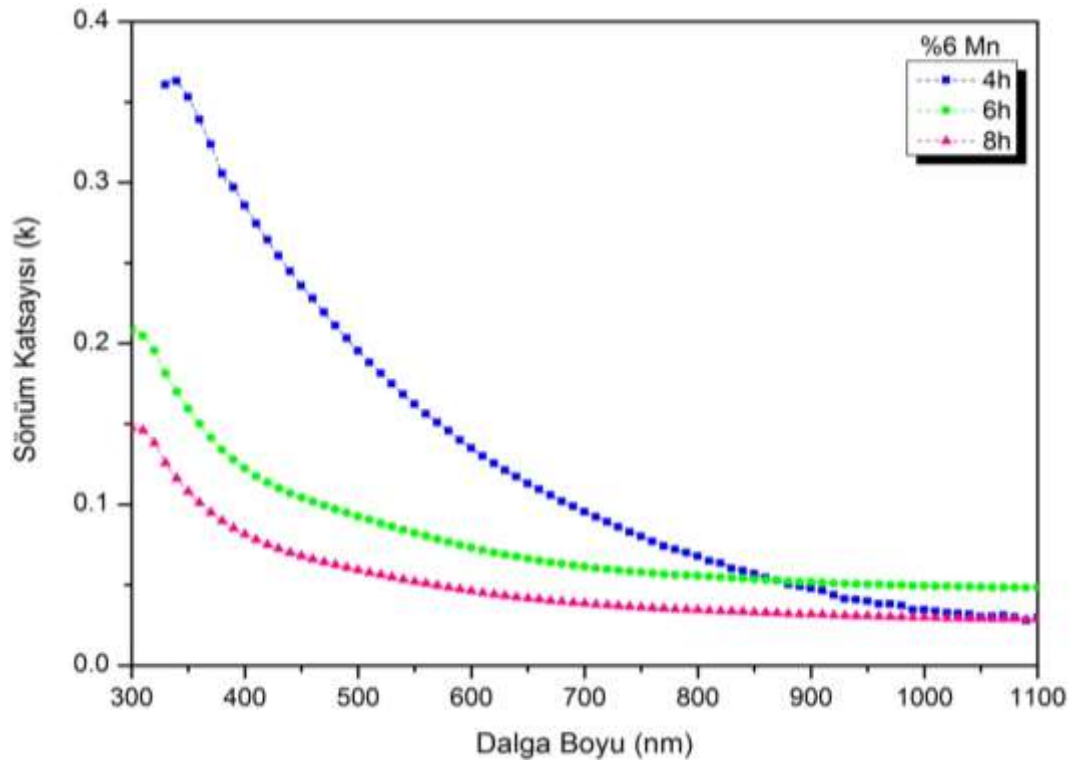
Şekil 4.44. $Zn_{0.95}SMn_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği



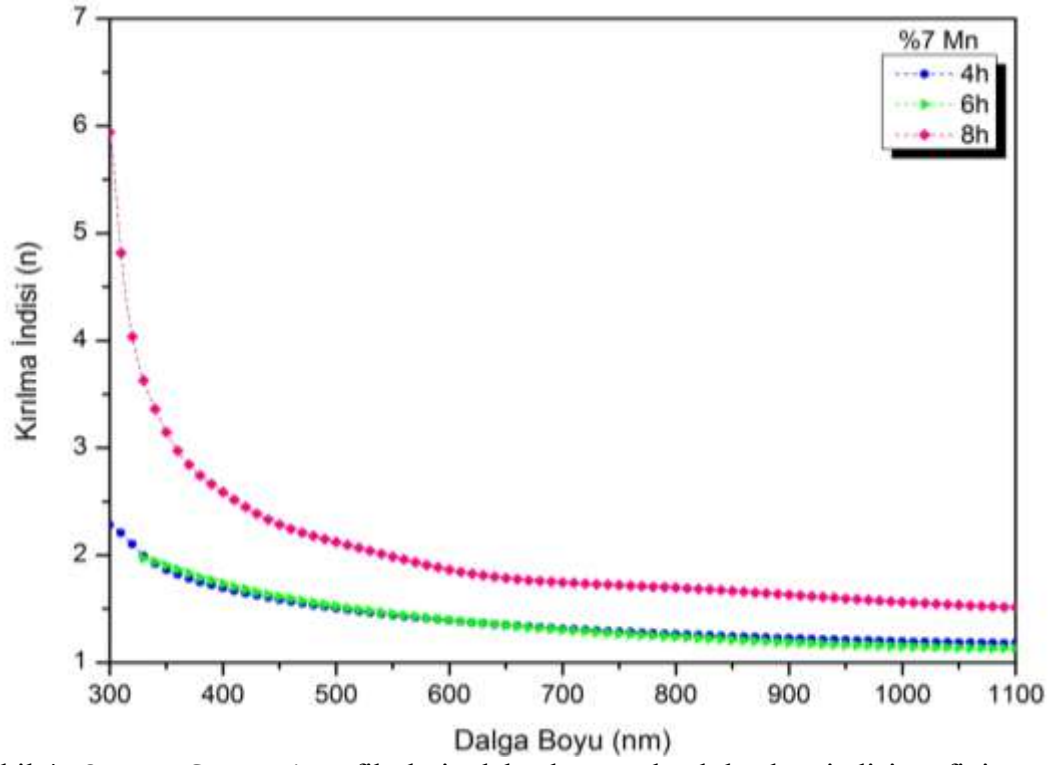
Şekil 4.45. $Zn_{0.95}SMn_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği



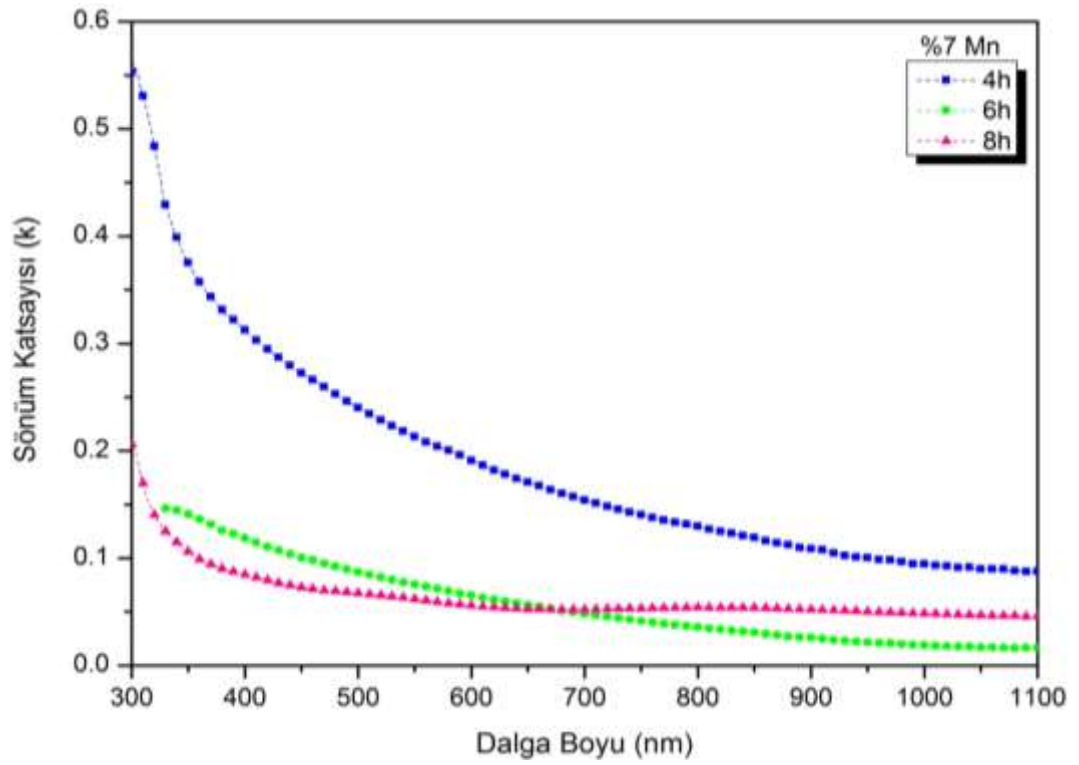
Şekil 4.46. $\text{Zn}_{0.94}\text{SMn}_{0.06}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği



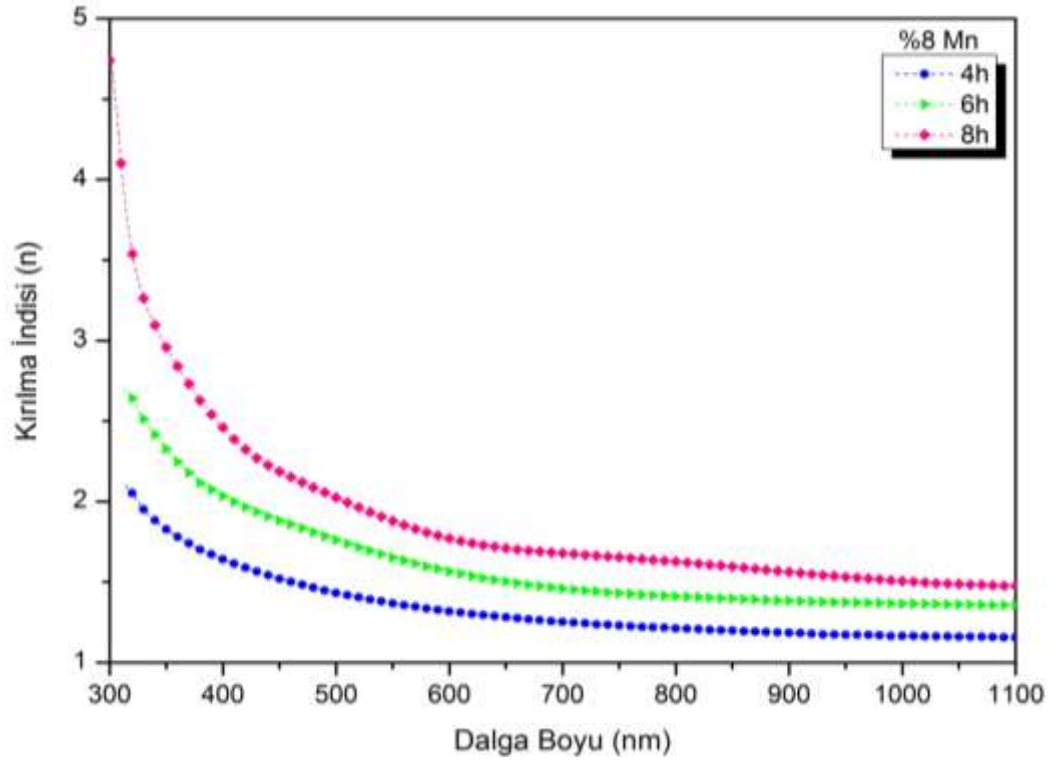
Şekil 4.47. $\text{Zn}_{0.94}\text{SMn}_{0.06}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği



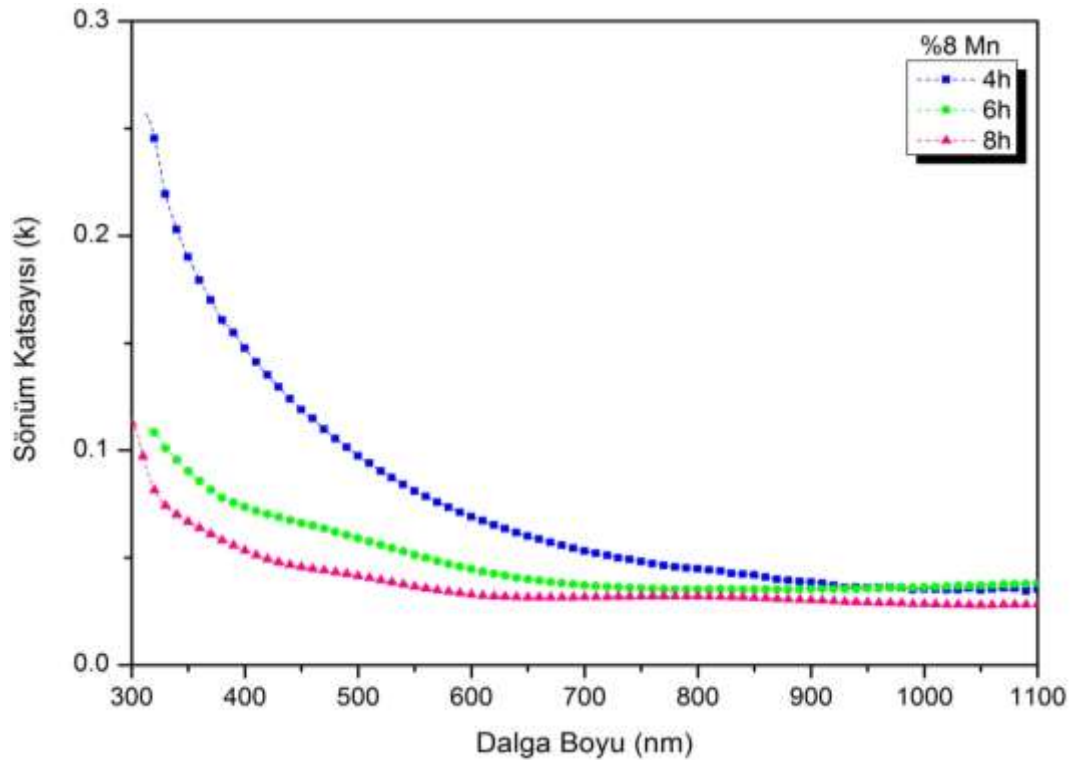
Şekil 4.48. Zn_{0.93}SMn_{0.07} ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği



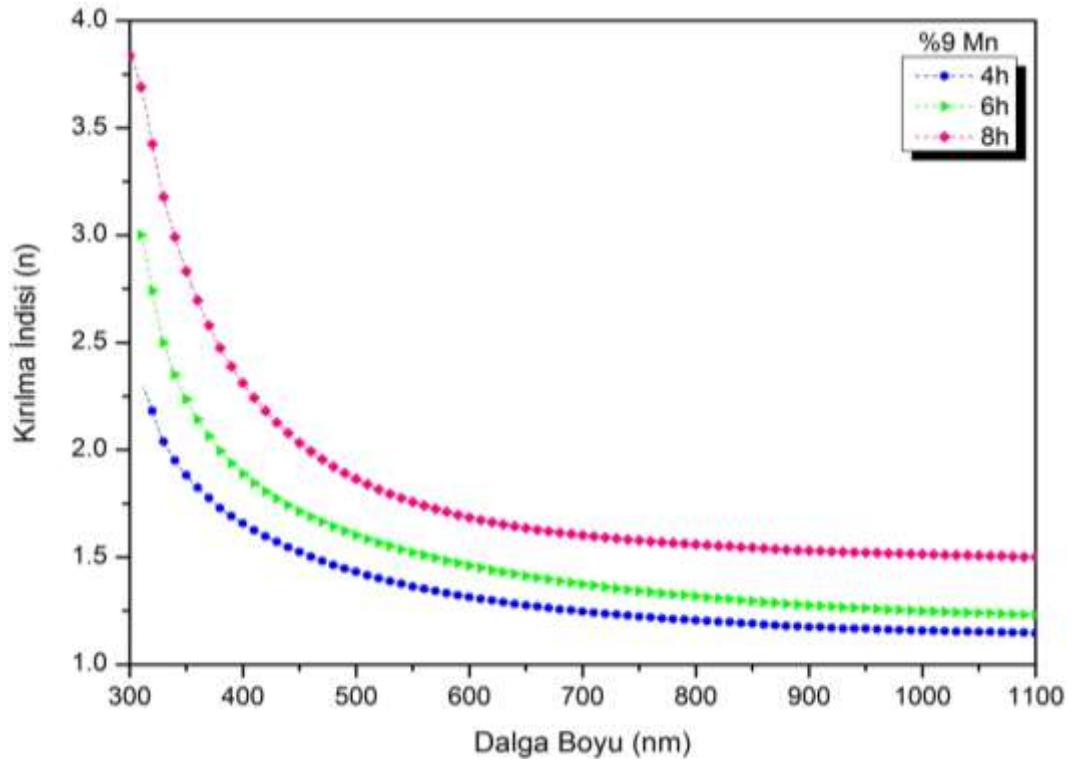
Şekil 4.49. Zn_{0.93}SMn_{0.07} ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği



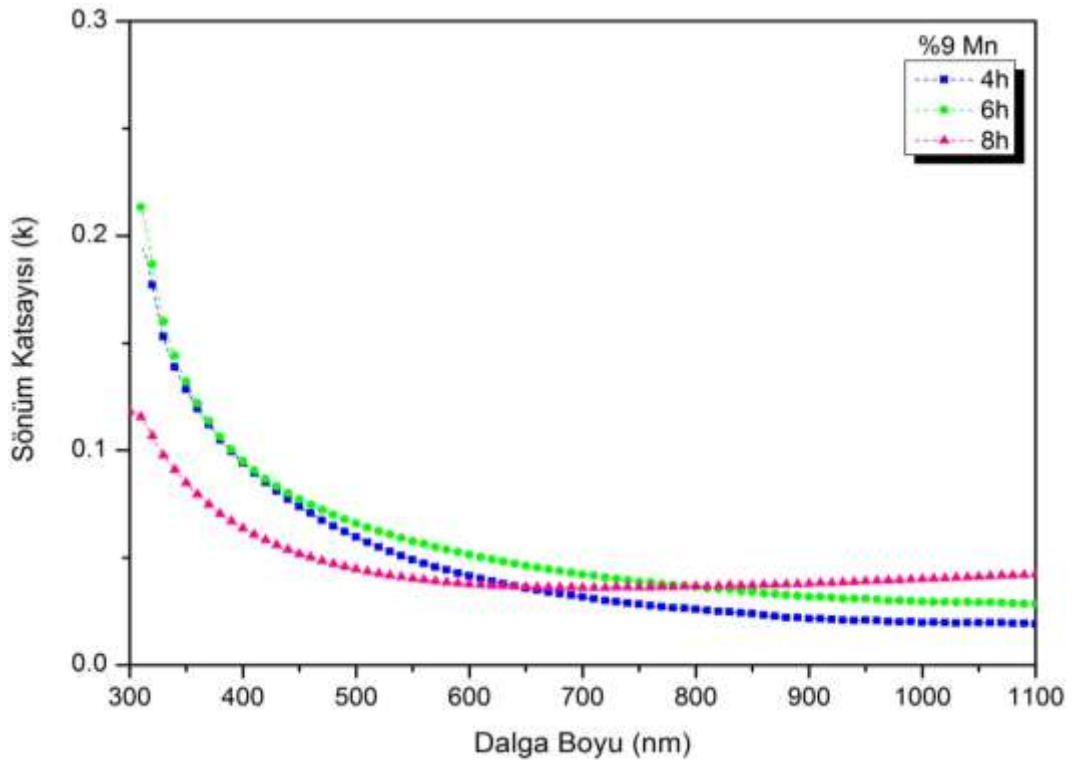
Şekil 4.50. $\text{Zn}_{0.92}\text{SMn}_{0.08}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği



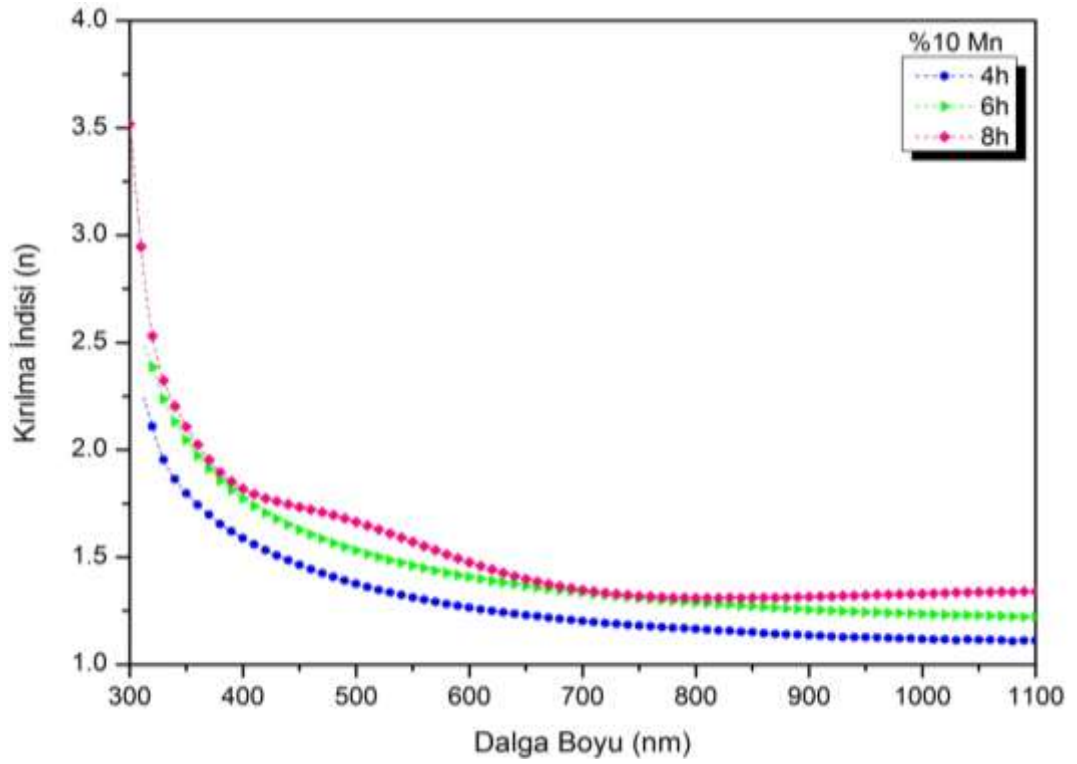
Şekil 4.51. $\text{Zn}_{0.92}\text{SMn}_{0.08}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği



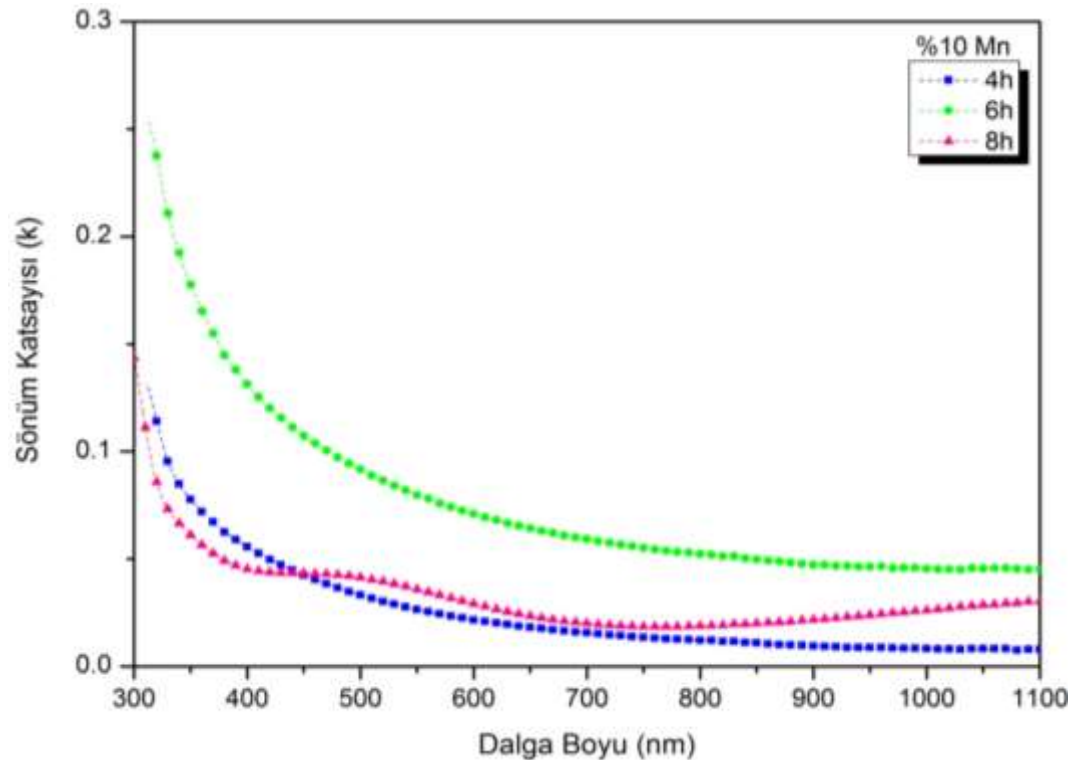
Şekil 4.52. $Zn_{0.91}SMn_{0.09}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği



Şekil 4.53. $Zn_{0.91}SMn_{0.09}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği



Şekil 4.54. $\text{Zn}_{0.9}\text{SMn}_{0.1}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği



Şekil 4.55. $\text{Zn}_{0.9}\text{SMn}_{0.1}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafiği

$Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiklerinden elde edilen görünür bölgedeki maksimum ve minimum kırılma indisi değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin 400-700 nm dalga boyu aralığındaki maksimum ve minimum kırılma indisi değerleri

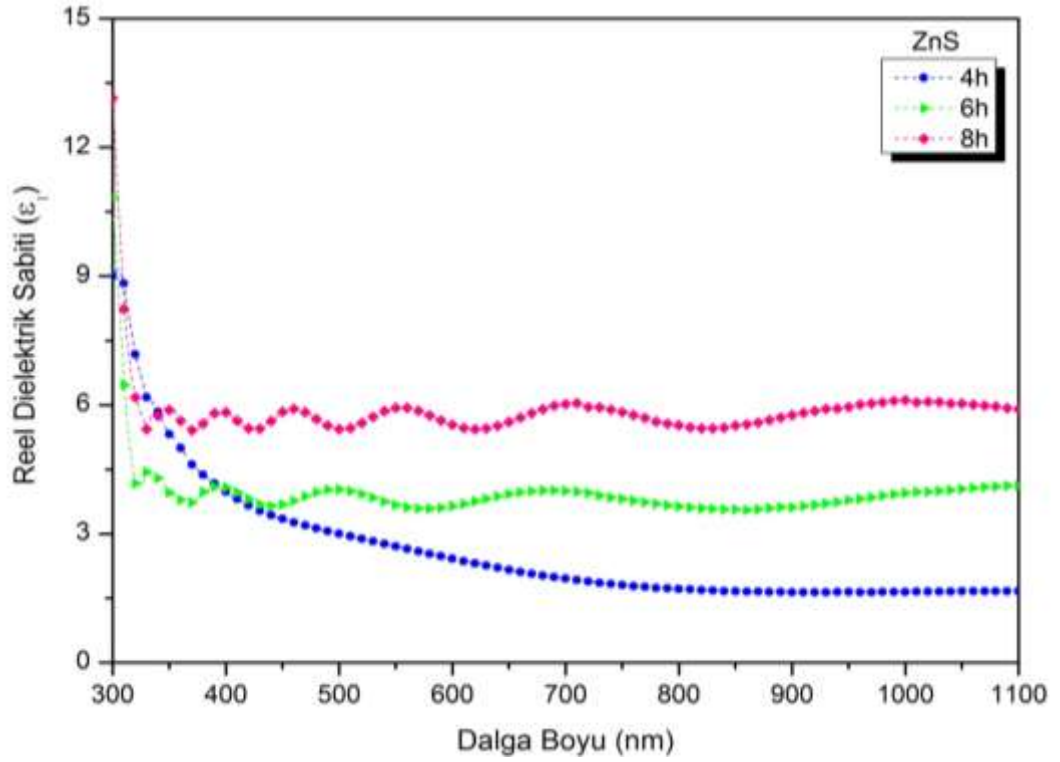
Mn Konsantrasyonu	400-700 nm Dalga Boyu Aralığındaki Maksimum ve Minimum Kırılma İndisi (n) Değerleri		
	4 Saat	6 Saat	8 Saat
%1	2.36 - 1.50	2.60 - 1.61	1.60 - 1.43
%2	2.32 - 1.44	2.21 - 1.72	1.92 - 1.52
%3	1.94 - 1.34	2.21 - 1.55	5.09 - 2.19
%4	2.06 - 1.41	2.25 - 1.68	2.51 - 1.75
%5	2.18 - 1.44	2.42 - 1.56	4.30 - 1.92
%6	1.60 - 1.23	2.26 - 1.54	2.61 - 1.64
%7	1.69 - 1.31	1.74 - 1.32	2.59 - 1.75
%8	1.64 - 1.25	2.03 - 1.46	2.46 - 1.68
%9	1.65 - 1.24	1.88 - 1.37	2.31 - 1.60
%10	1.58 - 1.20	1.77 - 1.33	1.81 - 1.34

$Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiklerinden ve Çizelge 4.1'den görüldüğü üzere 400-700 nm dalga boyu aralığında artan dalga boyu ile $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin kırılma indisi değerlerinin azaldığı ve bu bağlamda filmlerin normal dağılım özelliği gösterdiği söylenebilir. Filmlerin kırılma indisi değerleri ile literatürdeki kırılma indisi değerleri (Yeung ve ark. 2002, Göde ve Gümüş 2009) uyum içindedir. Bununla birlikte aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin kırılma indisi değerlerinin arttığı ve aynı depolama süresinde elde edilen filmlerde $x=0.01$ 'den başlayarak $x=0.1$ 'e kadar artan Mn konsantrasyonu ile filmlerin kırılma indisi değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra 8

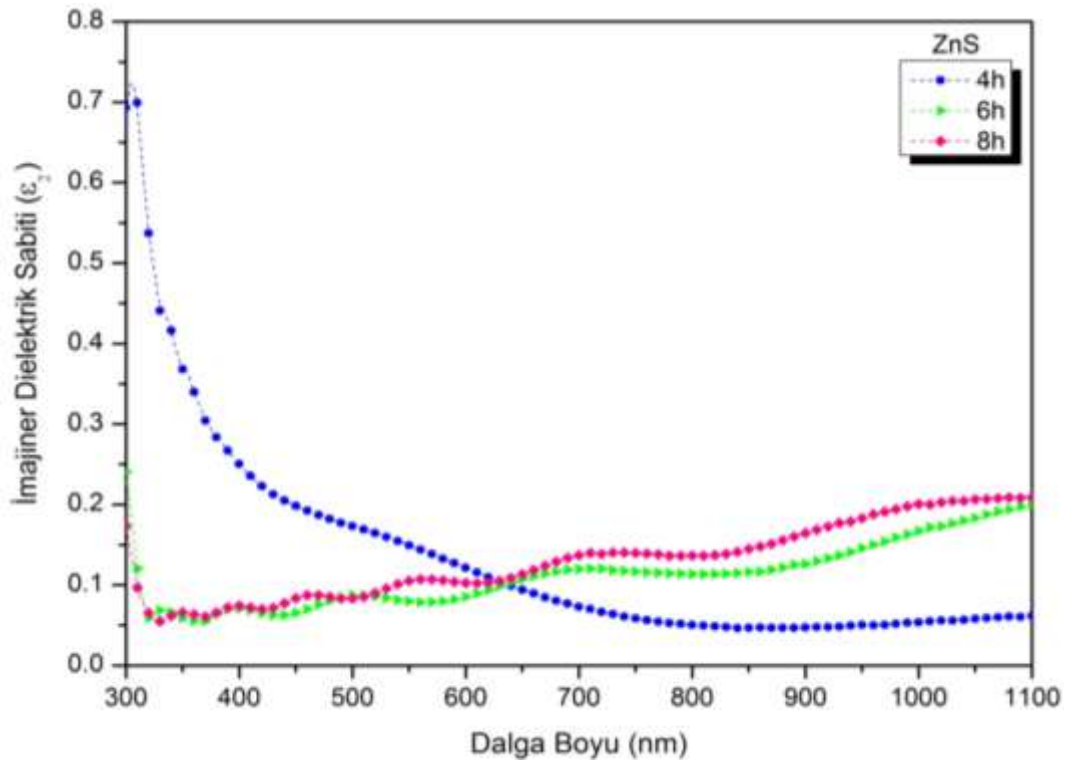
saatte elde edilen $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$, $Zn_{0.98}SMn_{0.02}$ filmleri aynı katkılama oranında elde edilen filmlerle kıyaslandığında, depolama zamanına bağlı olarak artan film kalınlığı ile birlikte kırılma indisi değerlerinin azaldığı tespit edilmiş olup bu durumun iç yansımalarından kaynaklandığı düşünülmekte ve kısım 4.1.2'de verilen filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik, optik soğurma, yansıma grafikleri bu bulguları desteklemektedir. Mn-katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin dalga boyuna bağlı sönüm katsayısı grafikleri incelendiğinde; azalan dalga boyu ile birlikte filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin arttığı tespit edilmiştir ki bu beklenen bir durumdur. Çünkü sönüm katsayısı, optik soğurma ile doğrudan ilişkilidir ve filmlerin kısım 4.1.2'de verilen filmlerin dalga boyuna bağlı optik soğurma grafikleri de böyle bir değerlendirmeyi destekler niteliktedir. Ayrıca azalan dalga boyu ile kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerindeki artışın soğurma bant kenarı ile ilişkili olduğu ve/veya dalga boyu azaldıkça foton enerjisinin artması ile elektronlarla daha fazla etkileşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu duruma film yapısının tane sınırlarının sebep olduğu ve doğrudan elektronik geçişlerin oluştuğu söylenebilir. Elde edilen bulgular literatürde sönüm katsayısı ve kırılma indisi değerlerini film kalınlığı ve dalga boyu ile ilişkilendiren (Milnes ve Feucht 1972, Kazmerski 1980, Ong ve ark. 2000, Alias ve ark. 2013, Das ve ark. 2013, Panjova Enriquez ve ark. 2013) pek çok çalışma ile örtüşmektedir.

4.1.5. ZnS İnce Filmler İçin Dielektrik Sabiti Analizleri

ZnS ince filmler için reel dielektrik sabiti değerleri 3.37a bağıntısı ve imajiner dielektrik sabiti değerleri 3.37b bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu filmler için $\lambda = 300\text{--}1100$ nm aralığındaki dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği Şekil 4.56'da ve imajiner dielektrik sabiti grafiği Şekil 4.57'de verilmiştir.



Şekil 4.56. ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği

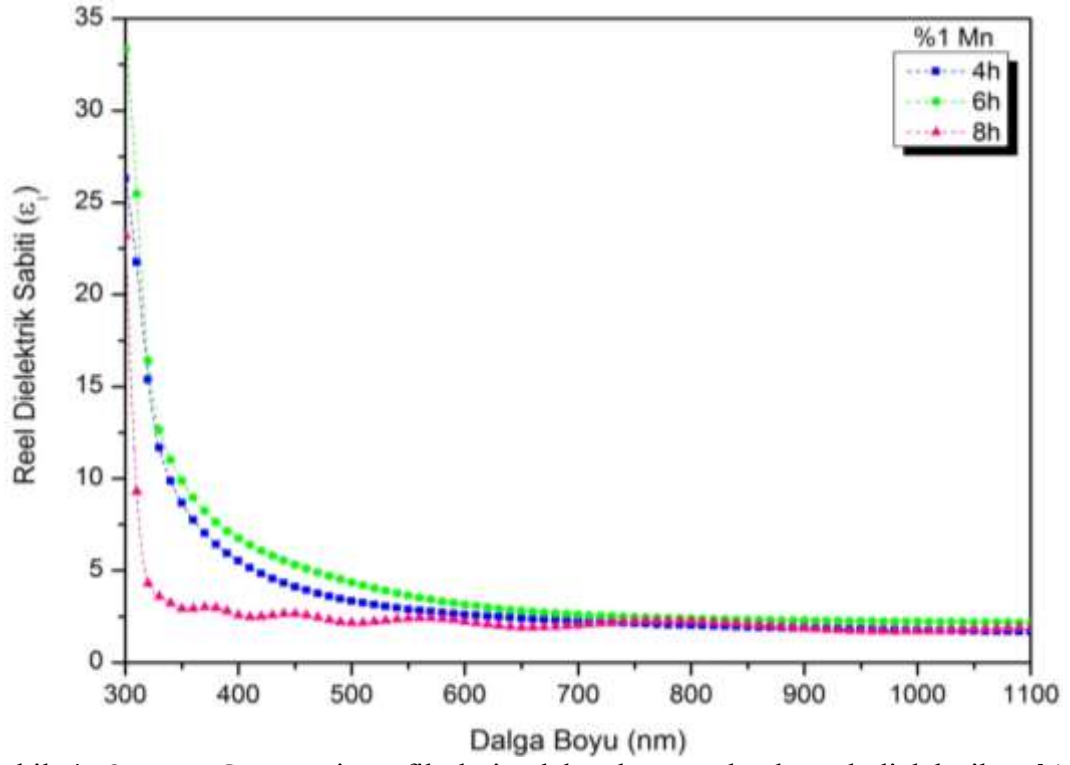


Şekil 4.57. ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği

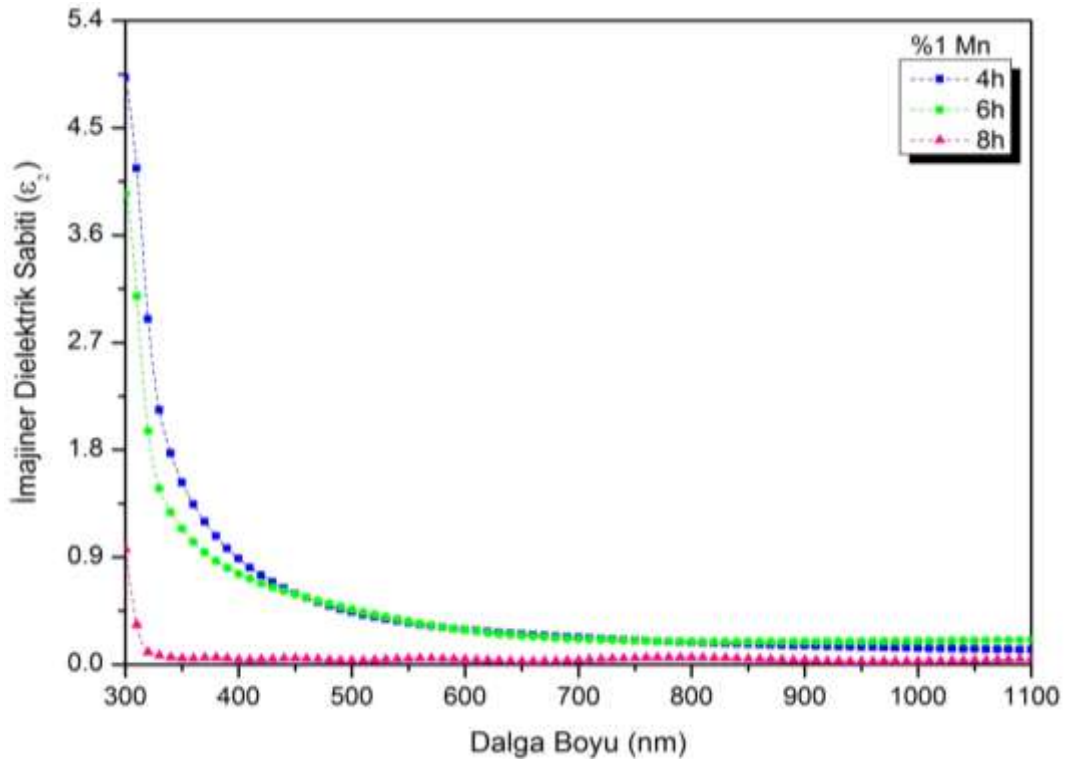
ZnS ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiğinden depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin reel dielektrik sabiti değerlerinin de arttığı görülmektedir. Bunun yanı sıra dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik katsayısı grafiği incelendiğinde 4 saatte elde edilen ZnS filminin imajiner dielektrik katsayısı değerlerinin artan dalga boyu ile birlikte azaldığı, 6 ve 8 saatte elde edilen ZnS ince filmlerin imajiner dielektrik katsayısı değerlerinin artan dalga boyu ile birlikte arttığı görülmektedir ki bu beklenen bir durumdur. Şöyle ki dielektrik sabiti değerlerini hesapladığımız 3.37a ve 3.37b bağıntıları göz önüne alındığında, dielektrik sabiti değerlerinin kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerine bağlılığı açıkça görülmektedir. 3.37a bağıntısındaki k^2 terimi çok küçük olduğundan reel dielektrik sabiti değerlerinin kırılma indisi değerleri ile orantılı bir şekilde değişmesi ve 3.37b bağıntısından anlaşılacağı üzere imajiner dielektrik sabiti değerlerinin sönüm katsayısı değerleri ile orantılı bir şekilde değişmesi beklenir. Buna göre kısım 4.1.3'de verilen, filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi ve sönüm katsayısı analizleri ile reel ve imajiner dielektrik sabiti değerleri analizleri ilişkili olup örtüşmektedir. Elde edilen bulgular literatürde reel ve imajiner dielektrik sabiti değerlerini dalga boyu ile ilişkilendiren (Göde ve ark. 2007b, Rezagholipour Dizaji ve ark. 2011, Echendu ve Dharmadasa 2014) çalışmalarla uyum içindedir.

4.1.6. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmler İçin Dielektrik Sabiti Analizleri

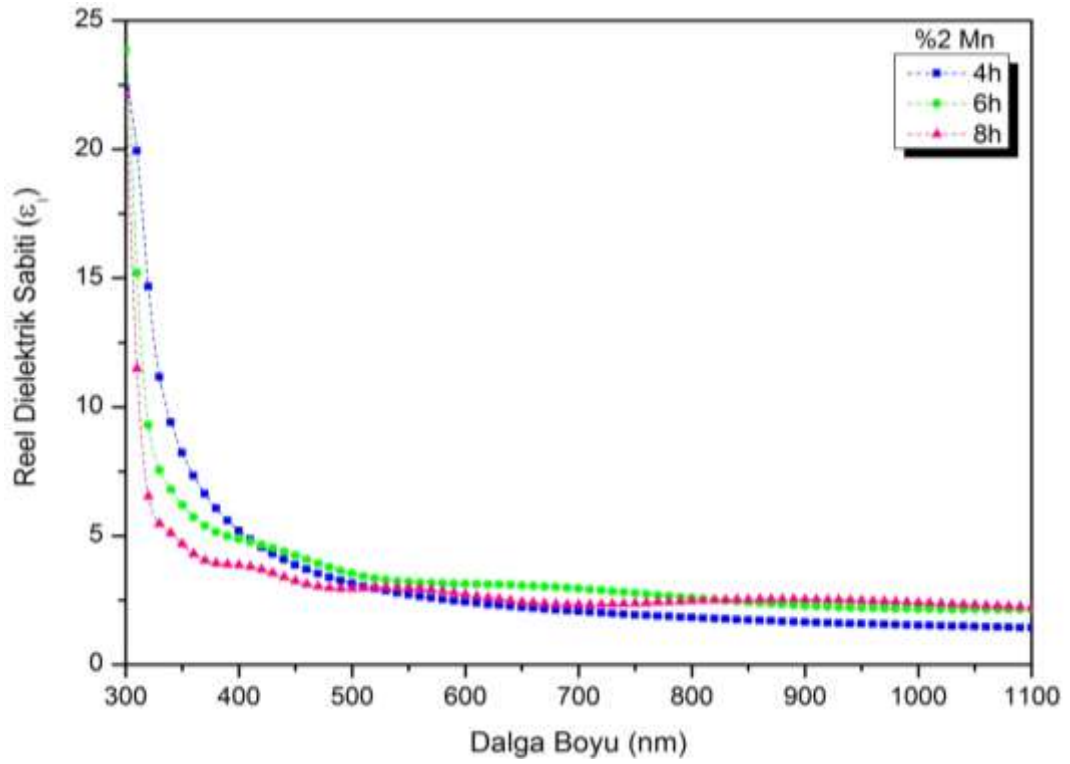
Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmler için $\lambda = 300-1100$ nm aralığındaki dalga boyuna bağlı reel ve imajiner dielektrik sabiti grafikleri Şekil 4.58-77'de verilmiştir. Reel ve imajiner dielektrik sabiti kısım 4.1.5'de anlatıldığı şekilde hesaplanmıştır.



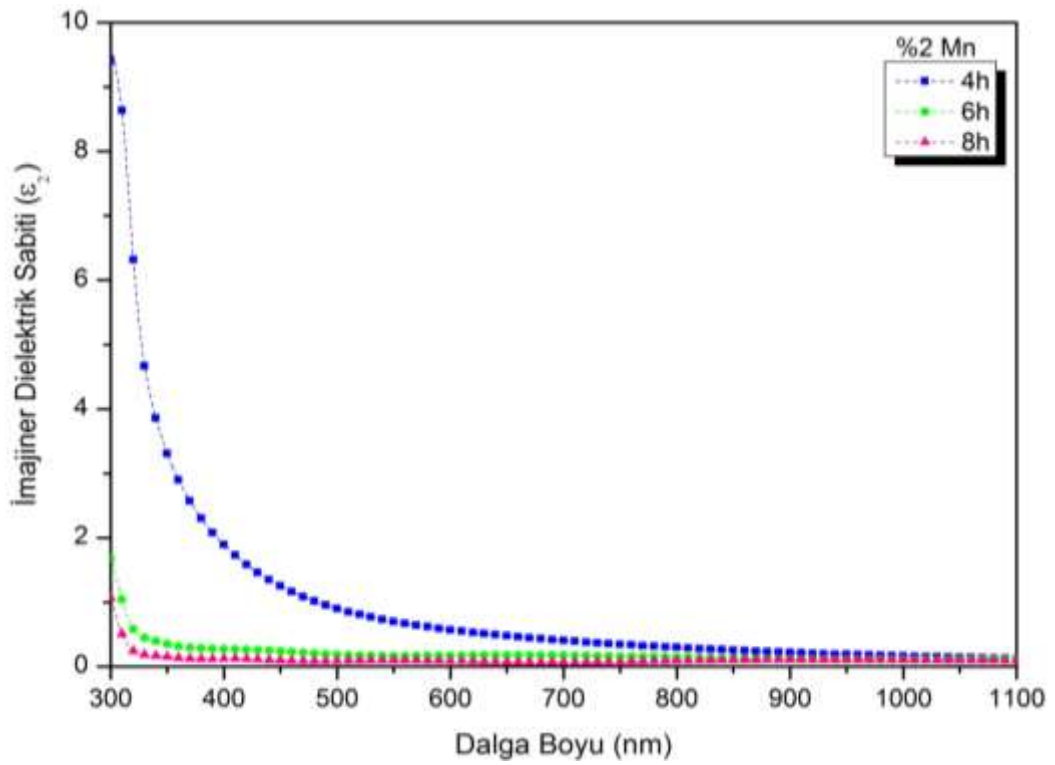
Şekil 4.58. $\text{Zn}_{0.99}\text{SMn}_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği



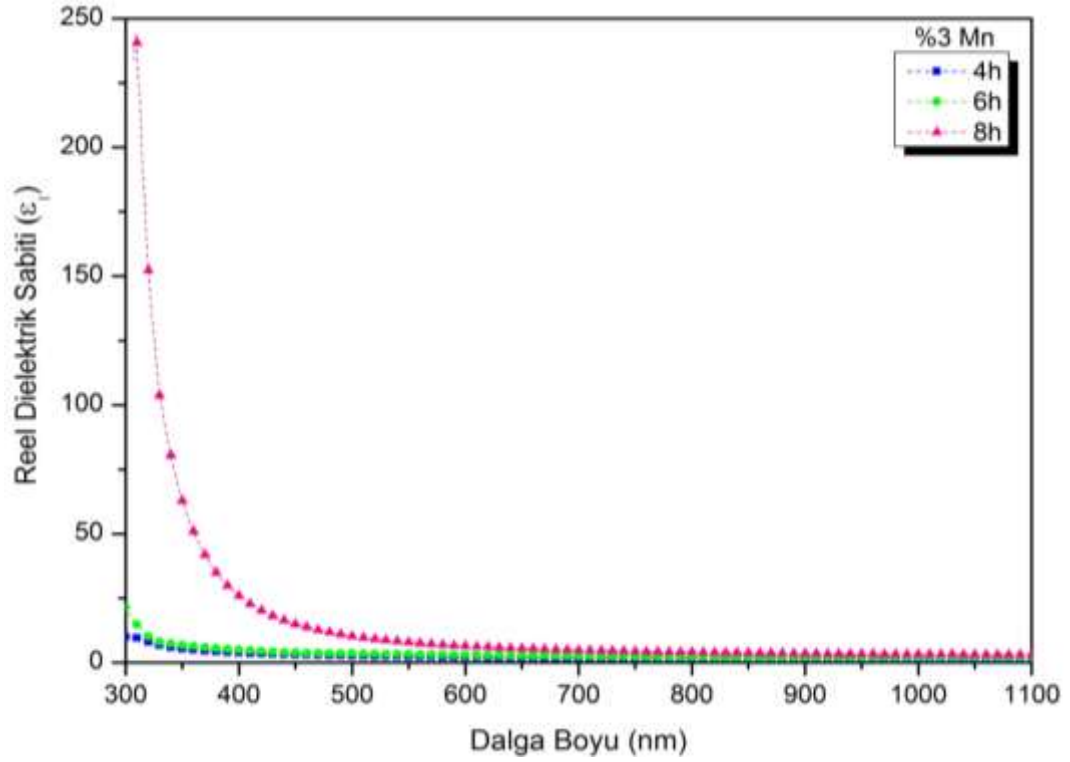
Şekil 4.59. $\text{Zn}_{0.99}\text{SMn}_{0.01}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği



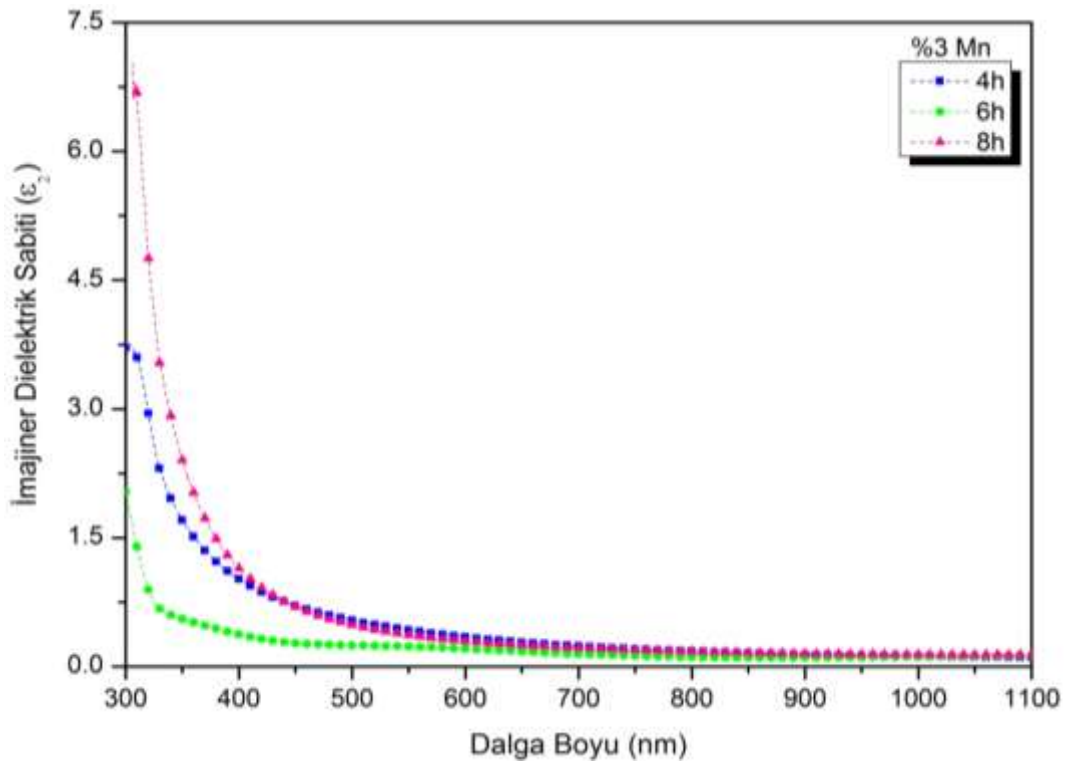
Şekil 4.60. Zn_{0.98}SMn_{0.02} ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği



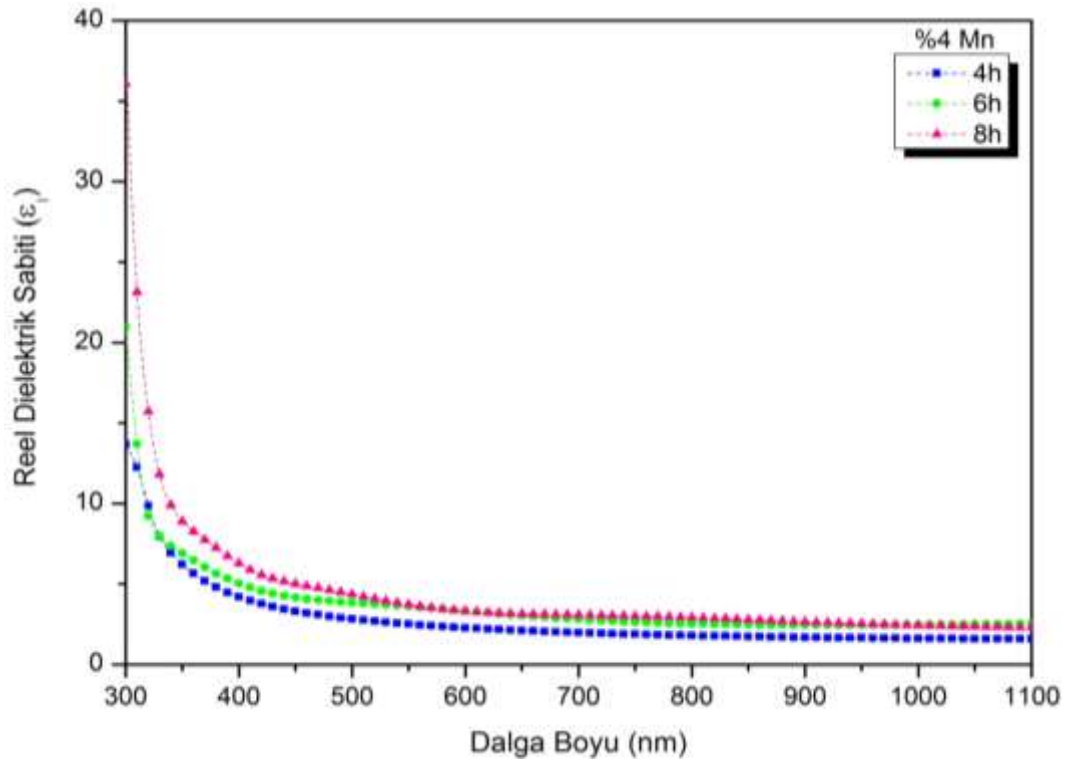
Şekil 4.61. Zn_{0.98}SMn_{0.02} ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği



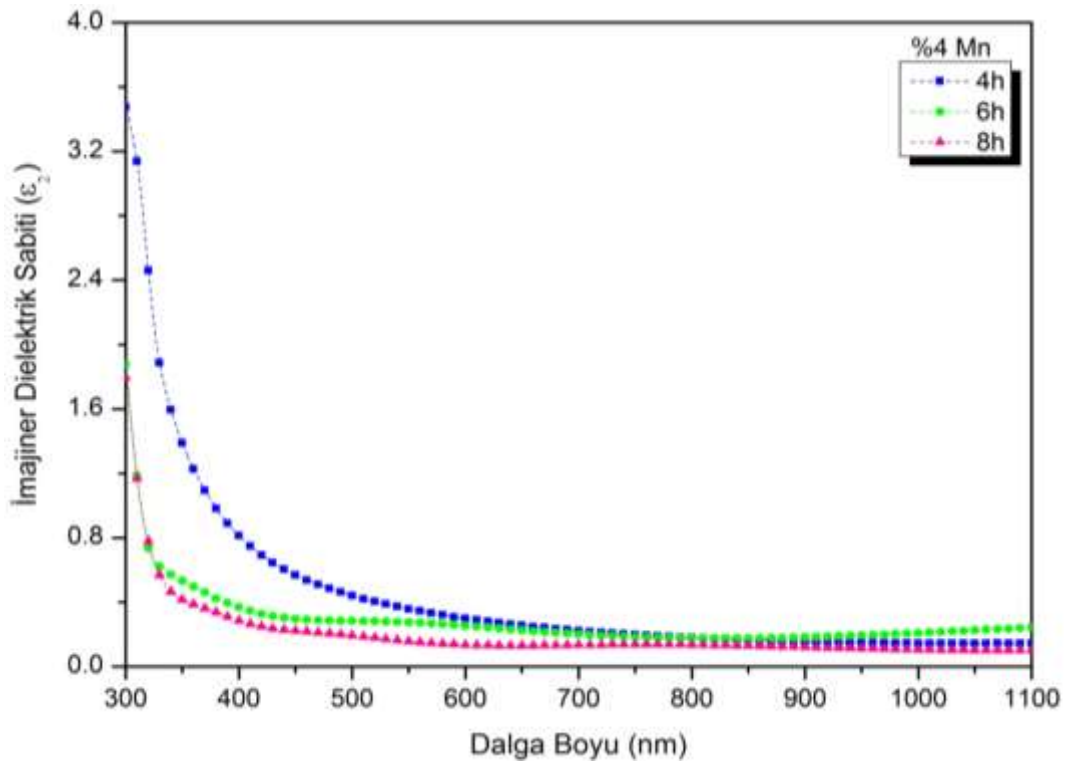
Şekil 4.62. $\text{Zn}_{0.97}\text{SMn}_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği



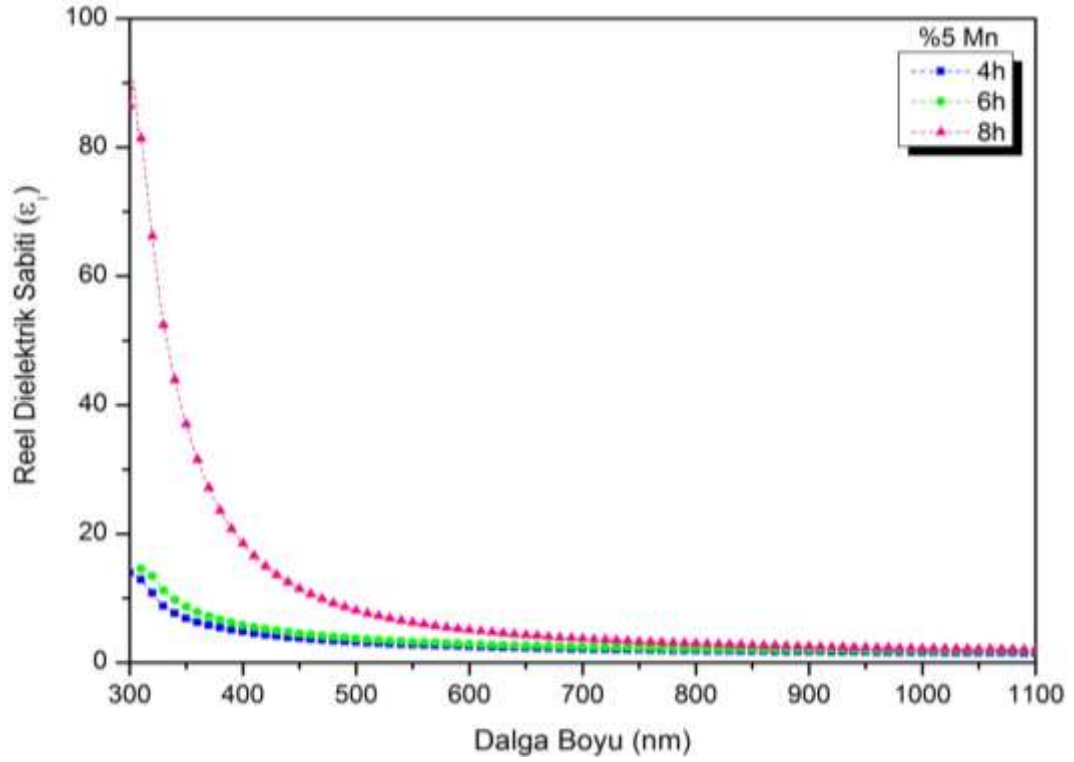
Şekil 4.63. $\text{Zn}_{0.97}\text{SMn}_{0.03}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği



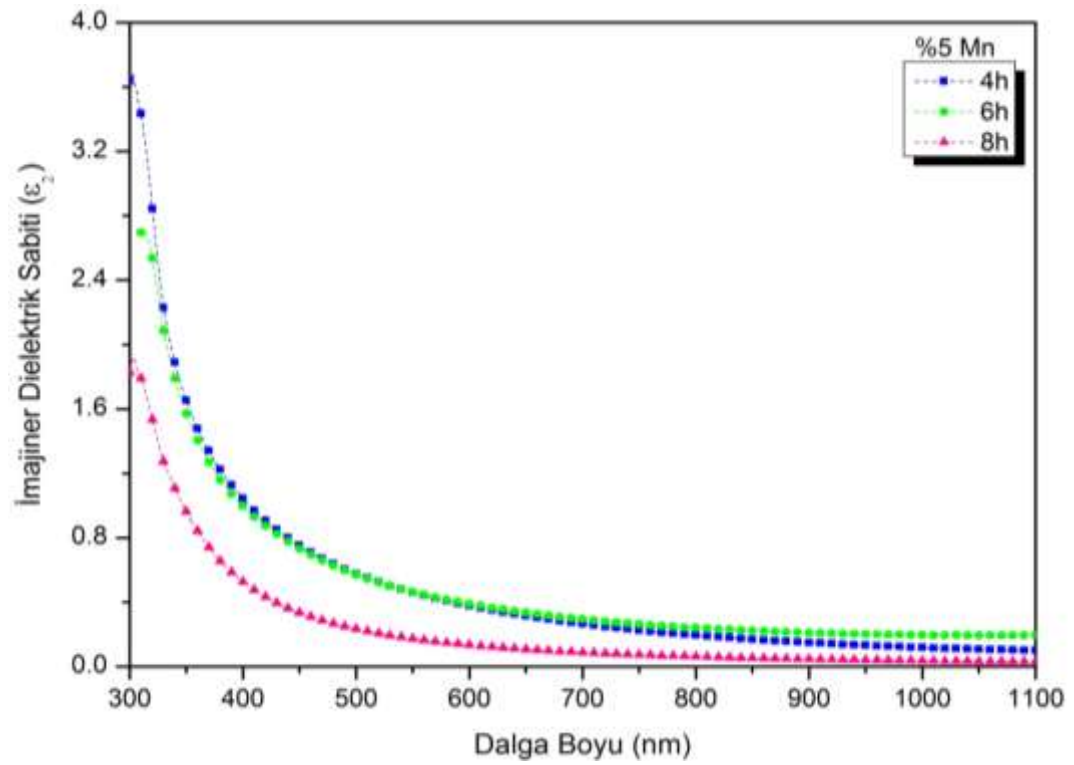
Şekil 4.64. $Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği



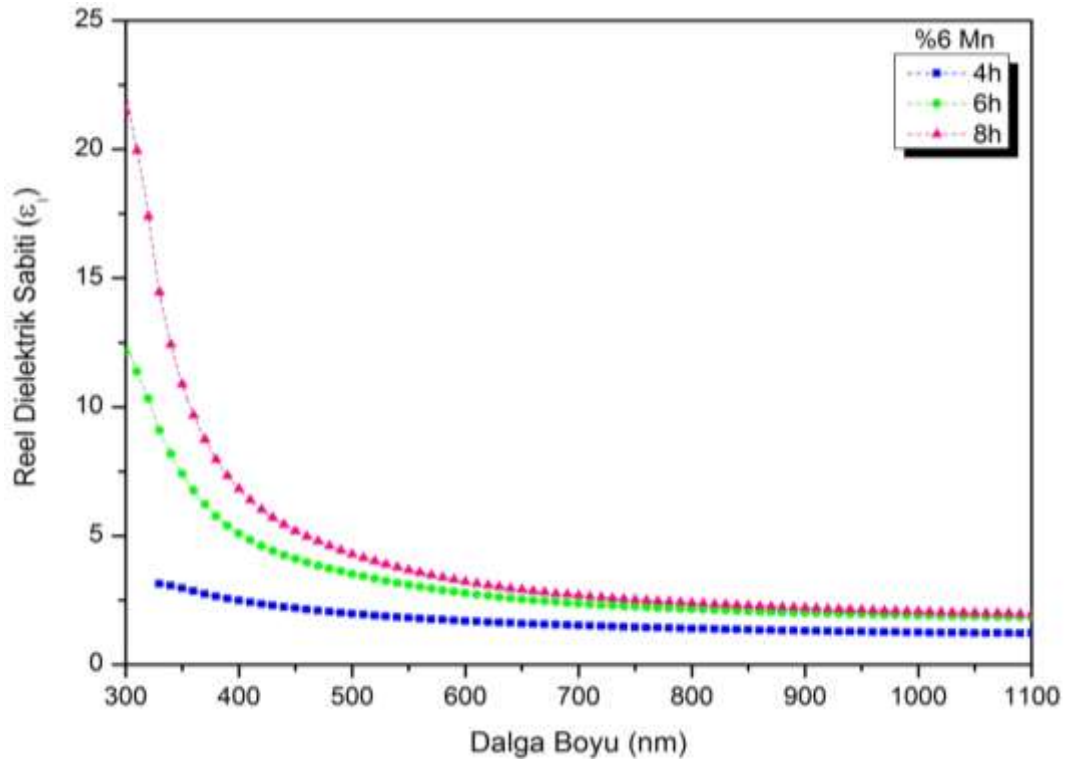
Şekil 4.65. $Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği



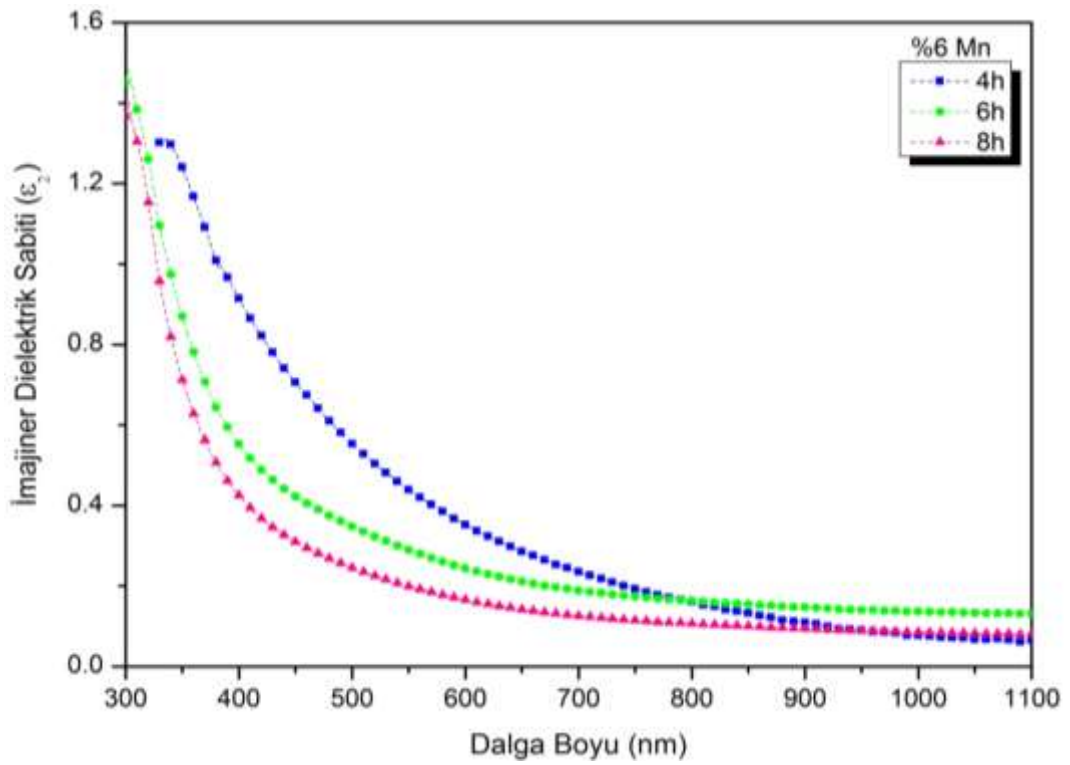
Şekil 4.66. $\text{Zn}_{0.95}\text{SMn}_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği



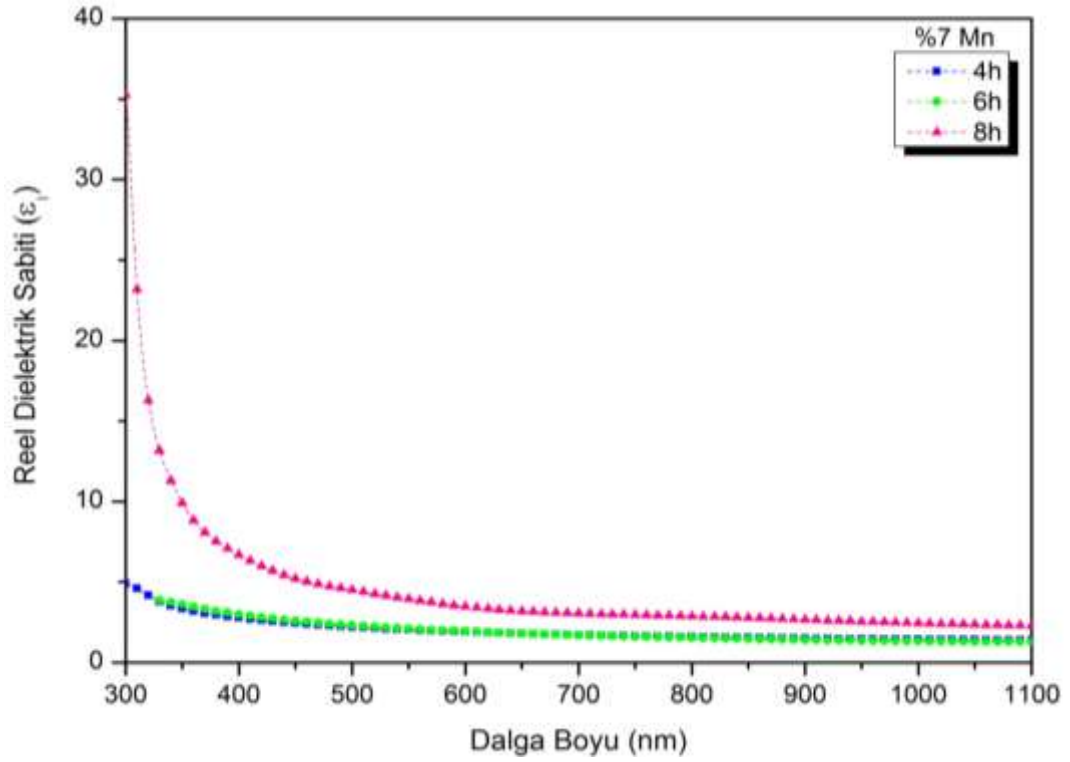
Şekil 4.67. $\text{Zn}_{0.95}\text{SMn}_{0.05}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği



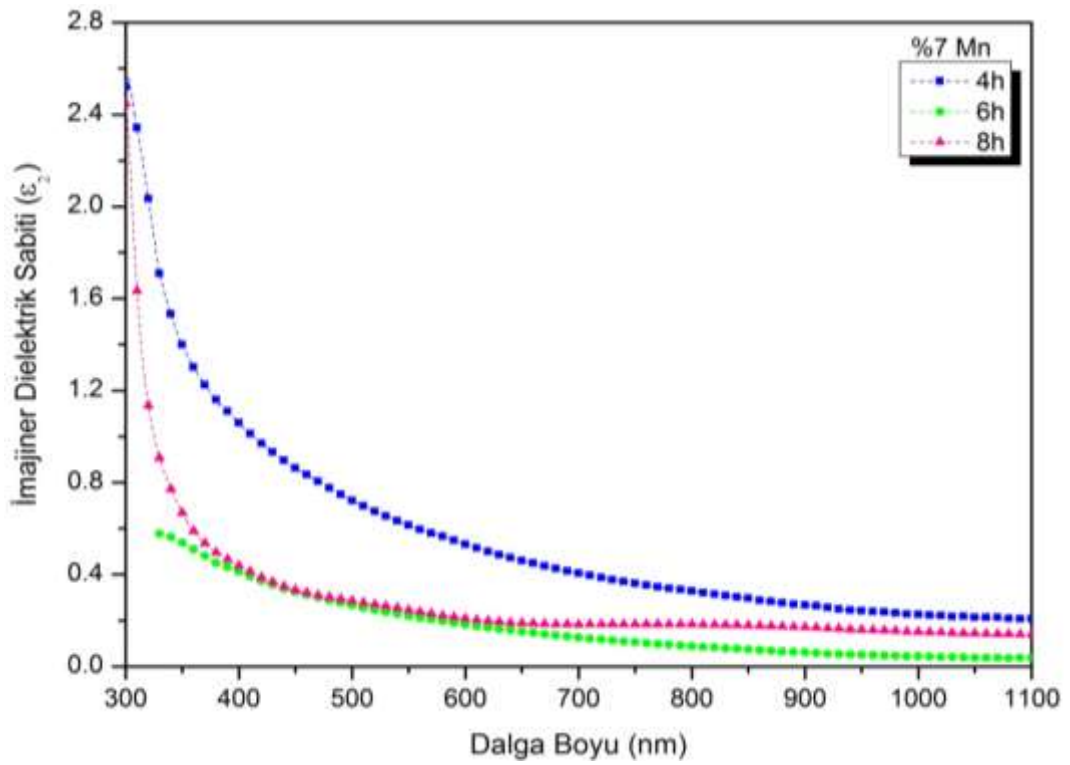
Şekil 4.68. $\text{Zn}_{0.94}\text{SMn}_{0.06}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği



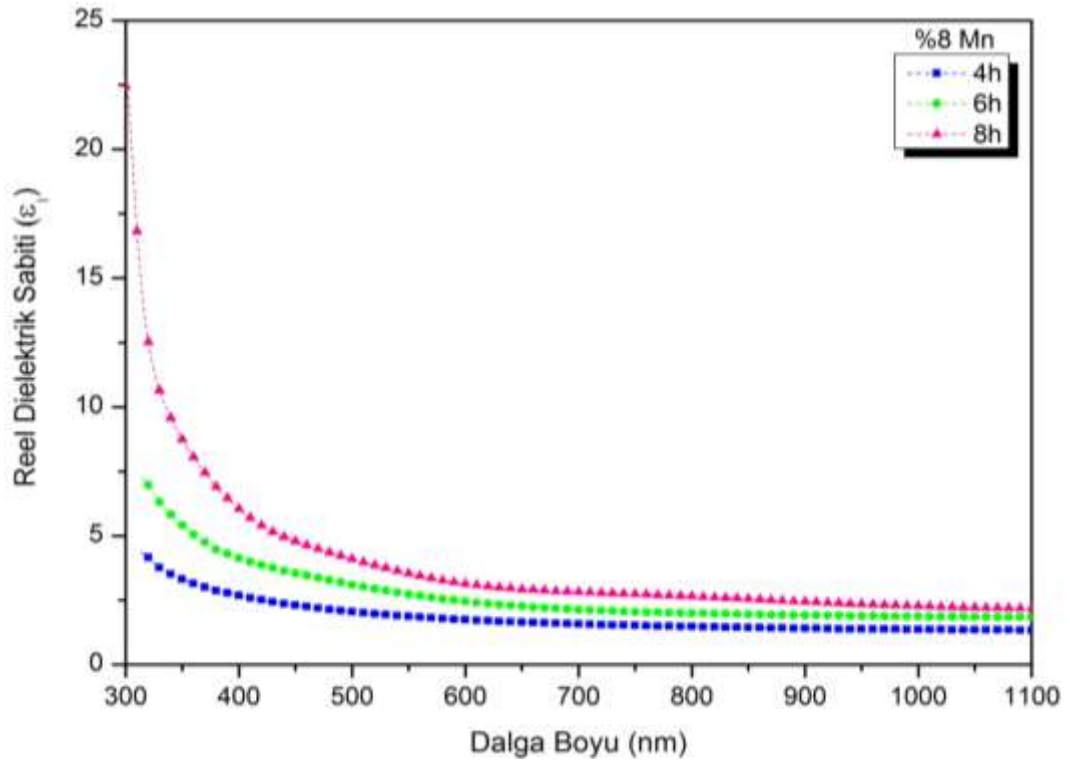
Şekil 4.69. $\text{Zn}_{0.94}\text{SMn}_{0.06}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği



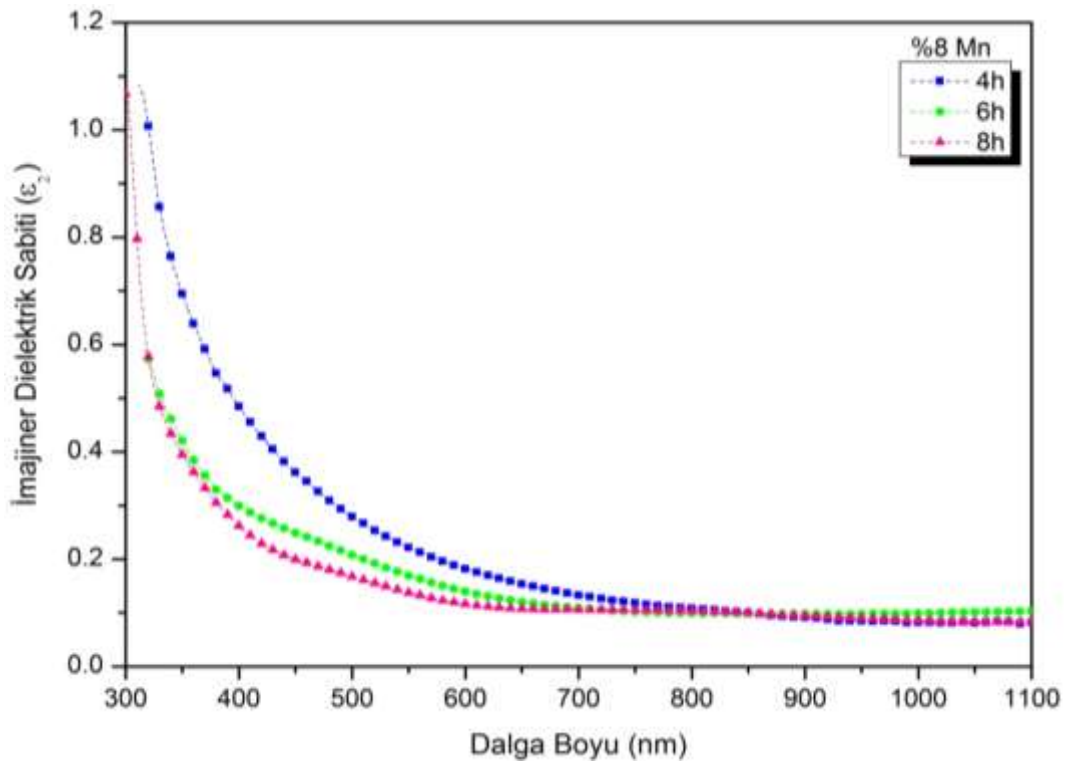
Şekil 4.70. $\text{Zn}_{0.93}\text{SMn}_{0.07}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği



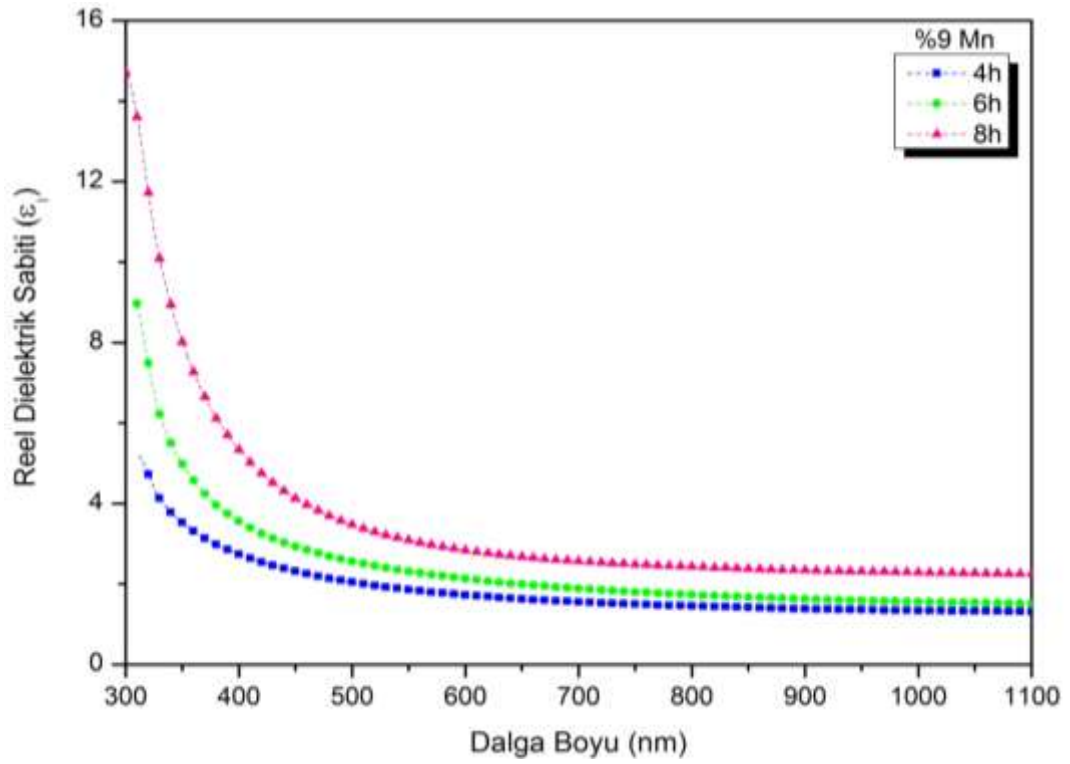
Şekil 4.71. $\text{Zn}_{0.93}\text{SMn}_{0.07}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği



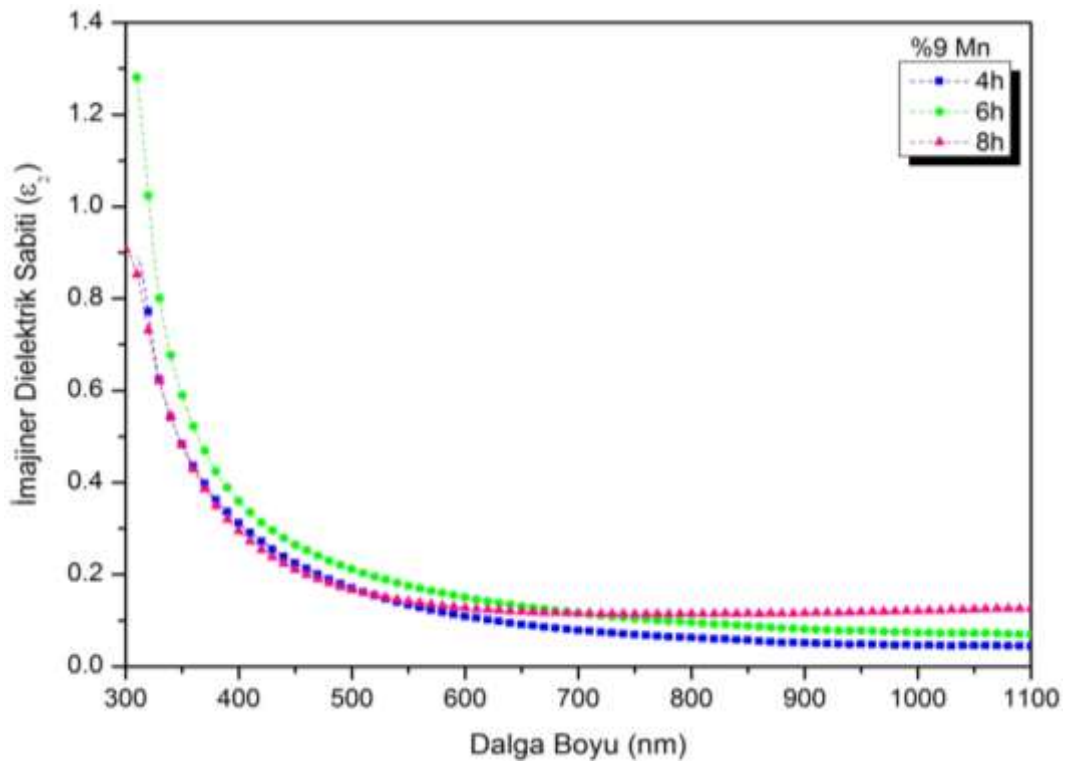
Şekil 4.72. $Zn_{0.92}SMn_{0.08}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği



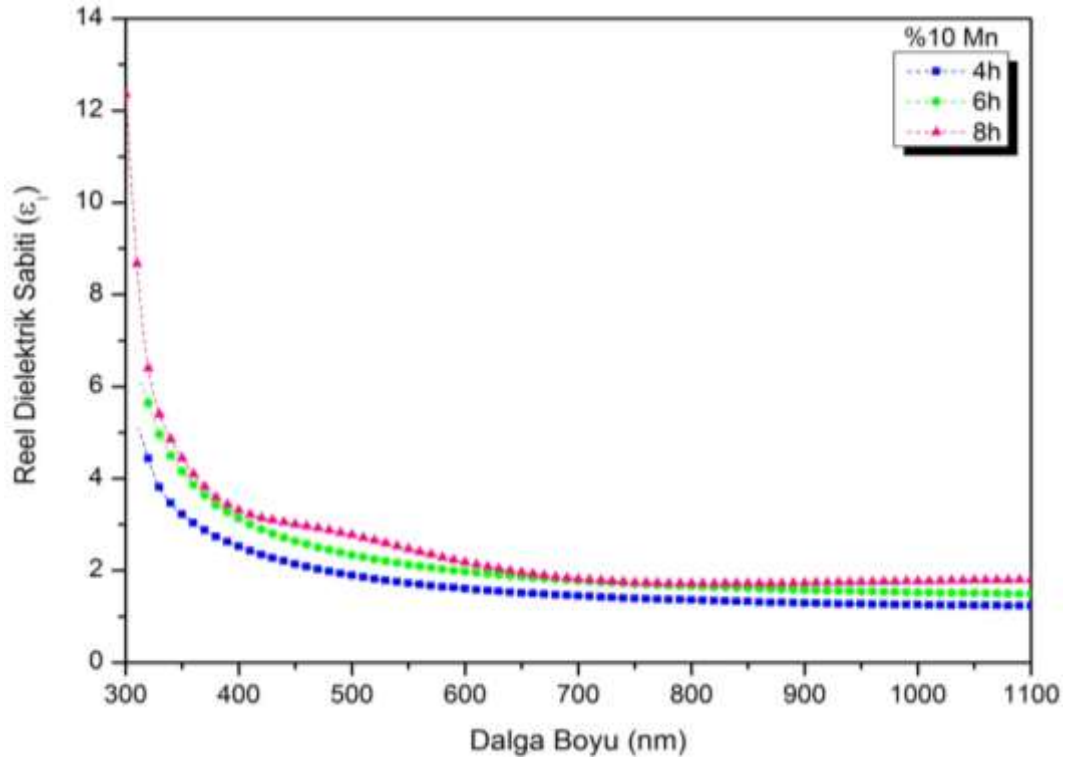
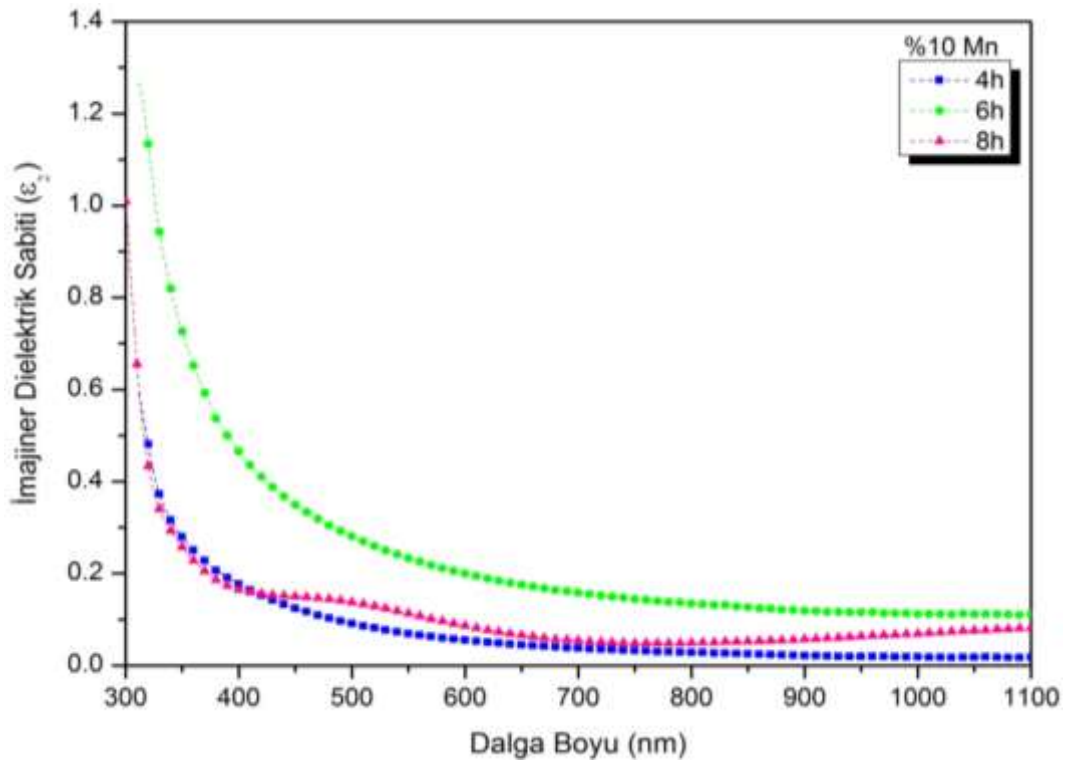
Şekil 4.73. $Zn_{0.92}SMn_{0.08}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği



Şekil 4.74. $Zn_{0.91}SMn_{0.09}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiği



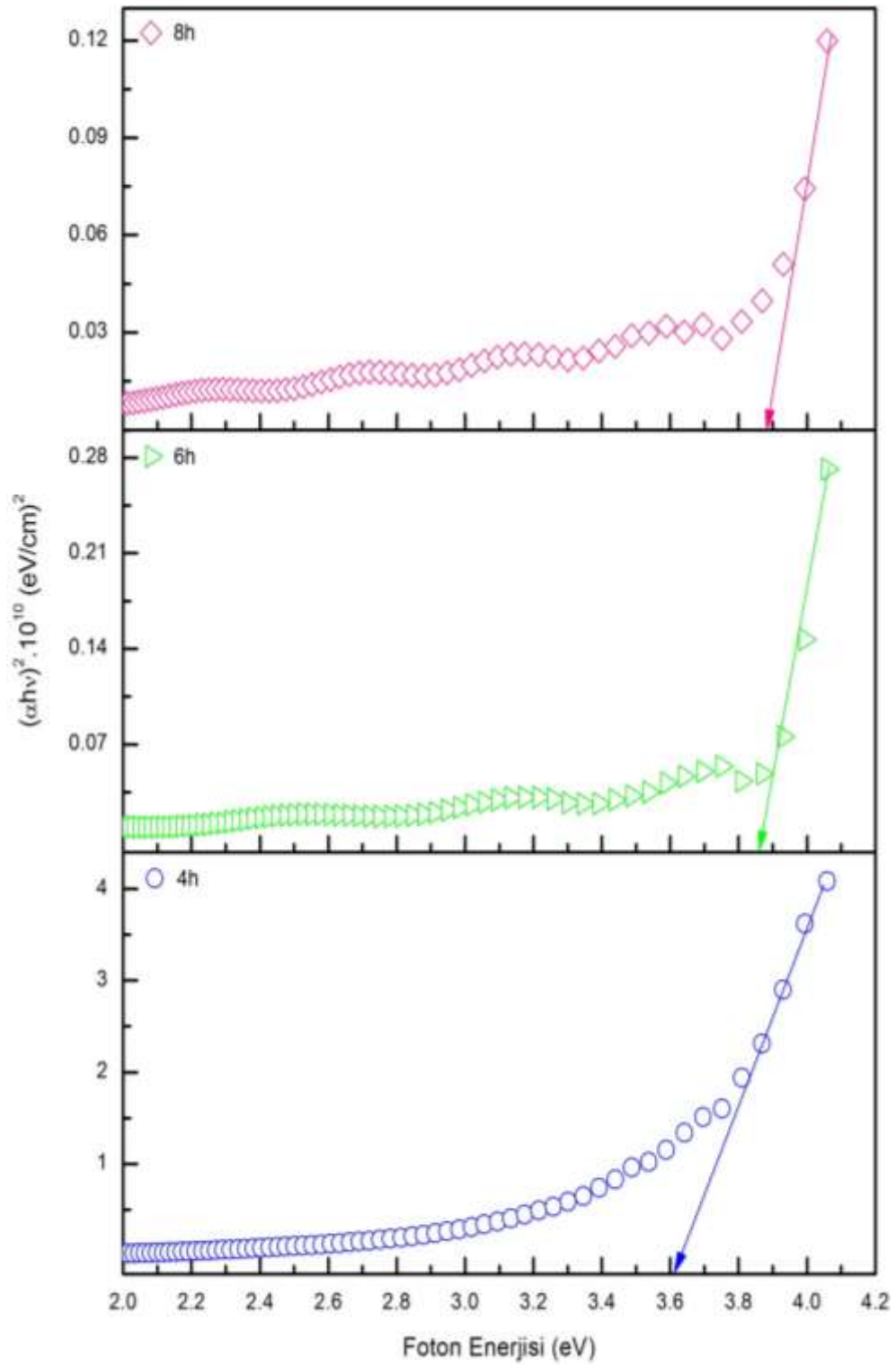
Şekil 4.75. $Zn_{0.91}SMn_{0.09}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği

Şekil 4.76. $\text{Zn}_{0.9}\text{SMn}_{0.1}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel dielektrik sabiti grafiğiŞekil 4.77. $\text{Zn}_{0.9}\text{SMn}_{0.1}$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı imajiner dielektrik sabiti grafiği

$0.01 \leq x \leq 0.1$ konsantrasyon değerlerine göre Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerin dalga boyuna bağlı reel ve imajiner dielektrik sabiti grafikleri incelendiğinde; dielektrik sabiti değerlerinin azalan dalga boyu ile arttığı görülmüş olup bu durum kısım 4.1.4'de verilen filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi ve sönüm katsayısı grafiklerinden elde edilen verilerle desteklenmektedir. Bununla birlikte aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin reel dielektrik sabiti değerlerinin arttığı, imajiner dielektrik sabiti değerlerinin azaldığı tespit edilmiş olup $0.01 \leq x \leq 0.1$ konsantrasyon değerlerine göre Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerin dielektrik sabiti analizleri kısım 4.1.5 ile verilen ZnS ince filmlerinin dielektrik sabiti analizleri ile aynı doğrultuda yapılmıştır. Bu bağlamda aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin, kısım 4.1.4'de verilen dalga boyuna bağlı kırılma indisi ve sönüm katsayısı analizleri ile reel ve imajiner dielektrik sabiti değerleri analizleri birbiri ile ilişkili olup örtüşmektedir. Elde edilen bulgular literatürde reel ve imajiner dielektrik sabiti değerlerini film kalınlığı ile ilişkilendiren (Sahraei ve ark. 2013, Alias ve ark. 2013, Echendu ve Dharmadasa 2014) çalışmalarla uyum içindedir.

4.1.7. ZnS İnce Filmler İçin Enerji Bant Aralığı ve Bant Kenarı Keskinliği Analizleri

ZnS ince filmler için enerji bant aralığı değerleri kısım 3.2.2.1.(4)'de anlatıldığı gibi optik soğurma yöntemi kullanılarak belirlenmiş olup filmlerin soğurma katsayıları (3.28) ve enerji değerleri (3.38) bağıntısı ile hesaplanmıştır. ZnS ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişim grafiği Şekil 4.78'de verilmiş olup değişimin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği nokta doğrudan izinli geçişler için enerji bant aralığı değerlerini göstermektedir. Şekil 4.78'de verilen grafikte eğim değeri hesaplanarak ZnS filmlerin bant kenarı keskinliği değerleri bulunmuştur.

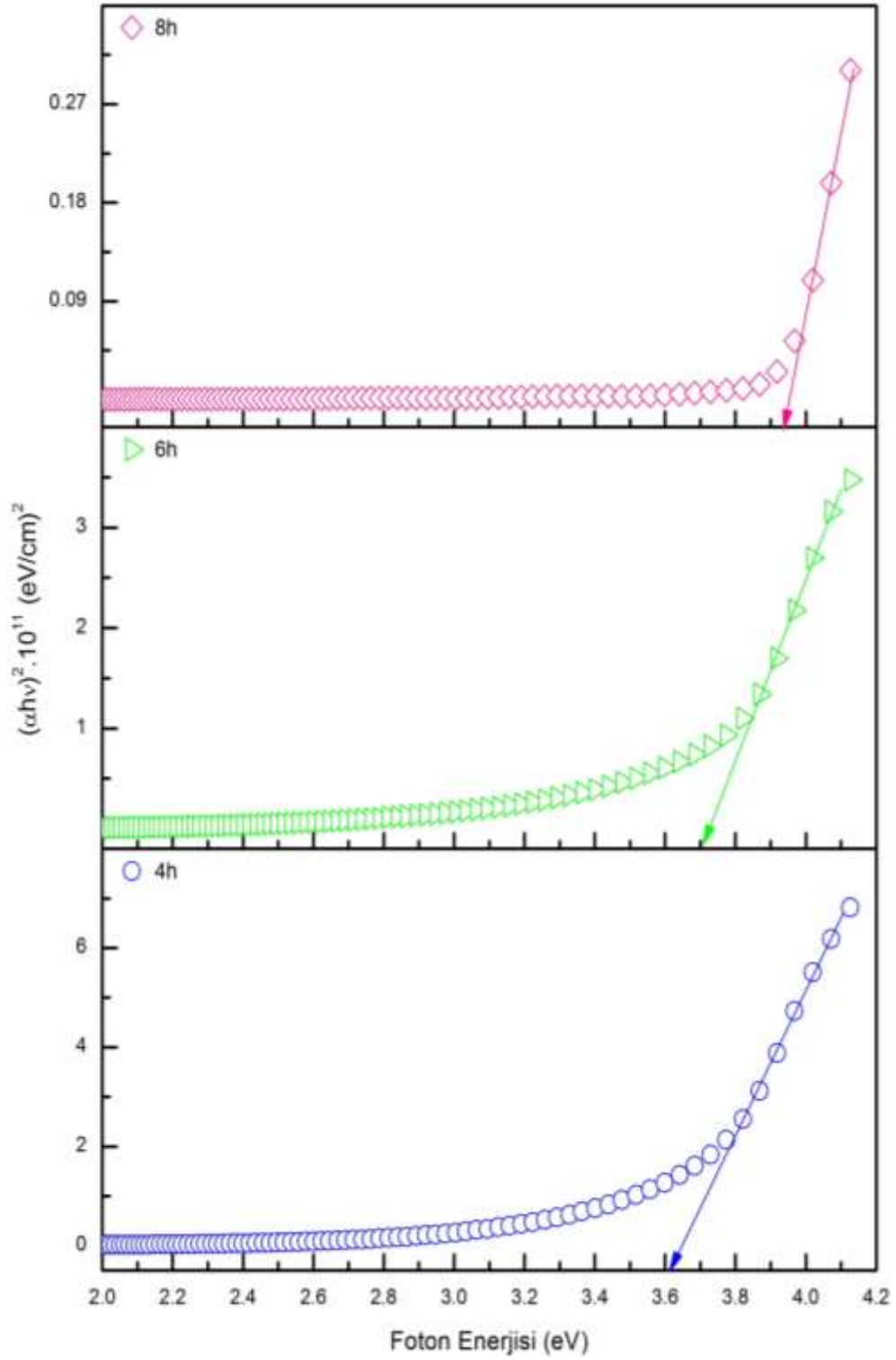


Şekil 4.78. ZnS ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik

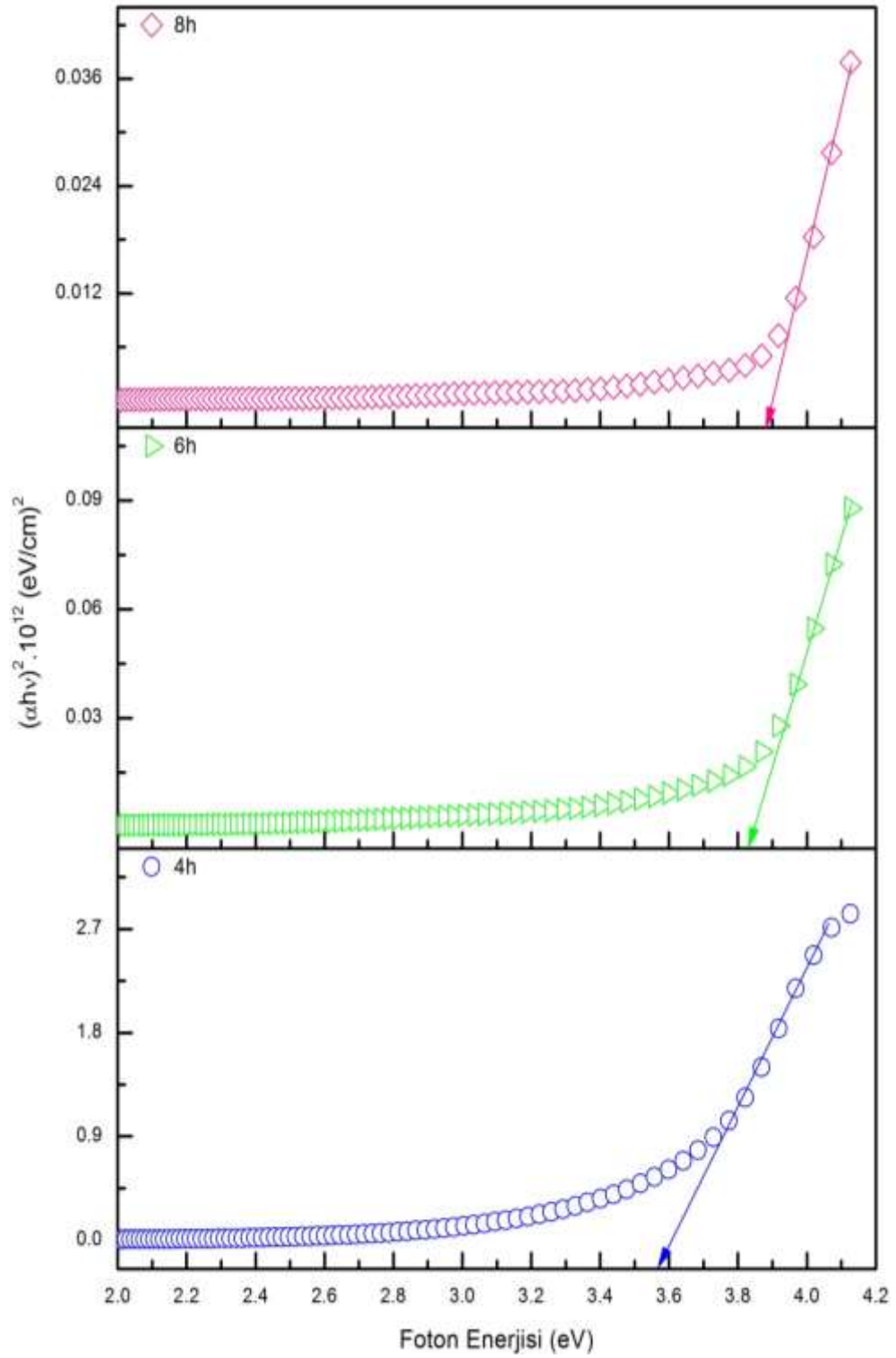
Şekil 4.78 ile verilen $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafiğe göre 4, 6 ve 8 saatte elde edilen ZnS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri sırası ile 3.61, 3.85 ve 3.88 eV olarak bulunmuş olup bant kenarı keskinliği değerleri sırasıyla 8.96×10^{10} , 1.17×10^{10} ve 6.95×10^9 eV/cm² olarak hesaplanmıştır. ZnS ince filmler için bulduğumuz enerji bant aralığı değerlerinin literatürdeki pek çok çalışma (Sartale ve ark. 2005, Göde ve ark. 2007a, Zhou ve ark. 2011, Wook Shin ve ark. 2012, Liu ve ark. 2013, Ke ve ark. 2014, Luque ve ark. 2014) ile desteklendiği görülmüştür.

4.1.8. Zn_{1-x}SMn_x (0.01 ≤ x ≤ 0.1) İnce Filmler İçin Enerji Bant Aralığı ve Bant Kenarı Keskinliği Analizleri

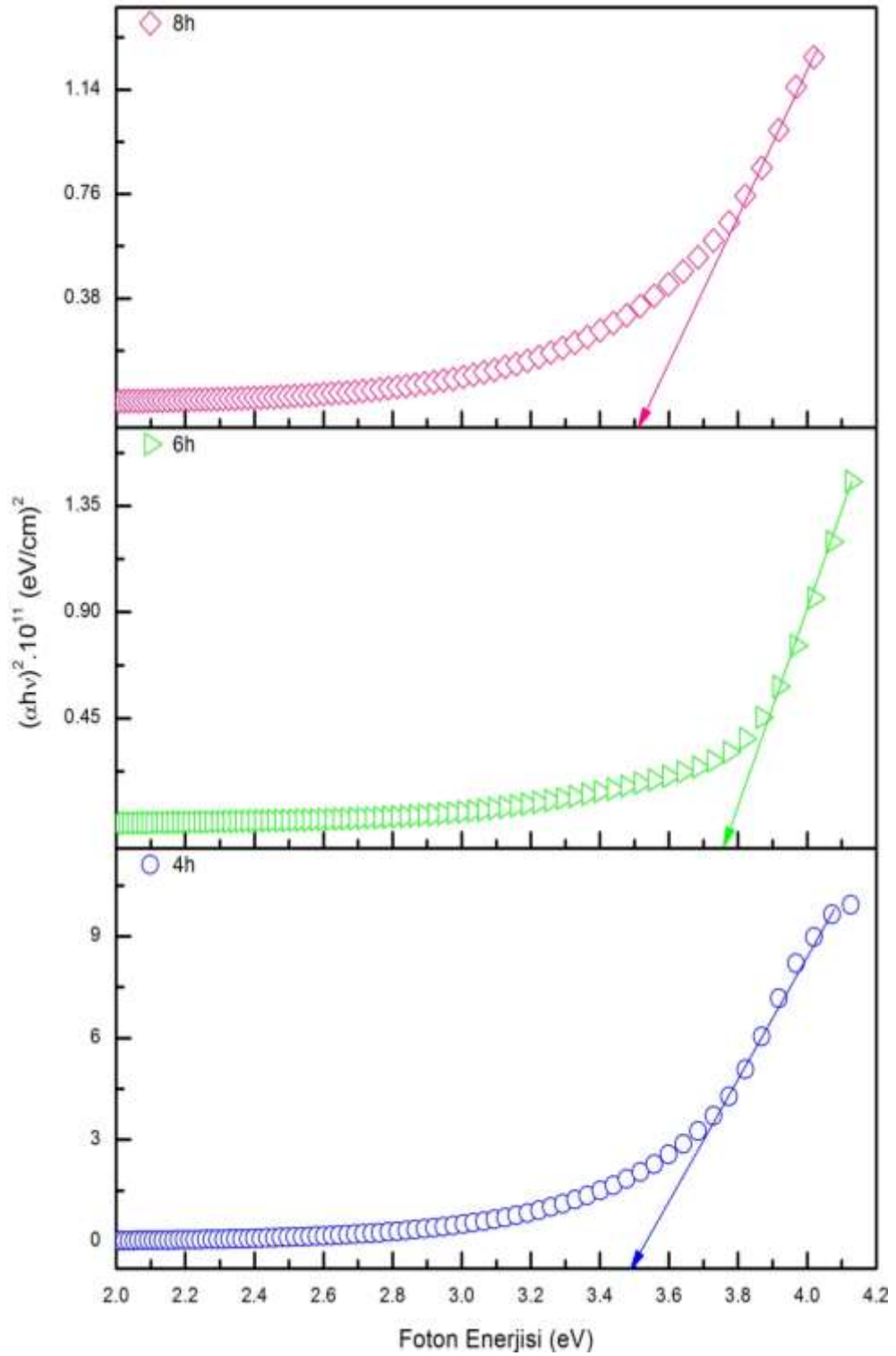
Zn_{1-x}SMn_x (0.01 ≤ x ≤ 0.1) ince filmler için enerji bant aralığı değerleri kısım 4.1.7'de anlatıldığı gibi optik soğurma yöntemi kullanılarak belirlenmiş olup Mn-katkılı ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine karşı grafikleri Şekil 4.79-88'de verilmiştir.



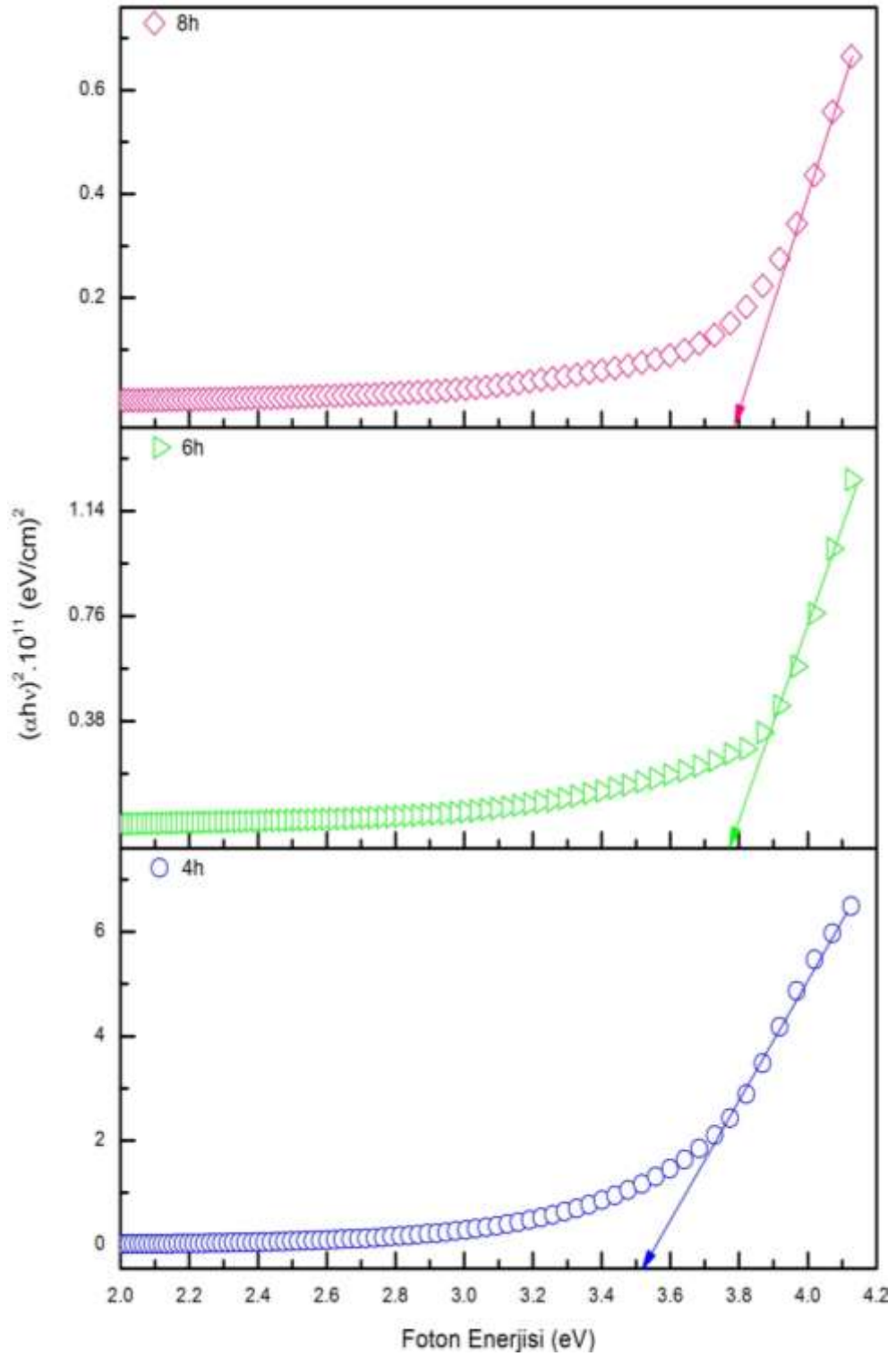
Şekil 4.79. $\text{Zn}_{0.99}\text{SMn}_{0.01}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik



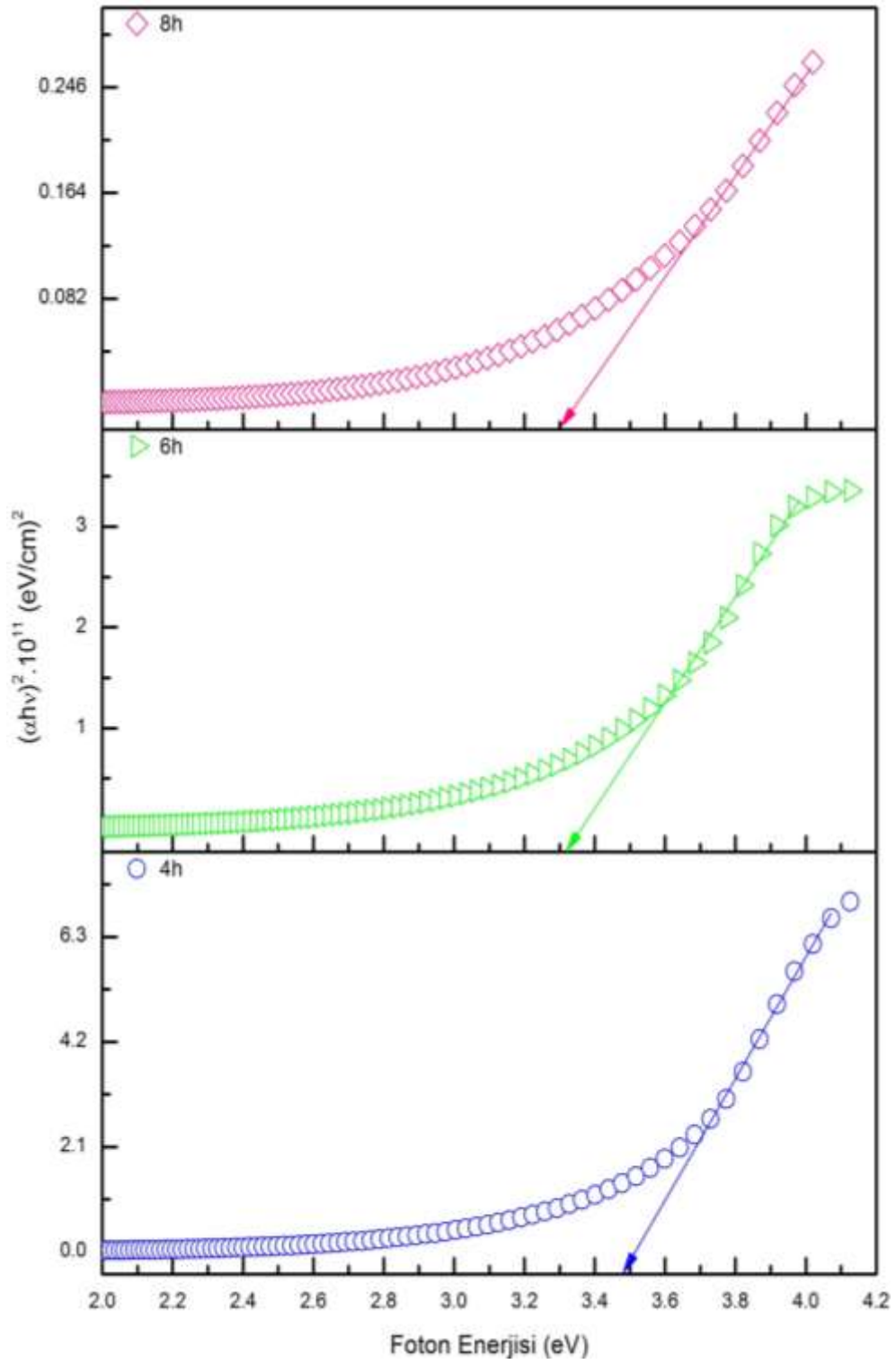
Şekil 4.80. $\text{Zn}_{0.98}\text{SMn}_{0.02}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik



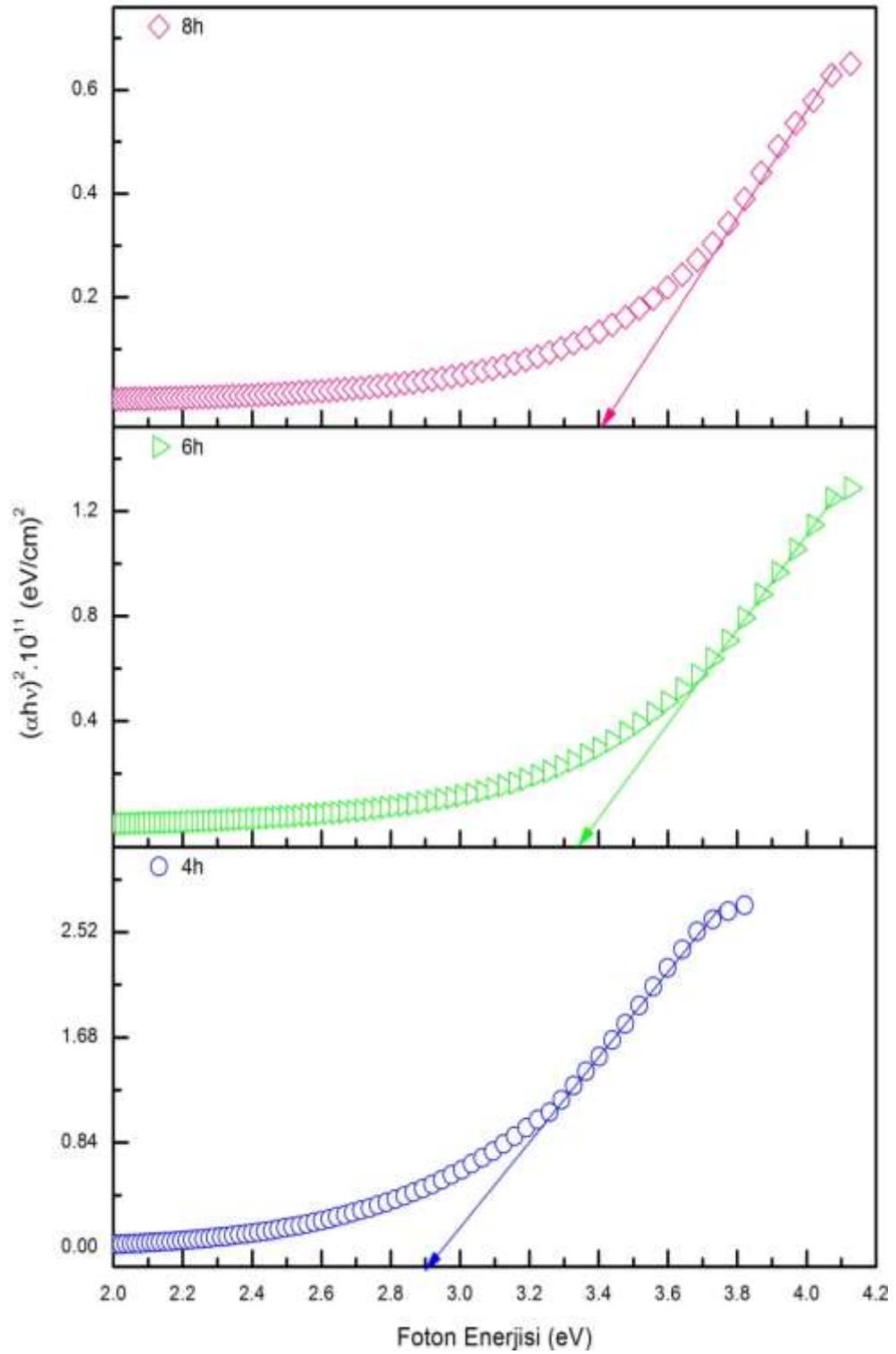
Şekil 4.81. $\text{Zn}_{0.97}\text{SMn}_{0.03}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik



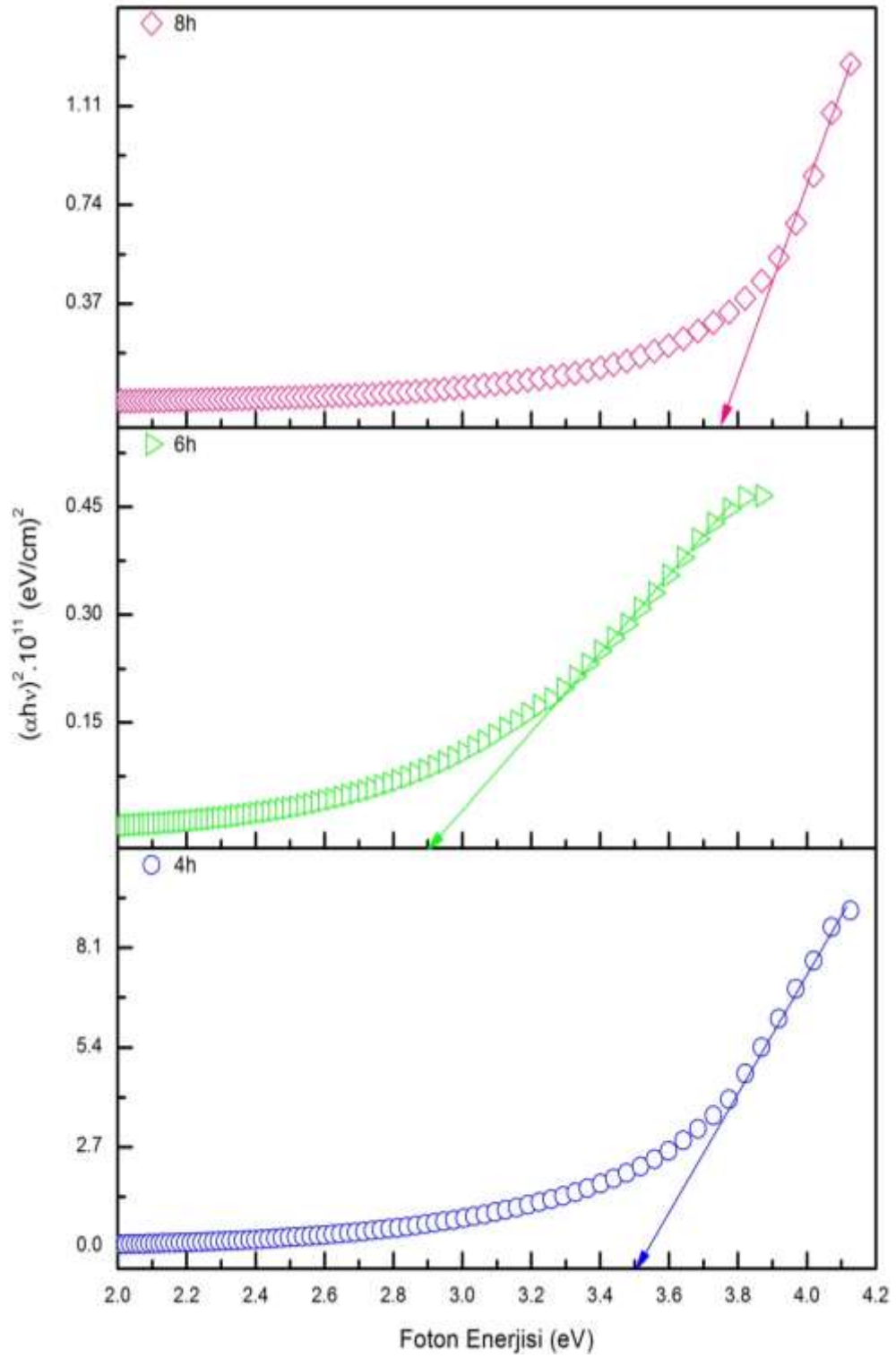
Şekil 4.82. $\text{Zn}_{0.96}\text{SMn}_{0.04}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik



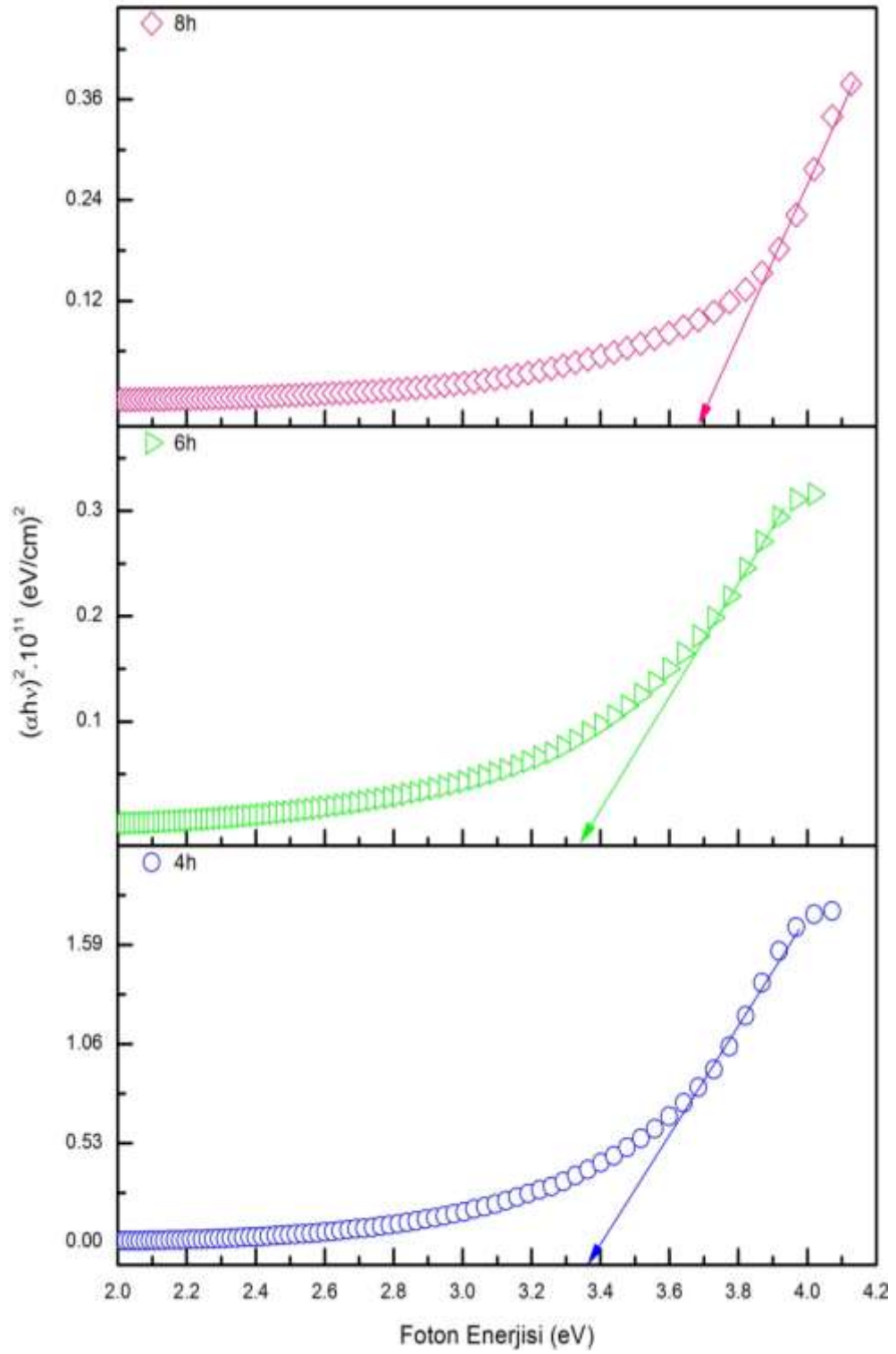
Şekil 4.83. $\text{Zn}_{0.95}\text{SMn}_{0.05}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik



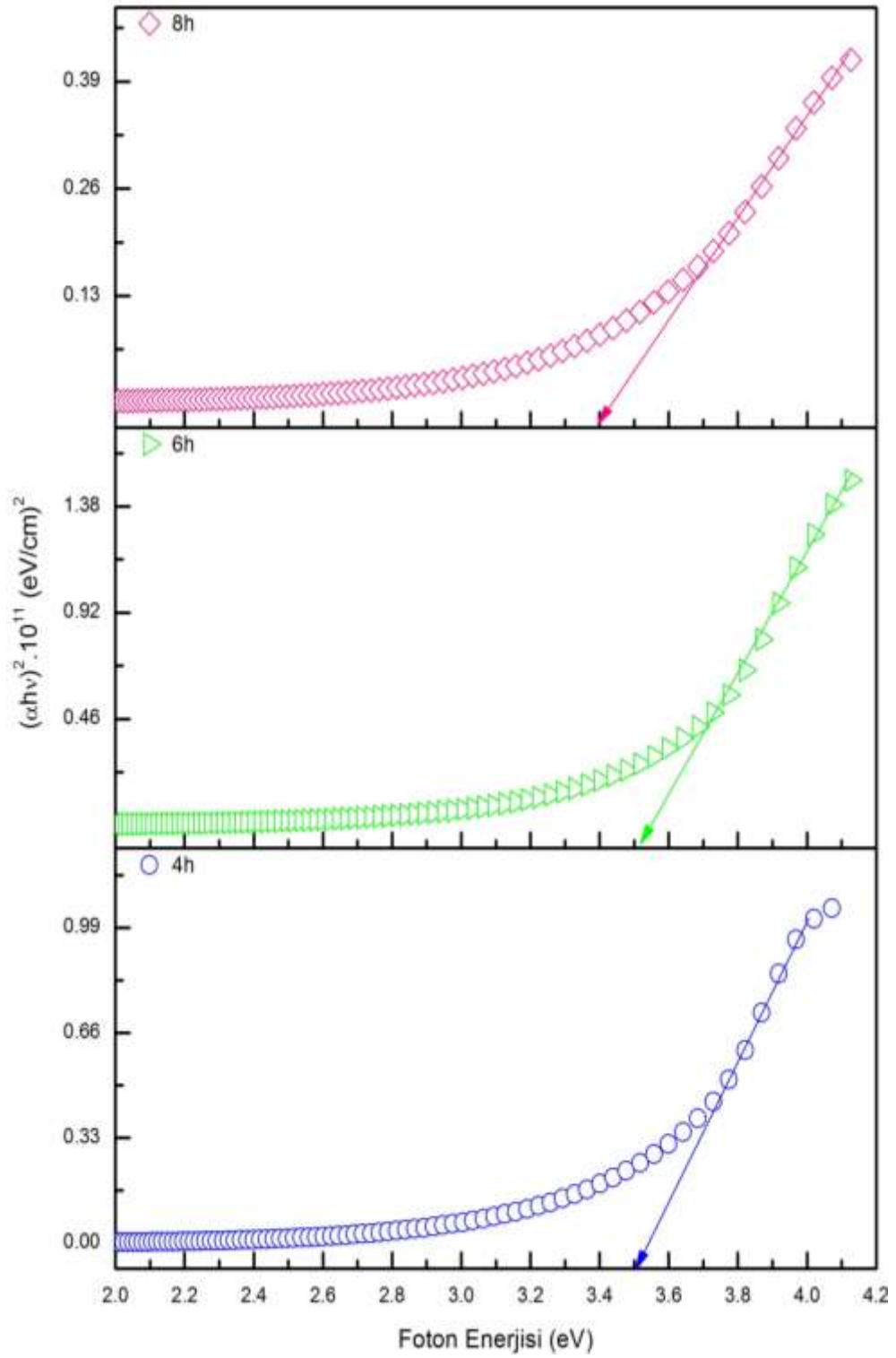
Şekil 4.84. $\text{Zn}_{0.94}\text{SMn}_{0.06}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik



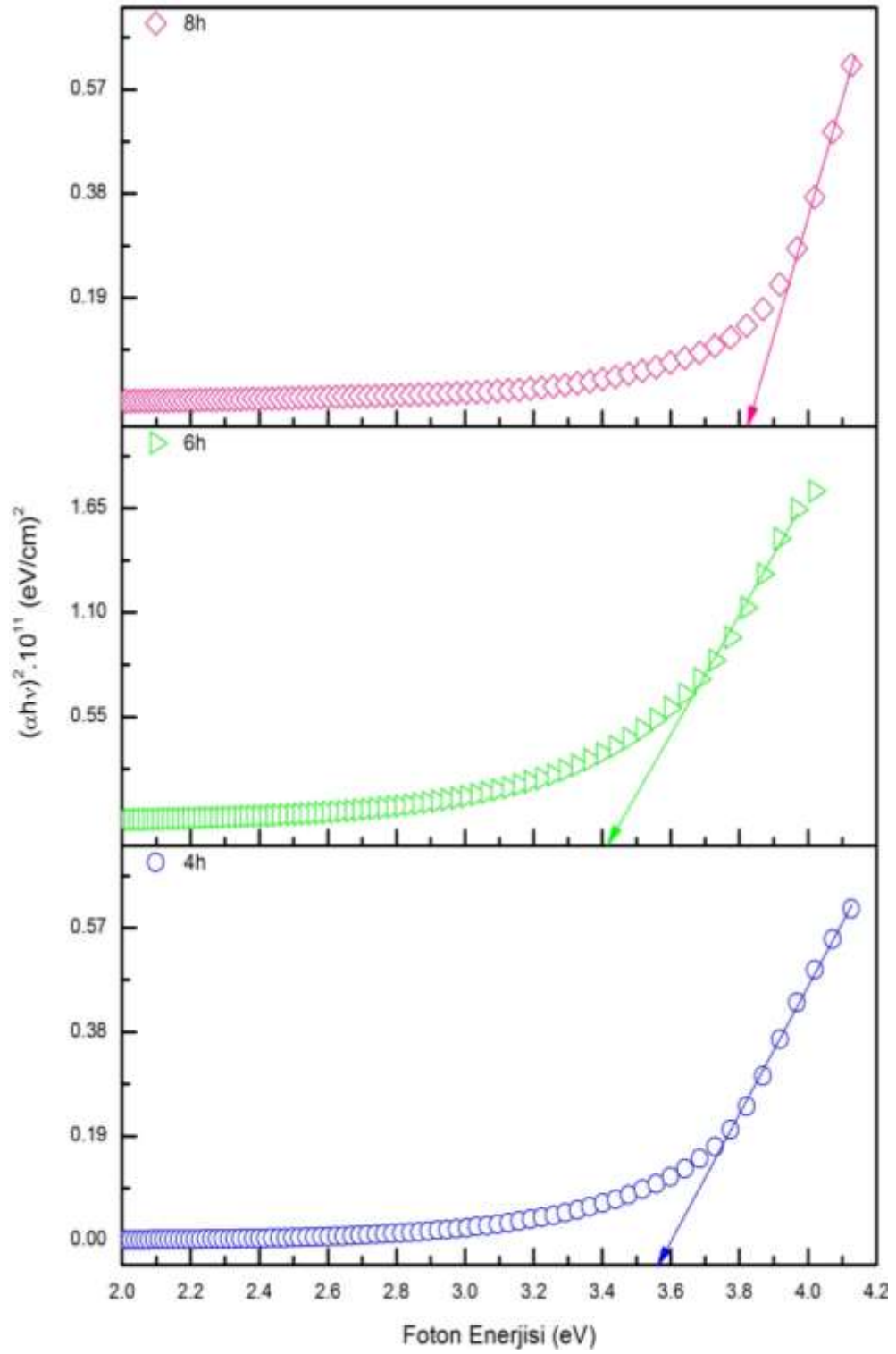
Şekil 4.85. $\text{Zn}_{0.93}\text{SMn}_{0.07}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik



Şekil 4.86. $\text{Zn}_{0.92}\text{SMn}_{0.08}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik



Şekil 4.87. $\text{Zn}_{0.91}\text{SMn}_{0.09}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik



Şekil 4.88. $\text{Zn}_{0.9}\text{SMn}_{0.1}$ ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafik

$Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) filmleri için Şekil 4.79-88 ile verilen $(\alpha h\nu)^2$ değerlerinin foton enerjisine göre değişimini gösteren grafiklere göre 4, 6 ve 8 saatte elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerinin enerji bant aralığı değerleri sırası ile $x = 0.01$ için 3.61, 3.70, 3.94 eV, $x = 0.02$ için 3.57, 3.83, 3.87 eV, $x = 0.03$ için 3.49, 3.76, 3.51 eV, $x = 0.04$ için 3.51, 3.76, 3.78 eV, $x = 0.05$ için 3.48, 3.32, 3.30 eV, $x = 0.06$ için 2.90, 3.34, 3.41 eV, $x = 0.07$ için 3.50, 2.90, 3.74 eV, $x = 0.08$ için 3.35, 3.33, 3.68 eV, $x = 0.09$ için 3.52, 3.51, 3.39 eV, $x = 0.1$ için 3.56, 3.41, 3.82 eV olarak bulunmuştur. $0.01 \leq x \leq 0.1$ konsantrasyon değerlerine göre Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmler için elde edilen enerji bant değerlerinin, literatürdeki (Yeung ve ark. 2002, Maity ve Chattopadhyay 2004, Göde ve Gümüş 2009, Goudarzi ve ark. 2009, Gümüş 2010, El-Hagary ve ark. 2012, Ozutok ve ark. 2012, Thi ve ark. 2013, Göktaş ve Mutlu 2014) çalışmalarda verilen enerji bant değerleri ile örtüşmekte olduğu görülmüştür. Değişen Mn konsantrasyonları ve depolama sürelerine bağlı olarak elde edilen enerji bant aralığı değerleri incelendiğinde ilk bakışta birbirinden bağımsız gibi görünse de birbirine bağlı oldukları iyi bir analiz ile ortaya çıkmaktadır. Bu bağlamda kısım 4.1.2'de verilen filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiklerinden görüldüğü üzere girişim deseni gözlenen ve gözlenmeyen filmler olmak üzere enerji bant aralığı değerlerinin ayrı ayrı analiz edilmesinin daha iyi bulgulara ışık tutacağı düşünülmektedir. Şöyle ki kısım 4.1.2'de verilen dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiklerinde girişim deseni gözlenen ve 8 saatte elde edilen $Zn_{0.92}SMn_{0.08}$, $Zn_{0.9}SMn_{0.1}$, 6 saatte elde edilen $Zn_{0.97}SMn_{0.03}$, 6 ve 8 saatte elde edilen $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$, $Zn_{0.98}SMn_{0.02}$, $Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ filmlerinin enerji bant aralığı değerlerinin aynı Mn konsantrasyonunda farklı depolama sürelerinde elde edilen ve kısım 4.1.2'de verilen filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik grafiklerinde girişim deseni gözlenmeyen filmlerin enerji bant aralığı değerlerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca 6 ve 8 saatte elde edilen $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$, $Zn_{0.98}SMn_{0.02}$, $Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ filmlerinin enerji bant aralığı değerleri göz önüne alındığında 8 saatte elde edilen filmlerde enerji bant aralığı değerlerinin arttığı görülmüştür. Bunun yanı sıra girişim deseni gözlenmeyen ve depolama süresinin artırılması ile film kalınlığı artan $Zn_{0.95}SMn_{0.05}$, $Zn_{0.91}SMn_{0.09}$ filmlerinde enerji bant aralığı değerlerinin azaldığı, $Zn_{0.94}SMn_{0.06}$ filmlerinde enerji bant aralığı değerlerinin

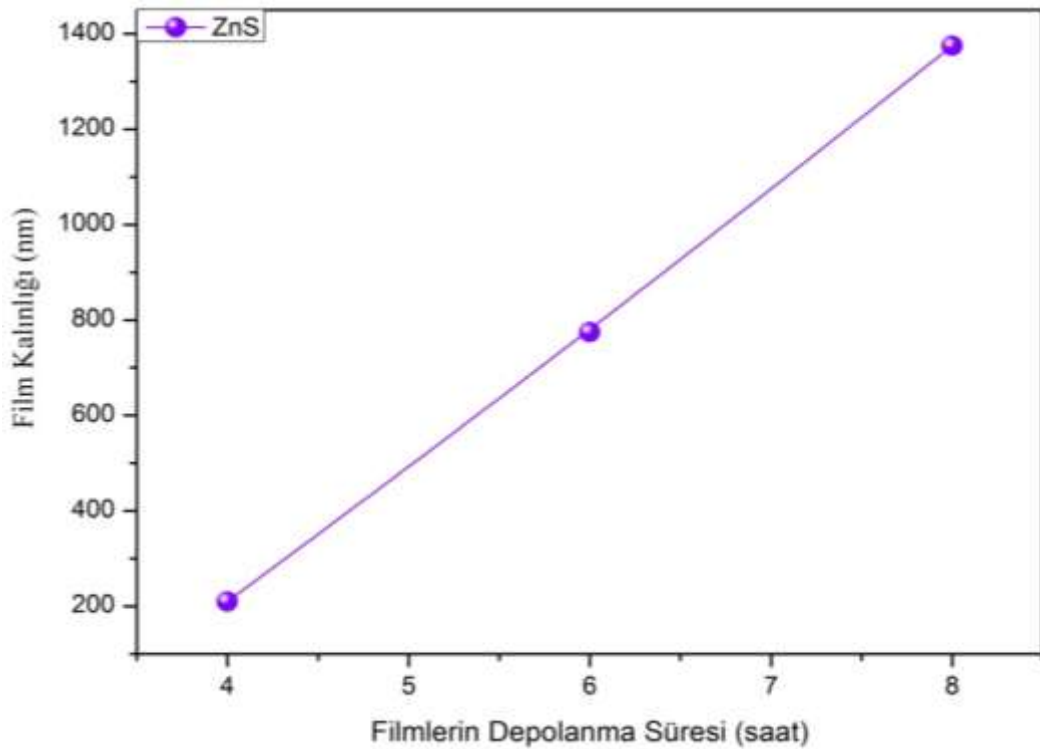
arttığı, $Zn_{0.93}SMn_{0.07}$ filmlerinde enerji bant aralığı değerlerinin önce azaldığı sonra arttığı tespit edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda elde edilen enerji bant aralığı değerlerindeki farklılıklara stokiometrideki sapmalara bağlı olarak film yapısındaki deformasyonlardan oluşan bant sarkmalarının sebep olabileceği düşünülmekte olup bant kenarlarındaki bozulmalar kısım 4.1.2'de verilen dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik ve optik soğurma grafiklerinden de açıkça görülmektedir. Literatürdeki çalışmaların bazılarında artan film kalınlığı ile birlikte enerji bant değerlerinin azaldığı (Goudarzi ve ark. 2009, Sahraei ve ark. 2013) bazılarında Mn konsantrasyonunun artırılması ile enerji bant aralığı değerlerinin arttığı (Sreekantha Reddy ve ark. 2008, Ozutok ve ark. 2012) ve bazılarında Mn konsantrasyonunun artırılması ile enerji bant aralığı değerlerinin azaldığı (El-Hagary ve ark. 2012, Göktaş ve Mutlu 2014) görülmüş olup elde edilen enerji bant aralığı değerlendirmelerimiz ile örtüşmektedir. Şekil 4.79-88 ile verilen grafiklerde değişimin lineer kısmına karşılık gelen doğrunun eğimi hesaplanarak film düzgünlüğün göstergesi olarak kabul edilen bant kenarı keskinliği değerleri hesaplanmış olup bu değerler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlere ait bant kenarı keskinliği değerleri

Mn Konsantrasyonu	B (eV/cm ²)		
	4 Saat	6 Saat	8 Saat
%1	1.45×10^{12}	8.61×10^{11}	1.81×10^{11}
%2	5.77×10^{12}	2.93×10^{11}	1.51×10^{11}
%3	1.88×10^{12}	3.91×10^{11}	2.56×10^{11}
%4	1.22×10^{12}	3.60×10^{11}	2.18×10^{11}
%5	1.21×10^{12}	5.24×10^{11}	3.94×10^{10}
%6	3.30×10^{11}	1.75×10^{11}	9.04×10^{10}
%7	1.60×10^{12}	5.27×10^{10}	3.34×10^{11}
%8	2.90×10^{11}	5.26×10^{10}	8.14×10^{10}
%9	2.24×10^{11}	2.64×10^{11}	6.20×10^{10}
%10	1.17×10^{11}	3.12×10^{11}	2.15×10^{11}

4.1.9. ZnS İnce Filmler İçin Tartım Metodu İle Film Kalınlıklarının Analizi

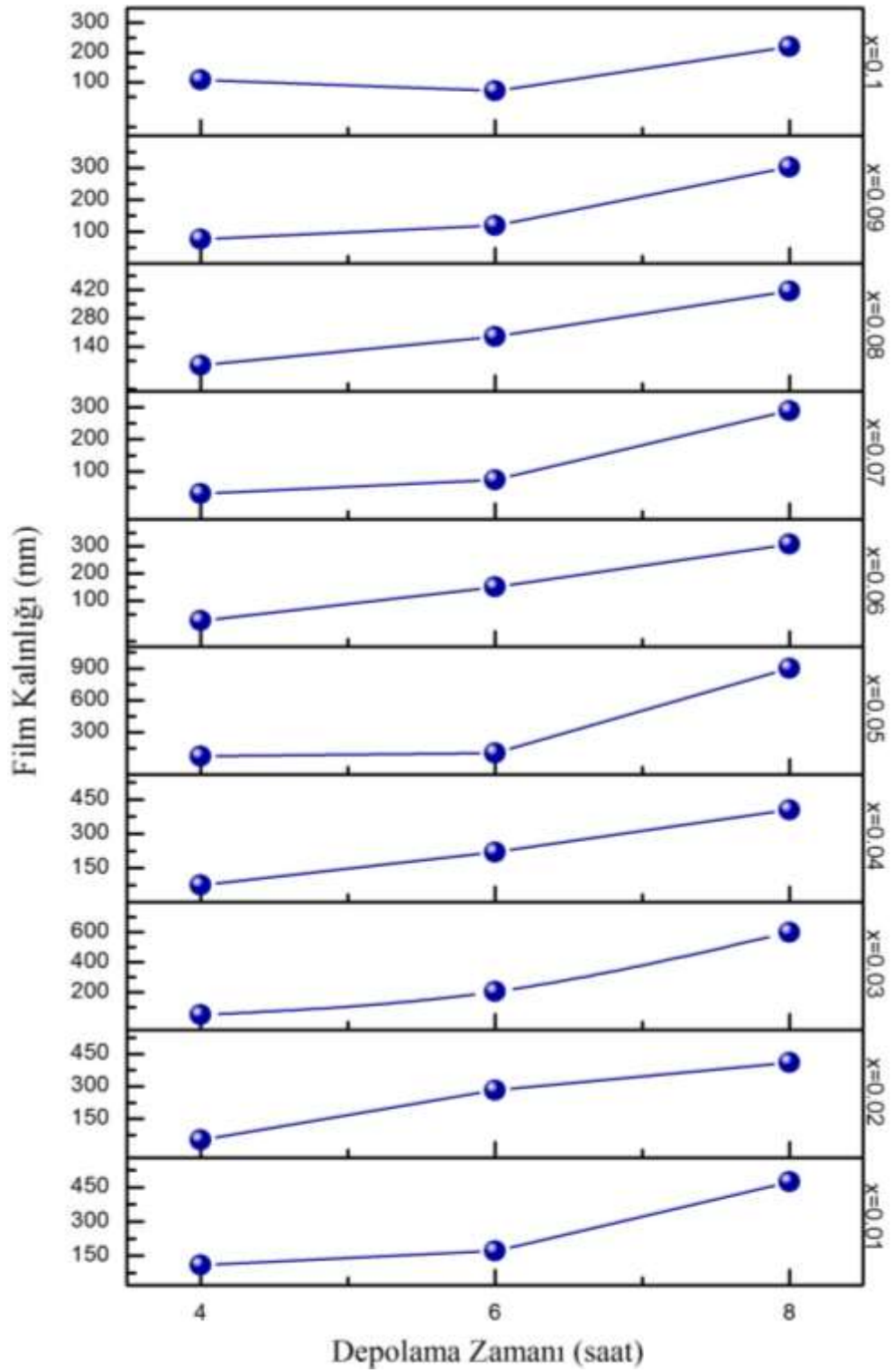
ZnS ince filmler için depolama zamanına bağlı olarak film kalınlıklarını gösteren grafik Şekil 4.89'da verilmiştir. 4, 6 ve 8 saatte elde edilen ZnS ince filmlerin kalınlıkları tartım metodu kullanılarak (3.25) bağıntısı ile sırasıyla 210, 775 ve 1375 nm olarak hesaplanmıştır. Depolama süresine bağlı olarak film kalınlıklarını gösteren grafik Şekil 4.89'da verilmiş olup grafikten de film kalınlıklarının depolama süresine bağlı olarak arttığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.89. ZnS ince filmlerin depolama süresine bağlı film kalınlığı değişimini gösteren grafik

4.1.10. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmler İçin Tartım Metodu İle Film Kalınlıklarının Analizi

Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin kalınlıkları, tartım metodu kullanılarak (3.25) bağıntısı ile hesaplanmış olup 4, 6 ve 8 saatte elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerinin kalınlıkları sırası ile $x = 0.01$ için 109, 171, 474 nm, $x = 0.02$ için 52, 282, 411 nm, $x = 0.03$ için 50, 205, 600 nm, $x = 0.04$ için 75, 220, 405 nm, $x = 0.05$ için 73, 105, 901 nm, $x = 0.06$ için 26, 150, 208 nm, $x = 0.07$ için 30, 73, 290 nm, $x = 0.08$ için 49, 190, 415 nm, $x = 0.09$ için 77, 119, 302 nm, $x = 0.1$ için 108, 71, 220 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre Mn-katkılı $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmler için depolama süresine bağlı olarak film kalınlıklarını gösteren grafik Şekil 4.90'da verilmiş olup film kalınlıklarının depolama süresine bağlı olarak arttığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.90. Zn_{1-x}SMn_x (0.01 ≤ x ≤ 0.1) ince filmlerin depolama zamanına bağlı film kalınlığı değişimini gösteren grafik

4.2. Elektriksel Özelliklerin Analizi

ZnS ve $0.01 \leq x \leq 0.1$ konsantrasyon değerlerine göre Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerin öz direnç (ρ) ve iletkenlik tipi gibi elektriksel parametreleri oda sıcaklığında yapılan Hall ölçümleri ile belirlenmiş olup ölçümler için Ecopia Hall Effect Measurement System HS-3000 kullanılmıştır.

4.2.1. ZnS İnce Filmleri İçin Elektriksel Özellikler

4, 6, 8 saatte elde edilen ZnS ince filmlerin Hall ölçümlerinden öz direnç (ρ) değerleri sırasıyla 1.081×10^5 , 4.837×10^5 ve $1.014 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ olarak belirlenmiş olup filmlerin n-tipi özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca film kalınlığının artması ile birlikte öz direnç değerlerinin arttığı ve elde edilen sonuçların literatürdeki çalışmalar (Wook Shin ve ark., 2012) ile örtüştüğü tespit edilmiştir.

4.2.2. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmler İçin Elektriksel Özellikler

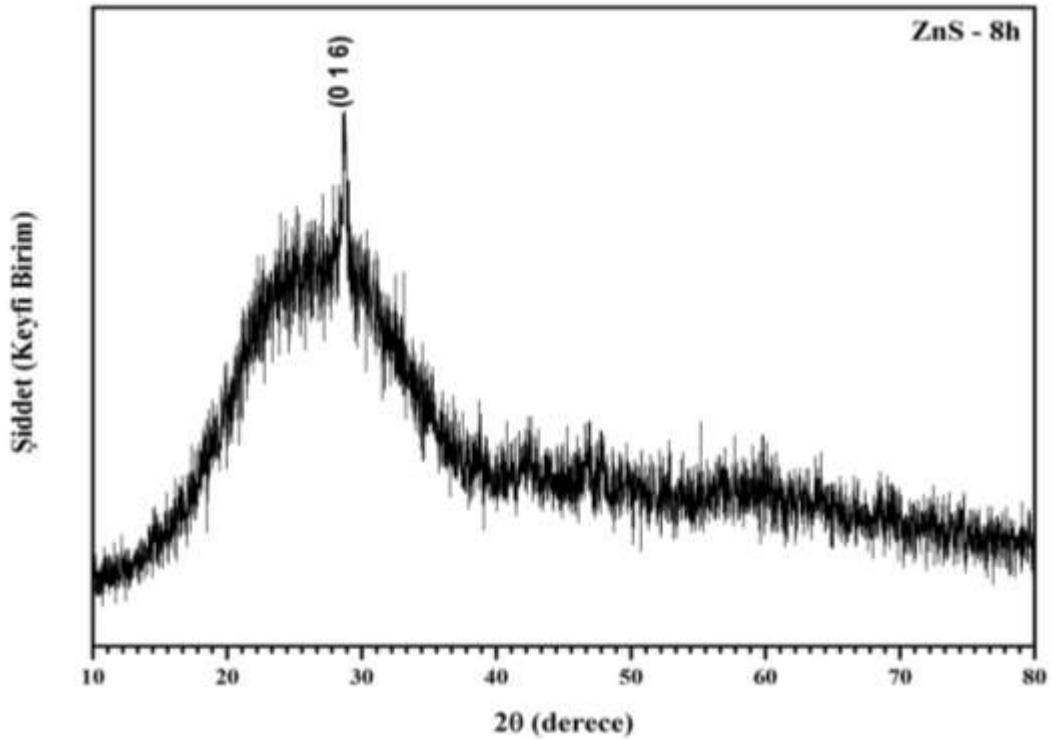
4, 6, 8 saatte elde edilen Mn-katkılı $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin Hall ölçümleri ile öz direnç (ρ) değerlerinin $1.990 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ile $8.779 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ aralığında değiştiği, filmlerin n-tipi özellik gösterdiği belirlenmiş olup katkılama çalışmasının iletkenlik tipini değiştirmediği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalar (Sreekantha Reddy ve ark. 2009, Ozutok ve ark. 2012) ile uyum içerisinde.

4.3. XRD Analizleri

80 °C'de, 8 saatte elde edilen ZnS ve $0.01 \leq x \leq 0.1$ konsantrasyon değerlerine göre Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerinde kristalleşmelerin oluşup oluşmadığını belirlemek için XRD ölçümleri $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında sabit tarama hızında ve sürekli tarama yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır.

4.3.1. ZnS İnce Filmler İçin XRD Analizleri

80 °C'de, 8 saatte elde edilen ZnS ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni Şekil 4.91'de, 2θ değeri, düzlemler arası uzaklık, örgü parametreleri, FWHM, hesaplanan tanecik boyutu değeri ve Miller indisleri gibi kristal parametre değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.91. 80 °C'de, 8 saatte elde edilen ZnS ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni

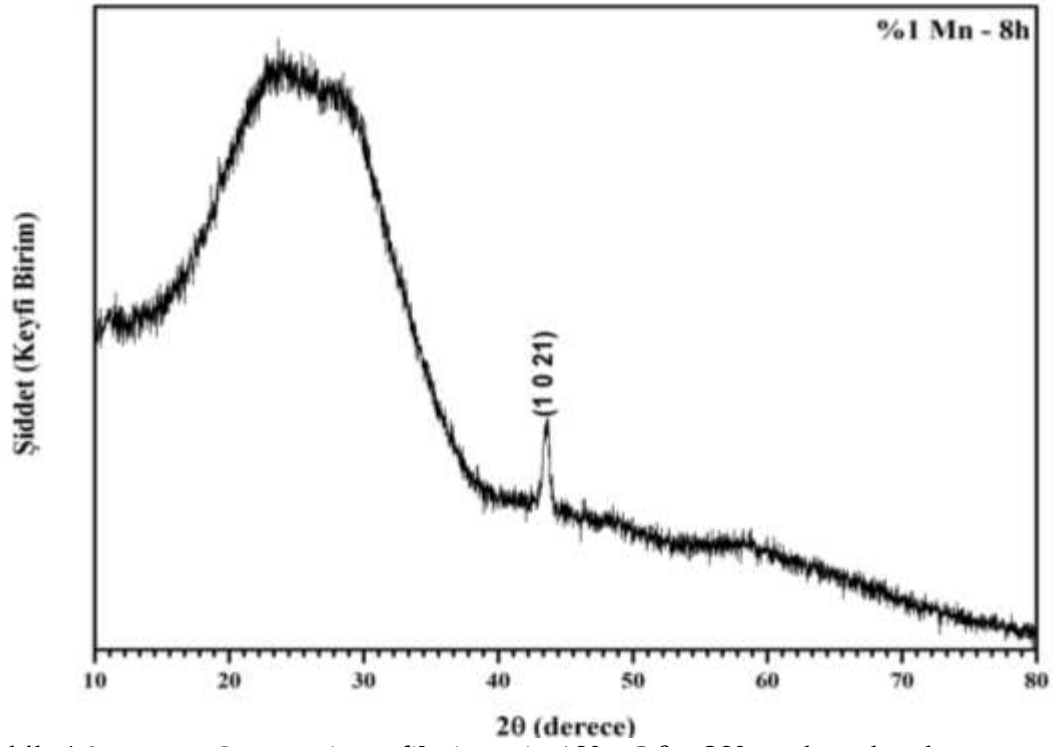
Çizelge 4.3. 80 °C'de, 8 saatte elde edilen ZnS ince filminin XRD verilerinden elde edilen kristal parametre değerleri

2θ (°)	d (Å)	FWHM (°)	D (Å)	$a=b$ (Å)	c (Å)	(h k l)
28.553	3.1156	0.2362	362.457	3.8257	56.2396	(1 0 6)

Şekil 4.91'de verilen desenden ZnS ince filminin yapısının amorf yapıda olmakla birlikte karakteristik bir pikin oluştuğu dolayısı ile kristalleşmenin gerçekleştiği görülmektedir. Yapılan analiz sonucunda elde edilen Çizelge 4.3 ile verilen kristal parametre değerlerinin ZnS'nin PDF#01-083-2336 nolu standart kartı ile uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte ZnS ince filminin P3m1 uzay grubunda ve hekzagonal yapıda olduğu bulunmuştur. Bu bağlamda Çizelge 4.3'deki örgü parametreleri kısım 1.4.3'de verilen hekzagonal yapı için kullanılan (1.7) bağıntısı ve tanecik boyutu değeri kısım 3.2.2.3'de verilen (3.39) bağıntısı ile hesaplanmıştır.

4.3.2. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) İnce Filmler İçin XRD Analizleri

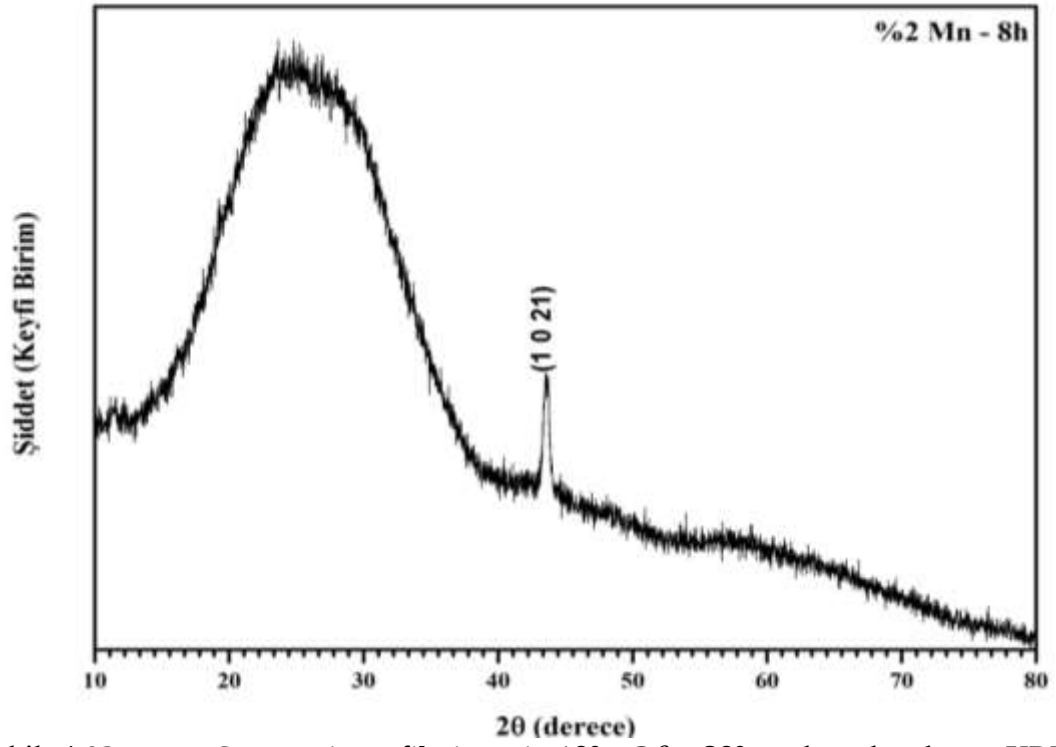
$0.01 \leq x \leq 0.1$ konsantrasyon değerlerine göre Mn katkılanarak 80 °C'de, 8 saatte elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım desenleri Şekil 4.92-101'de verilmiştir. Ayrıca 2θ değeri, düzlemler arası uzaklık, örgü parametreleri, FWHM, hesaplanan tanecik boyutu değeri ve Miller indislerini gösteren kristal parametre değerleri Çizelge 4.4-8'de verilmiştir.



Şekil 4.92. Zn_{0.99}SMn_{0.01} ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni

Çizelge 4.4. Zn_{0.99}SMn_{0.01} ince filminin XRD verilerinden elde edilen kristal parametre değerleri

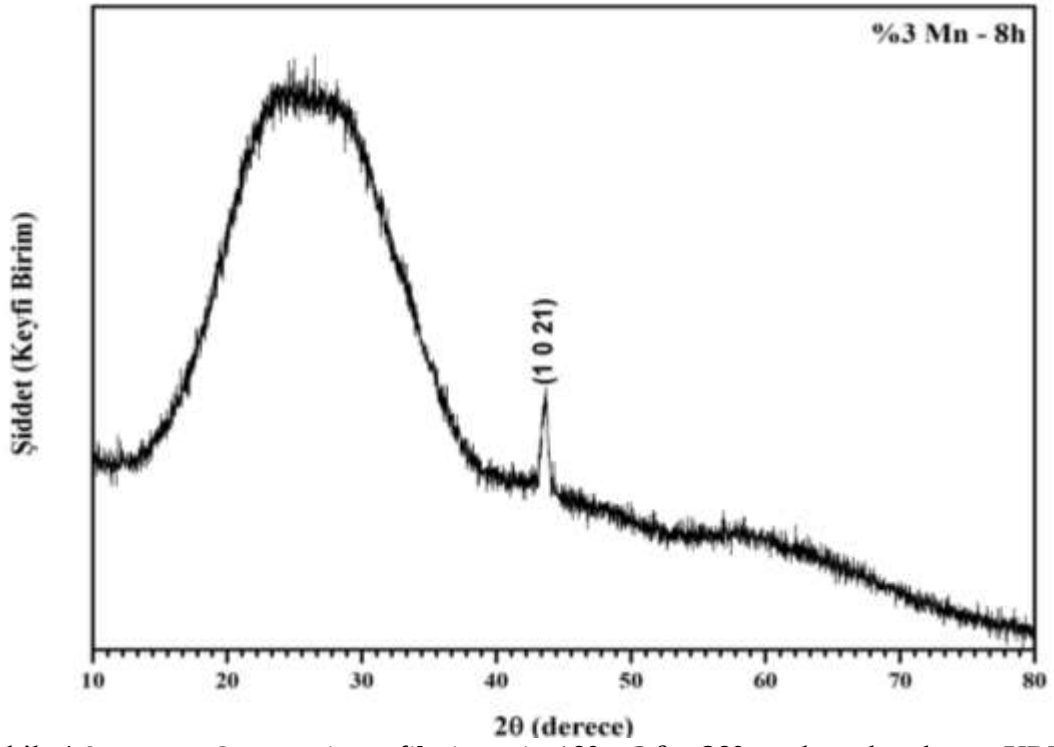
2θ (°)	d (Å)	FWHM (°)	D (Å)	a=b (Å)	c (Å)	(h k l)
43.532	2.0773	0.5395	165.593	3.8157	56.092	(1 0 2 1)



Şekil 4.93. Zn_{0.98}SMn_{0.02} ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni

Çizelge 4.5. Zn_{0.98}SMn_{0.02} ince filminin XRD verilerinden elde edilen kristal parametre değerleri

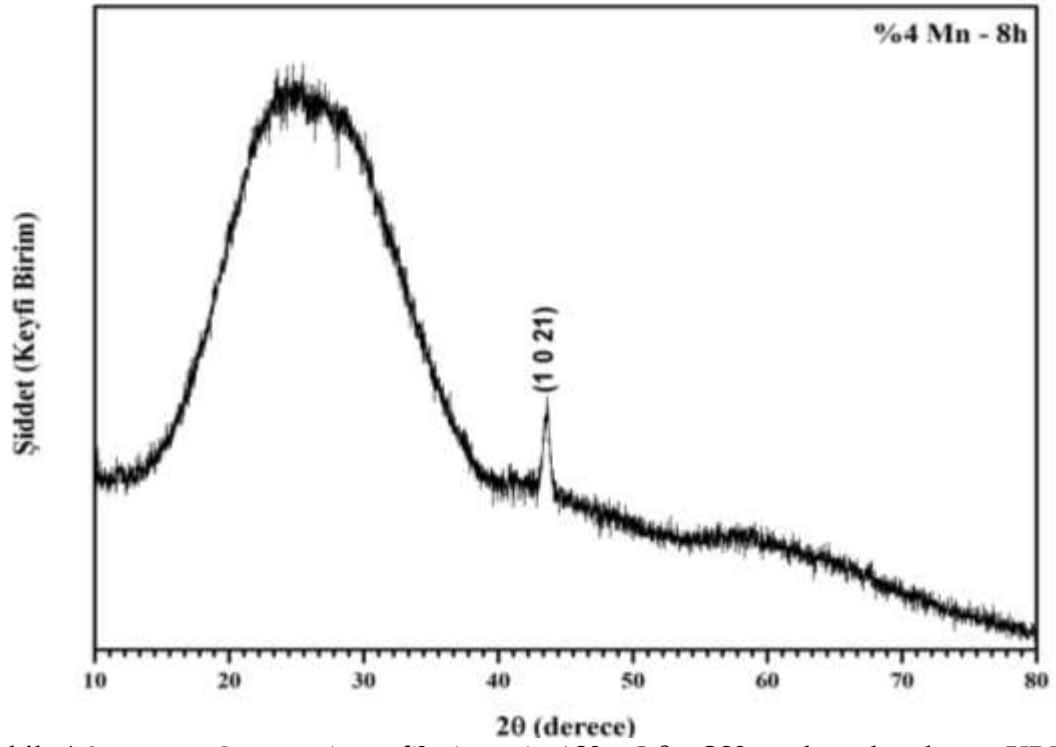
2θ (°)	d (Å)	FWHM (°)	D (Å)	a=b (Å)	c (Å)	(h k l)
43.5732	2.0754	0.4977	179.527	3.8122	56.042	(1 0 21)



Şekil 4.94. Zn_{0.97}SMn_{0.03} ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni

Çizelge 4.6. Zn_{0.97}SMn_{0.03} ince filminin XRD verilerinden elde edilen kristal parametre değerleri

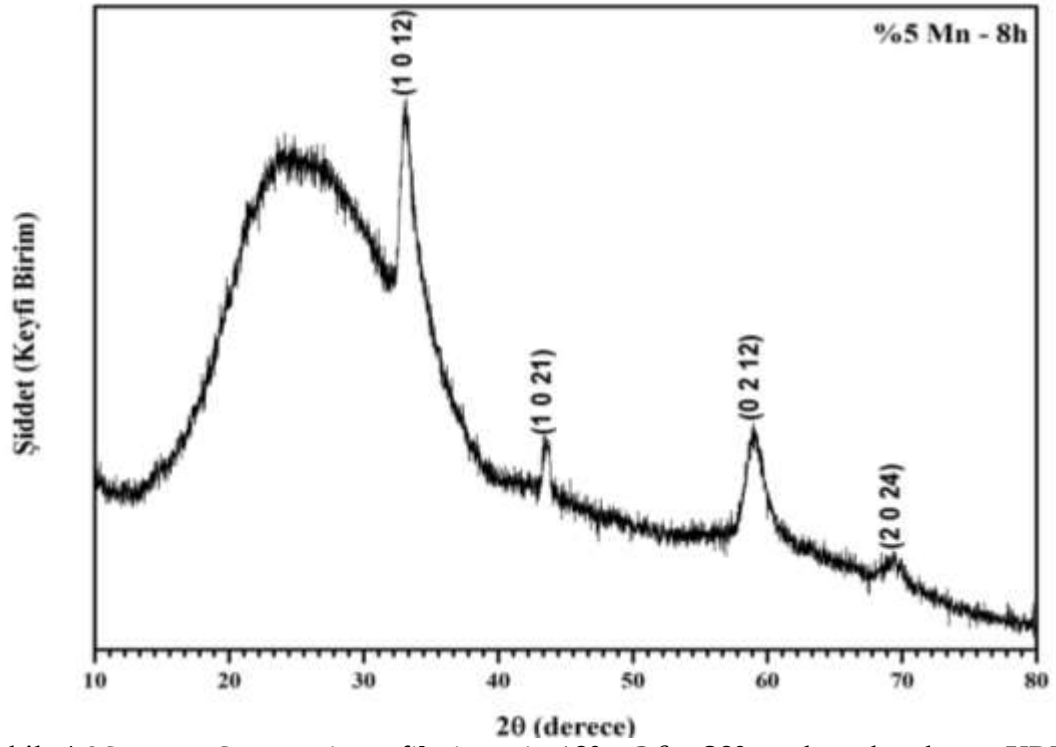
2θ (°)	d (Å)	FWHM (°)	D (Å)	a=b (Å)	c (Å)	(h k l)
43.6403	2.0724	0.5174	172.732	3.8106	56.0177	(1 0 21)



Şekil 4.95. Zn_{0.96}SMn_{0.04} ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni

Çizelge 4.7. Zn_{0.96}SMn_{0.04} ince filminin XRD verilerinden elde edilen kristal parametre değerleri

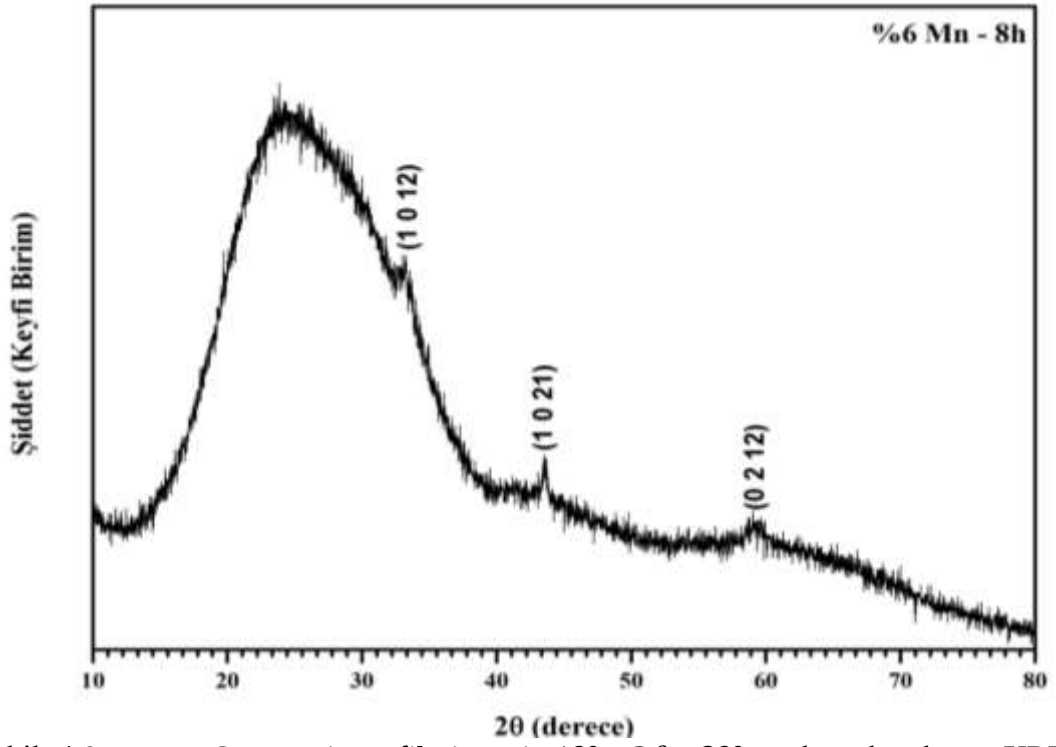
2θ (°)	d (Å)	FWHM (°)	D (Å)	a=b (Å)	c (Å)	(h k l)
43.5726	2.0755	0.5566	160.529	3.8122	56.0425	(1 0 21)



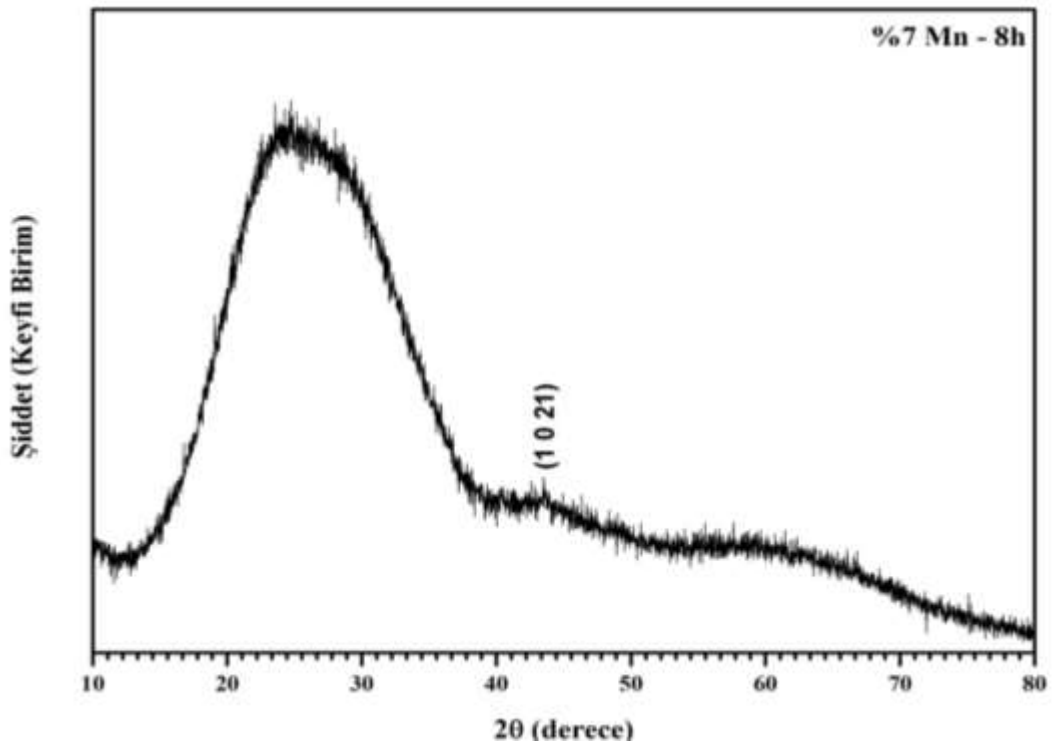
Şekil 4.96. $\text{Zn}_{0.95}\text{SMn}_{0.05}$ ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni

Çizelge 4.8. $\text{Zn}_{0.95}\text{SMn}_{0.05}$ ince filminin XRD verilerinden elde edilen kristal parametre değerleri

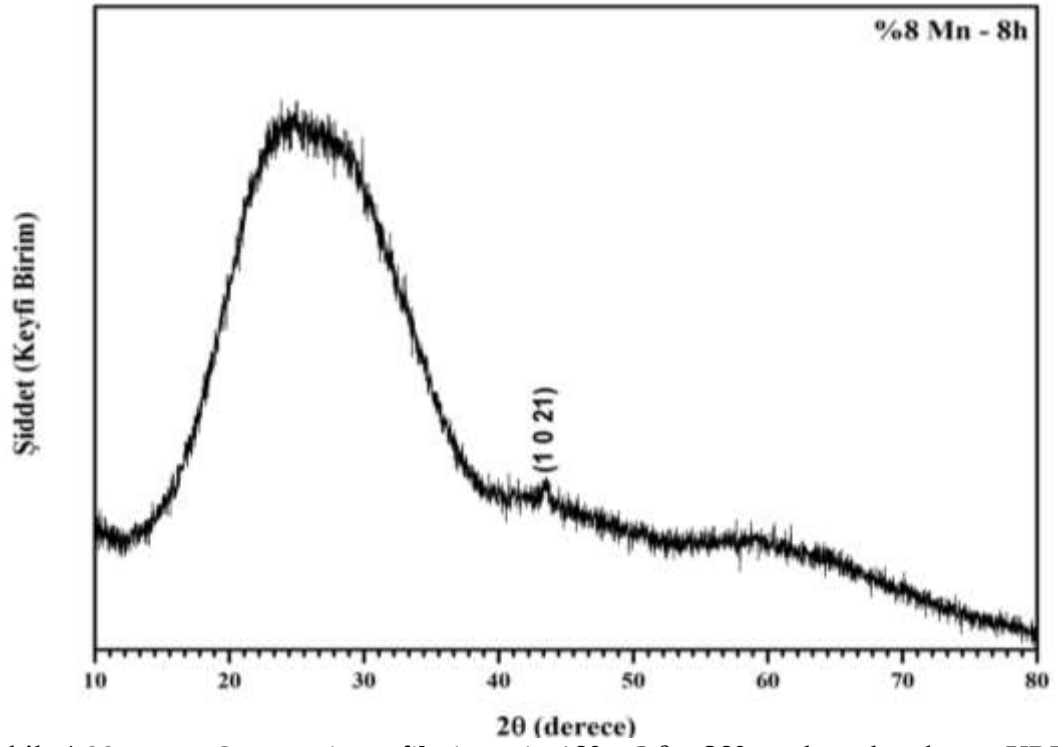
2θ (°)	d (Å)	FWHM (°)	D (Å)	$a=b$ (Å)	c (Å)	(h k l)
33.0348	2.7094	3.3198	26.068	3.8313	56.3227	(1 0 12)
43.6646	2.0713	0.6781	131.808	3.8146	56.0765	(1 0 21)
59.0746	1.5625	1.6378	58.226	3.8272	56.2621	(0 2 12)
69.2239	1.3561	1.6938	59.517	3.8353	56.3819	(2 0 24)



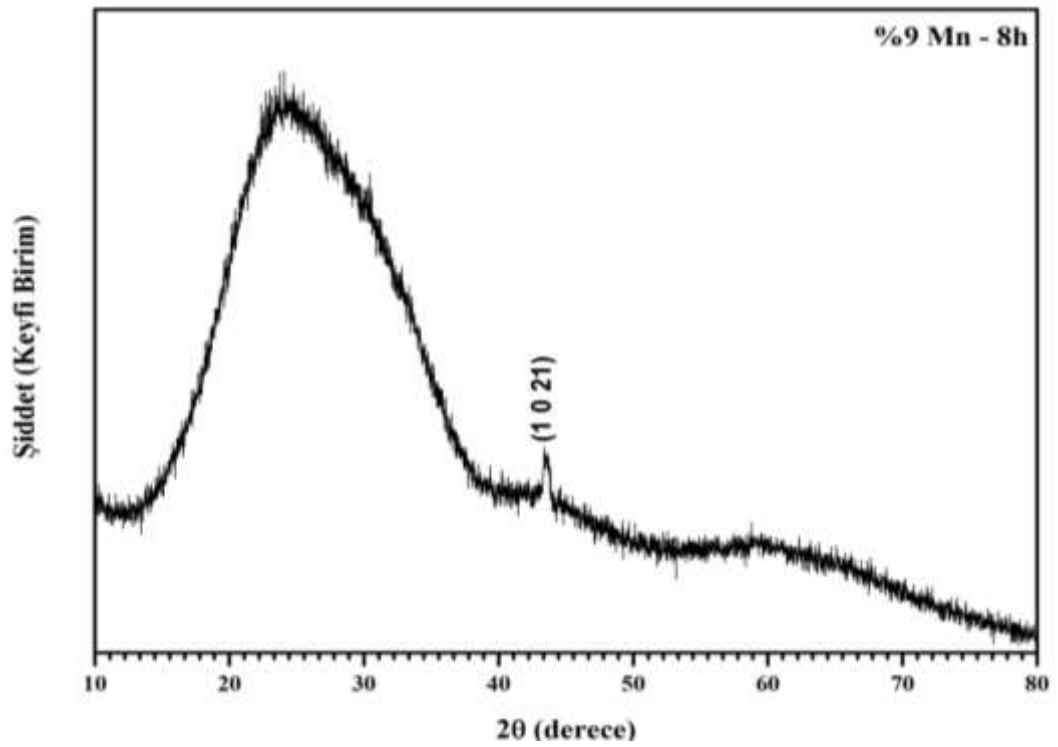
Şekil 4.97. $\text{Zn}_{0.94}\text{SMn}_{0.06}$ ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni



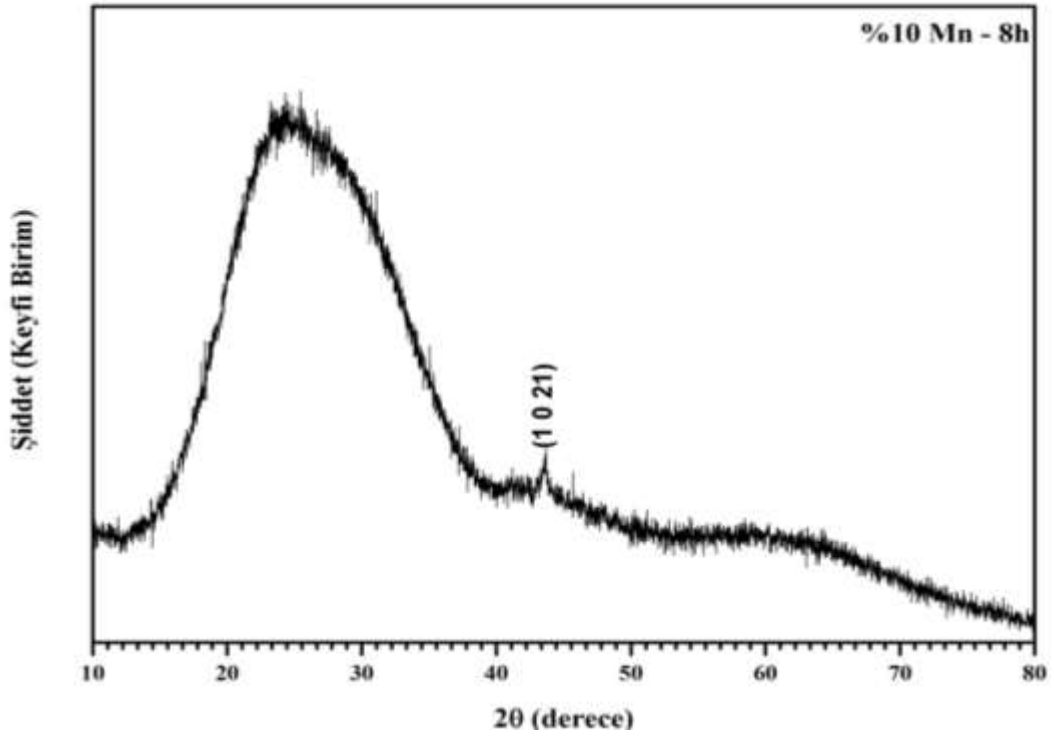
Şekil 4.98. $\text{Zn}_{0.93}\text{SMn}_{0.07}$ ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni



Şekil 4.99. Zn_{0.92}SMn_{0.08} ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni



Şekil 4.100. Zn_{0.91}SMn_{0.09} ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni



Şekil 4.101. $Zn_{0.9}SMn_{0.1}$ ince filmine ait $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınan XRD kırınım deseni

Şekil 4.92-101'de verilen $0.01 \leq x \leq 0.1$ konsantrasyon değerlerine göre Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerine ait XRD kırınım desenlerinden filmlerin genel olarak amorf yapıda olduğu ve yer yer kristalleşmelerin başladığı görülmüştür.

Artan Mn konsantrasyonu ile birlikte gözlenen piklerin gerek şiddeti gerekse keskinliği incelendiğinde $x = 0.05$ 'e kadar kristalleşmelerin arttığı, $x = 0.06$ 'dan başlayarak $x = 0.1$ 'e kadar ise kristalleşmelerin zayıfladığı ve amorf yapının daha baskın hale geldiği tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda elde edilen Çizelge 4.4-8 ile verilen kristal parametre değerlerinin ZnS'nin PDF#01-083-2336 nolu standart kartı ile uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.92-101'de verilen desenlerden görüldüğü üzere tüm filmlerde ZnS'nin PDF#01-083-2336 nolu standart kartındaki $2\theta = 43.445^\circ$ kırınım pikinin, şiddet vs gibi örgü parametrelerinin büyüklüğünü ifade eden özelliğinin, çok az değiştiği ve bu farklılaşmanın Çizelge 4.4-8'de verilen örgü parametrelerine de yansıdığı görülmektedir. Buna ek olarak bahsi geçen pikin genel anlamda korunmasından ZnS'ye yapılan katkılama

çalışmaları ile elde edilen ince filmlerin simetri grubunun değişmediği, ZnS yapısında olduğu gibi P3m1 uzay grubunda hekzagonal yapıda olduğu bulunmuştur. Bu bağlamda Çizelge 4.4-8'deki örgü parametreleri ve tanecik boyutu değerleri ZnS'de olduğu gibi hesaplanmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında kimyasal depolama yöntemi (KDY) kullanılarak, depolama sıcaklığı 80 °C'de sabit tutulmuş olup ZnS ve $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmler 4, 6, 8 saatte cam alt taban üzerinde elde edilmiştir. Tez kapsamında elde edilen ince filmlerin spektrofotometre ölçümleri ile elde edilen verilerden optiksel özellikleri, Hall ölçümleri ile elde edilen verilerden elektriksel özellikleri ve XRD analizleri ile elde edilen verilerden yapısal özellikleri incelenmiştir.

ZnS ve $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için UV/vis spektrofotometresi kullanılmıştır. Filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik (%T) ve optik soğurma (A) değerleri 300-1100 nm dalga boyu aralığında belirlenmiştir. Elde edilen veriler ile filmlerin temel optik parametreleri olan soğurma katsayısı (α), kırılma indisi (n), sönüm katsayısı (k), reel ve imajiner dielektrik sabitleri (ϵ_1 , ϵ_2), enerji bant aralığı (E_g) ve bant kenarı keskinliği (B) değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca tartım metodu kullanılarak film kalınlıkları hesaplanmıştır.

ZnS ince filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin görünür bölgede %50-90 aralığında değiştiği görülmüş olup depolama süresine bağlı olarak artan film kalınlığı ile birlikte filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin optik soğurma değerlerinin arttığı ve yansıma değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte 4, 6 ve 8 saatte elde edilen ZnS ince filmlerin soğurma bant kenarının sırası ile ~310, 320 ve 330 nm dalga boyunda başladığı gözlenmiştir. Soğurma bant kenarındaki kaymaya depolama süresinin arttırılmasına bağlı olarak artan film kalınlığı birlikte tanecik büyüklüğü değişiminin ve/veya valans bandından iletim bandına geçen elektronların sebep olduğu düşünülmektedir. ZnS ince filmlerin görünür bölgedeki kırılma indisi değerleri 1.40-2.45 aralığında bulunmuştur ve depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin kırılma indisi değerlerinin de arttığı, sönüm katsayısı değerlerinin ise hem optik soğurma hem de dalga boyuna bağlılığı tespit

edilmiştir. 4 saatte elde edilen ZnS ince filminin sönüm katsayısı değerlerinin artan dalga boyu ile birlikte azaldığı, 6 ve 8 saatte elde edilen ZnS ince filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin artan dalga boyu ile birlikte arttığı belirlenmiştir. Kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinin değişimine film yapısının tane sınırlarının sebep olduğu düşünülmektedir. ZnS ince filmlerde depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin reel dielektrik sabiti değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra 4 saatte elde edilen ZnS filminin imajiner dielektrik katsayısı değerlerinin artan dalga boyu ile birlikte azaldığı, 6 ve 8 saatte elde edilen ZnS ince filmlerin imajiner dielektrik katsayısı değerlerinin artan dalga boyu ile birlikte arttığı gözlenmiş olup filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi ve sönüm katsayısı analizleri ile reel ve imajiner dielektrik sabiti değerleri analizlerinin birbirini destekler nitelikte olduğu görülmüştür. 4, 6 ve 8 saatte elde edilen ZnS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri sırası ile 3.61, 3.85 ve 3.88 eV olarak bulunmuş olup bant kenarı keskinliği değerleri ise sırasıyla 8.96×10^{10} , 1.17×10^{10} ve 6.95×10^9 eV/cm² olarak hesaplanmıştır. Ayrıca 4, 6 ve 8 saatte ZnS ince filmlerin kalınlıkları tartım metodu kullanılarak sırasıyla 210, 775 ve 1375 nm olarak hesaplanmıştır.

$Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin görünür bölgede %60-95 aralığında değiştiği görülmüş olup optik geçirgenlik değerlerindeki değişimin taşıyıcı konsantrasyonunun artışıyla ilişkili olduğu söylenebilir. Bunun yanı sıra aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresine bağlı olarak film kalınlığının arttığı filmlerde optik geçirgenlik değerlerinin azaldığı ve aynı depolama süresinde elde edilen filmlerde $x=0.01$ 'den başlayarak $x=0.1$ 'e kadar artan Mn konsantrasyonu ile optik geçirgenlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca 8 saatte elde edilen $Zn_{0.92}SMn_{0.08}$, $Zn_{0.9}SMn_{0.1}$, 6 saatte elde edilen $Zn_{0.97}SMn_{0.03}$, 6 ve 8 saatte elde edilen $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$, $Zn_{0.98}SMn_{0.02}$, $Zn_{0.96}SMn_{0.04}$ filmlerinin optik geçirgenlik grafiklerinde girişim desenleri oluştuğu gözlenmiştir. Bununla birlikte girişim desenlerinin oluştuğu söz konusu filmleri ayrı ayrı değerlendirmek gerektiği kanaatindeyiz. Çünkü özellikle girişim deseni gözlenen ve iç yansımaların daha fazla oluştuğu düşünülen filmlerin analiz sonuçları, girişim deseni gözlenmeyen filmlere göre bazı farklılıklar göstermiştir. Optik geçirgenlik grafiklerinde girişim desenleri gözlenen ve 8 saatte

elde edilen $Zn_{0.92}SMn_{0.08}$, $Zn_{0.9}SMn_{0.1}$ filmlerinin, 6 saatte elde edilen $Zn_{0.97}SMn_{0.03}$ filminin aynı Mn konsantrasyonu ile farklı depolama sürelerinde elde edilen ve optik geçirgenlik grafiklerinde girişim deseni gözlenmeyen filmlerle aynı davranışı sergilediği tespit edilmiştir. Bununla birlikte 6 ve 8 saatte elde edilen $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$, $Zn_{0.98}SMn_{0.02}$ filmlerinde depolama süresine bağlı olarak artan film kalınlığı ile birlikte optik geçirgenlik değerlerinin arttığı tespit edilmiş olup ve bu durumun girişim deseni gözlenen diğer filmlere göre iç yansımaların daha fazla oluşmasından kaynaklandığı söylenebilir. $Zn_{1-x}SMn_x$ filmlerde $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09$ ve 0.1 oranlarında Mn-katkılaması yapılan filmlerde soğurma bant kenarının sırası ile $\sim 336, 340, 352, 354, 358, 362, 372, 381, 394$ ve 398 nm dalga boyunda başladığı gözlenmiştir. Böylelikle Mn konsantrasyonunun arttırılması ile filmlerdeki soğurma bant kenarının düşük dalga boylarından daha yüksek dalga boylarına kaydığı açıkça görülmekte olup bu durumun valans bandından iletim bandına geçen elektronlardan, katkılama ile birlikte oluşabilecek bant sarkmalarından ve/veya tanecik büyüklüğü değişiminden oluştuğu söylenebilir. Bununla birlikte aynı depolama süresinde elde edilen filmlerde Mn konsantrasyonunun arttırılması ile filmlerin optik soğurma değerlerinin azaldığı ve aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin optik soğurma değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra 6 ve 8 saatte elde edilen $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$, $Zn_{0.98}SMn_{0.02}$ filmlerinde depolama zamanına bağlı olarak film kalınlığı artmış olmasına rağmen optik soğurma değerlerinin azaldığı gözlenmiş olup filmlerin optik geçirgenlik değerleri de bu bulguları desteklemektedir. Aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresinin arttırılması ile film kalınlığının arttığı filmlerde yansıma değerlerinin azaldığı ve aynı depolama süresinde elde edilen filmlerde Mn konsantrasyonunun arttırılması ile yansıma değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca 6 ve 8 saatte elde edilen $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$, $Zn_{0.98}SMn_{0.02}$ filmlerinde depolama zamanı ile artan film kalınlığına rağmen yansıma değerlerinin azaldığı tespit edilmiş olup filmlerin optik geçirgenlik ve optik soğurma analizleri de bu bulguları destekler niteliktedir. $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin görünür bölgedeki kırılma indisi değerleri $1.20-5.09$ bulunmuştur ve $400-700$ nm dalga boyu aralığında artan dalga boyu ile kırılma indisi değerlerinin

azaldığı, bu bağlamda filmlerin normal dağılım özelliği gösterdiği söylenebilir. Ayrıca aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin kırılma indisi değerlerinin arttığı ve aynı depolama süresinde elde edilen filmlerde $x=0.01$ 'den başlayarak $x=0.1$ 'e kadar artan Mn konsantrasyonu ile filmlerin kırılma indisi değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra 8 saatte elde edilen $Zn_{0.99}SMn_{0.01}$, $Zn_{0.98}SMn_{0.02}$ filmleri aynı katkılama oranında elde edilen filmlerle kıyaslandığında, depolama zamanına bağlı olarak artan film kalınlığı ile birlikte kırılma indisi değerlerinin azaldığı tespit edilmiş olup bu durumun iç yansımalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Mn-katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerde azalan dalga boyu ile birlikte filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Azalan dalga boyu ile kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerindeki artışın soğurma bant kenarı ile ilişkili olduğu ve/veya dalga boyu azaldıkça foton enerjisinin artması ile elektronlarla daha fazla etkileşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin azaldığı gözlenmiş olup bu duruma film yapısının tane sınırlarının sebep olduğu ve doğrudan elektronik geçişlerin oluştuğu söylenebilir. $0.01 \leq x \leq 0.1$ konsantrasyon değerlerine göre Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerin dielektrik sabiti değerlerinin azalan dalga boyu ile arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte aynı Mn konsantrasyonunda elde edilen filmlerde depolama süresinin arttırılması ile kalınlığı artan filmlerin reel dielektrik sabiti değerlerinin arttığı, imajiner dielektrik sabiti değerlerinin azaldığı tespit edilmiş olup filmlerin dalga boyuna bağlı kırılma indisi ve sönüm katsayısı analizleri ile reel ve imajiner dielektrik sabiti değerleri analizlerinin birbirini destekler nitelikte olduğu görülmüştür. 4, 6 ve 8 saatte elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerinin enerji bant aralığı değerleri sırası ile $x = 0.01$ için 3.61, 3.70, 3.94 eV, $x = 0.02$ için 3.57, 3.83, 3.87 eV, $x = 0.03$ için 3.49, 3.76, 3.51 eV, $x = 0.04$ için 3.51, 3.76, 3.78 eV, $x = 0.05$ için 3.48, 3.32, 3.30 eV, $x = 0.06$ için 2.90, 3.34, 3.41 eV, $x = 0.07$ için 3.50, 2.90, 3.74 eV, $x = 0.08$ için 3.35, 3.33, 3.68 eV, $x = 0.09$ için 3.52, 3.51, 3.39 eV, $x = 0.1$ için 3.56, 3.41, 3.82 eV olarak bulunmuştur. $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerinin bant kenarı keskinliği değerleri 3.94×10^{-10}

5.77×10^{12} aralığında hesaplanmıştır. Ayrıca Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin kalınlıkları; 4 saatte elde edilen filmler için 26-109 nm, 6 saatte elde edilen filmler için 71-282 nm ve 8 saatte elde edilen filmler için 208-901 nm aralığında hesaplanmıştır.

4, 6 ve 8 saatte elde edilen ZnS ince filmlerin öz direnç (ρ) değerleri sırasıyla 1.081×10^5 , 4.837×10^5 , $1.014 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ olarak bulunmuştur. Mn-katkılı $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin Hall ölçümleri ile öz direnç (ρ) değerlerinin 1.990×10^4 - $8.779 \times 10^5 \Omega \cdot cm$ aralığında değiştiği belirlenmiştir. Hem ZnS hem de $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin n-tipi özellik gösterdiği tespit edilmiş olup katkılama çalışmasının iletkenlik tipini değiştirmediği görülmüştür.

8 saatte elde edilen ZnS ince filminin XRD analizi sonucunda; ZnS ince filminin yapısının amorf yapıda olmakla birlikte karakteristik bir pikin oluştuğu dolayısı ile kristalleşmenin gerçekleştiği görülmüştür. Bununla birlikte ZnS ince filminin P3m1 uzay grubunda ve hekzagonal yapıda olduğu bulunmuştur. 8 saatte ve $0.01 \leq x \leq 0.1$ konsantrasyon değerlerine göre Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince filmlerine ait XRD kırınım desenlerinden filmlerin genel olarak amorf yapıda olduğu ve yer yer kristalleşmelerin başladığı görülmüştür. Artan Mn konsantrasyonu ile birlikte gözlenen piklerin gerek şiddeti gerekse keskinliği incelendiğinde $x = 0.05$ 'e kadar kristalleşmelerin arttığı, $x = 0.06$ 'dan başlayarak $x = 0.1$ 'e kadar ise kristalleşmelerin zayıfladığı ve amorf yapının daha baskın hale geldiği tespit edilmiştir. ZnS'ye yapılan katkılama çalışmaları ile elde edilen ince filmlerin simetri grubunun değişmediği, ZnS yapısında olduğu gibi hem ZnS hem de $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmler için gözlenen piklerin ve hesaplanan örgü parametre değerlerinin ZnS'nin PDF#01-083-2336 nolu standart kartı ile uyum içinde olduğu tespit edilmiştir.

Tez kapsamında elde ettiğimiz ZnS ve $Zn_{1-x}SMn_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) ince filmlerin optiksel, yapısal, elektriksel özelliklerinden hareketle özellikle yüksek optik geçirgenlik ve geniş bant aralığı değerlerine sahip olmaları sebebiyle bu malzemelerin güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanımının uygun olacağı kanaatindeyiz.

Bilimsel ve endüstriyel çalışmalar için önemli bir yere sahip olan ince film malzemeleri elde etmede kullanılan kimyasal depolama yöntemi (KDY) düşük üretim maliyeti, hızlı üretim süreci, düşük sıcaklık ve atmosfer basıncında uygulanabilen bir yöntem olması gibi avantajları olmasından dolayı bu yöntemle elde edilen ince filmler cazip malzemeler olarak görülmüştür.

Bu amaçla ZnS ve $0.01 \leq x \leq 0.1$ konsantrasyon değerlerine göre Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince film malzemeler farklı depolama sürelerinde ve sabit sıcaklıkta üretilmiştir. Üretilen ince film malzemelerin optiksel, elektriksel ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Bu şekilde ZnS ince filmlerin özellikleri ve ZnS'ye yapılan katkılama çalışmasının bu özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır. Böylelikle kimyasal depolama yöntemi (KDY) ile elde edilen ince film malzemeleri üretmenin yanı sıra gelecek çalışmalara ışık tutmak hedeflenmiştir.

5.2. Öneriler

Tez kapsamında elde edilen ZnS ince filmler baz alınarak yeni katkılama çalışmaları, gelecek çalışmalar içerisinde planlanmaktadır. Bu çalışmalarda yine bu tez çalışması çerçevesinde edinilen deneyim ve bilgi birikimi ile ince filmlerin özelliklerini etkileyen parametreler göz önüne alınacaktır.

Mevcut malzemelerin $x = 0.01$ 'den 0.1 konsantrasyon değerine geçişte yapısal bir değişim göstermediği tespit edilmiştir. Bu konsantrasyon değerleri aralığından daha küçük konsantrasyon aralıklarında ($0.01 \leq x \leq 0.02$ gibi) ince film malzemeler üretilerek herhangi bir yapısal değişim olup oluşmadığının incelenmesi hedeflenmektedir.

Tez kapsamında elde ettiğimiz ince film malzemelerin daha düşük sıcaklıklarda, farklı molaritelerde ve pH'lerde üretilmesi ile bu parametrelerin optiksel, elektriksel, yapısal özelliklere etkilerinin araştırılması planlanmaktadır.

Ayrıca gelecek çalışmalar içerisinde $0.01 \leq x \leq 0.1$ konsantrasyon miktarlarına göre Mn katkılanarak elde edilen $Zn_{1-x}SMn_x$ ince film malzemelerin manyetik açıdan nasıl davrandığının araştırılması hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

- ALIAS, M.F.A., ALJARRAH, R.M., AL-LAMY, H.K.H., ADEM, K.A.W., 2013. Investigation the Effect of Thickness on the Structural and Optical Properties of Nano ZnO Films Prepared by d.c Magnetron Sputtering. International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management, 2(7):198-203.
- AYDOĞAN, Ş., 2011. Katıhal Fiziği. Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti., Ankara, 616 s.
- AZAROFF, L.V., 1960. Introduction to Solids. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 460 p.
- BALEK, V., FUSEK, J., KRIZ, O., LESKELA, M., NIINISTO, L., NYKANEN, E., RAUTANEN, J., SOININEN, P., 1994. Emanation thermal analysis in the characterization of the zinc sulfide thin films prepared from different precursors. Journal of Materials Science, 9(1):119-124.
- BAR-LEV, A., 1979. Semiconductors and Electronic Devices. Prentice-Hall International, London, 381 p.
- BECQUEREL, A., E., 1839. Memoire sur les effects d'electricques produits sous l'influence des rayons solaires. Comptes Rendus de L'Academie des Sciences, 9:561-567.
- BEN NASR, T., KAMOUN, N., GUASCH, C., 2006. Structure, surface composition, and electronic properties of zinc sulphide thin films. Materials Chemistry and Physics, 96(1):84-89.
- BEN NASR, T., KAMOUN, N., GUASCH, C., 2008. Physical properties of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition. Applied Surface Science, 254:5039-5043.
- BESSERGENEV, V.G., IVANOVA, E.N., KOVALEVSKAYA, Y.A., GROMILOV, S.A, KIRICHENKO, V.N., ZEMSKOVA, S.M, VASILIEVA, I.G., AYUPOV, B.M., SHWARZ, N.L., 1995. Optical and structural properties of ZnS and ZnS:Mn films prepared by CVD method. Materials Research Bulletin, 30(11):1393-1400.

- BİLGİN, V., 2003. ZnO filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 165 s.
- BLACKMORE, J.M., and CULLIS, A.G., 1991. The structure of ZnS thin films deposited r.f. sputtering. Thin Solid Films, 199(2):321-324.
- BODE, D.E., 1966. Physics of Thin Films (3). Academic Press, New York, 275 p.
- CHAPIN, D.M., FULLER, C.S., PEARSON, G.L., 1954. A new silicon *p-n* junction photocell for converting solar radiation into electrical power. Journal of Applied Physics, 25:676-677.
- CHENG, J., FAN, D., WANG, H., LİU, B., ZHANG, Y., YAN, H., 2003. Chemical bath deposition of crystalline ZnS films. Semiconductor Science and Technology, 18:676-679.
- CHOPRA, K.L. and DAS, S.R., 1983. Thin Film Solar Cells. Plenum Press, New York, 607 p.
- CULLİTY, B.D., 1958. Elements of X-Ray Diffraction. Adison-Wesley Publishing Company, Inc., USA, 514 p.
- ÇIRAK, Ç., SELVER, R., ÖZEK, N., 2008. Sabit sıcaklık konfigürasyonunda ortam sıcaklığı ve duvar sıcaklığının osilasyonlu yüzey gerilim hareketine geçiş etkileri. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 3(2):191-204.
- DAS, R. and PANDEY S., 2011. Comparison of Optical Properties of Bulk and Nano Crystalline Thin Films of CdS Using Different Precursors. International Journal of Material Science, 1(1):35-40.
- DEDOVA, T., KRUNKS, M., GROMYKO, I., MIKLI, V., SILDOS, I., UTT, K., UNT, T., 2014. Effect of Zn:S molar ratio in solution on the properties of ZnS thin films and formation of ZnS nanorods by spray pyrolysis. Physica Status Solidi A, 211(2):514-521.
- DEMİR, M., DEMİRCİ, Ş., USANIR, A., 1984. Analitik ve Sınai Kimya Laboratuvarı. Milli Eğitim Basımevi, İstanbul, 266 s.
- DHANAM, M., and KAVITHA, B., 2009. Influence of TEA (complexing agent) on the structural properties of CBD ZnS thin films. Chalcogenide Letters, 6(7):299-307.

- DİKİCİ, M., 2012. Katıhal Fiziği. Seçkin Yayıncılık San. ve Tic. Ltd. Şti., Ankara, 424 s.
- DONA, J.M. and HERRERO J., 1997. Chemical Bath Deposition of CdS Thin Films: An Approach to the Chemical Mechanism Through Study of the Film Microstructure. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(1):4081-4091.
- DONA, J.M., and HERRERO, J., 1994. Process and film characterization of chemical-bath-deposited ZnS thin films. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(1):205-210.
- ECHENDU, O.K., and DHARMADASA, I.M., 2014. Effect of thickness and annealing on optoelectronic properties of electrodeposited ZnS thin films for photonic device applications. *Journal of Electronic Materials*, 43(3):791-801.
- EDMUNDO, A., DEEN, M.J., CLAEYS, C.L., 2001. *Low Temperature Electronics: Physics, Devices, Circuit and Applications*. Academic Press, USA, 964 p.
- EILERS, H., 2008. Synthesis and characterization of CO₂-laser-evaporated ZnS:Mn thin films. *Materials Letters*, 62:967-969.
- EINSTEIN, A., 1905. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtes betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 17:132-148.
- EL-HAGARY, M., EMAM-ISMAIL, M., SHAABAN, E.R., AL-RASHIDI, A., ALTHOYAIB, S., 2012. Composition annealing and thickness dependence of structural and optical studies on Zn_{1-x}Mn_xS nanocrystalline semiconductor thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 132:581-590.
- EZE, F.C. and OKEKE, C.E., 1997. Chemical-bath-deposited cobalt sulphide films: preparation effects. *Materials Chemistry and Physics*, 47(1):31-36.
- EZEKOYE, B.A., OFFOR, P.O., EZEKOYE, V.A., EZEMA, F.I., 2013. Chemical Bath Deposition Technique of Thin Films: A Review. *International Journal of Scientific*, 2(8):452-456.
- EZEMA, F.I. and OKEKE, C.E., 2002. Characterization of bismuth fluoride (BiF₃) thin films prepared by solution growth technique and its applications. *Nigerian Journal of Physics*, 14(2):77-85.
- FRITTS, C., 1885. On the Fritts selenium cell and batteries. *Van Nostrand's Magazine*, 32:388-395.

- GOUDARZI, A., AVAL, G.M., PARK, S.S., CHOI, M.C., SAHRAEI, R., ULLAH, M.H., AVANE, A., HA, C.S., 2009. Low-temperature growth of nanocrystalline Mn-doped ZnS thin films prepared by chemical bath deposition and optical properties. *Chemistry of Materials*, 21(12):2375-2385.
- GÖDE, F., 2007. Kimyasal Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnS Yarıiletken Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 118 s.
- GÖDE, F., and GÜMÜŞ, C., 2009. Influences of copper and manganese concentrations on the properties of polycrystalline ZnS:Cu and ZnS:Mn thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11(4):129-436.
- GÖDE, F., GÜMÜŞ, C., ZOR, M., 2007a. Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method. *Journal of Crystal Growth*, 299:136-141.
- GÖDE, F., GÜMÜŞ, C., ZOR, M., 2007b. Influence of thickness on physical properties of chemical bath deposited hexagonal ZnS thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9(7):2186-2191.
- GÖKTAŞ, A., and MUTLU, İ.H., 2014. Room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnS nanocrystalline thin films grown by sol-gel dip coating process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 69:120-129.
- GÖYMEN, B. ve DEMİREL, B., 2013. Katı Hale Giriş. Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara, 182 s.
- GRUNDMANN, M., 2006. *The Physics of Semiconductors An Introduction Including Devices and Nanophysics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 694 p.
- GÜMÜŞ, C., 1998. ZnS:Mn İnce Film Elektrolüminesans Çalışması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 145 s.
- GÜMÜŞ, C., 2010. Effects of annealing on optical properties of ZnS and ZnS:Mn thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 12(8):1747-1751.

- GÜNERİ, E., 2009. Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilmiş SnS İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 139 s.
- GÜRAKAR, S., 2009. Antimon Katkılı Kalay Oksit/Bakır Oksit/Metal Diyotlarının Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 81 s.
- HAMMOND, C., 2001. The Basics of Crystallography and Diffraction. Oxford University Pres., New York, 320 p.
- HASANÇEBİ, Ö., 2006. Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 55 s.
- HODDESON, L. and BAYM, G., 1987. The development of the quantum-mechanical electron theory of metals:1928-1933. Reviews of Modern Physics, 59(1):287-327.
- HSU, C.M., 2012. Applying genetic programming and ant colony optimisation to improve the geometric design of a reflector. International Journal of Systems Science, 43(5):972-986.
- JENKINS, T., 2005. A brief history of semiconductors. Physics Education, 40(5):430-439.
- KARA, K., 2008. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle P-Tipi ZnO (Çinko Oksit) Üretimi Ve Yapısal Özellikleri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 66 s.
- KASSIM, A., NAGALINGAM, S., MIN, H.S., KARRIM, N., 2010. XRD and AFM studies of ZnS thin films produced by electrodeposition method. Arabian Journal of Chemistry, 3:243-249.
- KAZMERSKI, L.L., 1980. Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices, Materials Science and Technology Series, Academic Press, Inc., New York, 297p.

- KE, H., DUO, S., LIU, T., SUN, Q., RUAN, C., FEI, X., TAN, J., ZHAN, S., 2014. Effect of temperature on structural and optical properties of ZnS thin films by chemical bath deposition without stirring the reaction bath. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 18:28-35.
- KITTEL, C., 1996. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 434 p.
- KREISSL, J., and GEHLOFF, W., 1988. Investigation of manganese centers ZnS and ZnSe thin-film layers by EPR. *Journal of Luminescence*, 40-41: 407-408.
- LEE, C.H., and PUENG, C.Y., 1993. Preparation and properties of ZnS thin films by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Materials Science*, 28(3):811-816.
- LEKIKET, H.S., and AIDA, M.S., 2013. Chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin films: Influence of pH on the reaction solution. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16:1753-1758.
- LINCOT, D. and BORGES, R.O., 1992. Chemical Bath Deposition of Cadmium Sulfide Thin Films. *In Situ Growth and Structural Studies by Combined Quartz Crystal Microbalance and Electrochemical Impedance Techniques*. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(7):1880-1889.
- LIU, W.L., YANG, C.S., HSIEH, S.H., CHEN, W.J., FERN, C.L., 2013. Effect of deposition variables on properties of CBD ZnS thin films prepared in chemical bath of $\text{ZnSO}_4/\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_7/\text{NH}_4\text{OH}$. *Applied Surface Science*, 264:213-218.
- LIU, Q., GUOBING, M., JIANPING, A., 2008. Chemical bath deposited ZnS thin films: Preparation and characterization. *Applied Surface Science*, 254:5711-5714.
- LOKHANDE, C.D., JADHAV, M.S., PAWAR, S.H., 1989. Electrodeposition of ZnS films from an alkaline bath. *Journal of The Electrochemical Society*, 136(9):2756-2757.
- LUQUE, P.A., SALAS VILLASENOR, A., QUEVEDO-LOPEZ, M.A., OLIVAS, A., 2014. Effect of hydrazine on ZnS thin films over glass. *Chalcogenide Letters*, 11(3):105-109.

- MAITY, R., and CHATTOPADHYAY, K.K., 2004. Synthesis and optical characterization of ZnS and ZnS:Mn nanocrystalline thin films by chemical route. *Nanotechnology*, 15:814-816.
- MANIFACIER, J.C., GASLOT, J., FILLARD, J.P., 1976. A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics E:Scientific Instruments*, 9(11):1002-1004.
- MARUYAMA, T., and KAWAGUCHI, T., 1990. ZnS thin films prepared by thermal decomposition of a coordination compound. *Thin Solid Films*, 188:323-327.
- MCKELVEY, J.P., 1966. *Solid State and Semiconductor Physics*. Harper&Row, New York, 529 p.
- MEYER-ARENDT, J.R., 1972. *Introduction to Classical and Modern Physics*. Prentice- Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 558 p.
- MILLER, D.A., 2008. *Optical Properties of Solid Thin Films by Spectroscopic Reflectometry and Spectroscopic Ellipsometry*. PhD Thesis, City University of New York, 220 p.
- MILNES, A.G. and FEUCHT, D.L., 1972. *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions*. Academic Press, Inc., New York, 408p.
- MOTT, N.F. and DAVIS, E.A., 1979. *Electronic Processes In Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford, 590 p.
- NAG, B.R., 1980. *Electron Transport in Compound Semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin, 461 p.
- NAIR, P.K. and NAIR, M.T.S., 1987. Solar-assisted chemical deposition of highly photosensitive CdS thin films. *Solar Energy Materials*, 15(6):431-440.
- NATHAN, M., I., DUMKE, W., P., BURNS, G., DILL JR., F., H., 1962. Stimulated emission of radiation from GaAs p - n junctions. *Applied Physics Letters*, 1:62.
- NATSUME, Y. and SAKATA, H., 2000. Zinc oxide films prepared by sol-gel coating. *Thin Solid Films*, 372:30-36.

- NIESEN, T.P. and DE GUIRE, M.R., 2001. Review: Deposition of Ceramic Thin Films at Low Temperatures from Aqueous Solutions. *Journal of Electroceramics*, 6(3):169-207.
- OIKKONEN, M., TUOMI, T., LUOMAJARVI, M., 1988. Density of ZnS thin films grown by atomic layer epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 63(4):1070-1074.
- OMAR, M.A., 1975. *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. Addison-Wesley Publishing, USA, 461 p.
- ONG, H.C., DAI, J.Y., HUNG, K.C., CHAN, Y.C., CHANG, R.P.H., HO, S.T., 2000. Electronic structures of polycrystalline ZnO thin films probed by electron energy loss spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 77(10):1484-1486.
- OZUTOK, F., ERTURK, K., BILGIN, V., 2012. Growth, electrical and optical study of ZnS:Mn thin films. *Acta Physica Polonica A*, 121(1):221-223.
- PANJOVA ENRIQUEZ, J., MATHEWS, N.R., PEREZ HERNANDEZ, G., MATHEW, X., 2013. Influence of thin film thickness on structural and optical properties of CdTe thin films electrodeposited on stainless steel substrates. *Materials Chemistry and Physics*, 142:432-437.
- PANKOVE, J.I., 1971. *Optical Processes In Semiconductors*. Prentice- Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 429 p.
- PATEL, S.P., CHAWLA, A.K., CHANDRA, R., PRAKASH, J., KULRIYA, P.K., PIVIN, J.C., KANJILAL, D., KUMAR, L., 2010. Structural phase transformation in ZnS nanocrystalline thin films by swift heavy ion irradiation. *Solid State Communications*, 150:1158-1161.
- PATHAN, H.M. and LOKHANDE, C.D., 2004. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bull. Mater. Sci.*, 27(2):85-111.
- PEJOVA, B. and GROZDANOV, I., 2006. Structural and optical properties of chemically deposited thin films of quantum-sized bismuth (III) sulfide. *Materials Chemistry and Physics*, 99(1):39-46.
- PILLAI, S., O., 2005. *Solid State Physics*. New Age International (P) Ltd., Publishers, New Delhi, 794 p.

- REZAGHOLIPOUR DIZAJI, H., JAMSHIDI ZAVARAK, A., EHSANI, M.H., 2011. Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnS thin films prepared by flash evaporation technique equipped with modified feeder. *Chalcogenide Letters*, 8(4):231-237.
- RIORDAN, M., HODDESON, L., HERRING, C., 1999. The invention of the transistor. *Reviews of Modern Physics*, 71(2):336-345.
- SAHRAEI, R., DANESHFAR, A., GOUDARZI, A., ABBASI, S., MAJLES ARA, M.H., RAHIMI, F., 2013. Optical properties of nanocrystalline ZnS:Mn thin films prepared by chemical bath deposition method. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 24:260-266.
- SAKAMA, H., OHMURA, M., TONOUCHI, M., MIYASATO, T., 1993. Growth mechanism of ZnS:Mn films obtained by hydrogen plasma sputtering and its application to a thin-film electroluminescent device. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(4):1681-1690.
- SARTALE, S.D., SANKAPAL, B.R., LUX-STEINER, M., ENNAOUI, A., 2005. Preparation of nanocrystalline ZnS by a new chemical bath deposition route. *Thin Solid Films*, 480-481:168-172.
- SCAFF, J., H. and OHL, R., S., 1947. The development of silicon crystal rectifiers for microwave radar receivers. *Bell System Technical Journal*, XXVI(1):1-30.
- SCHWEITZER, P.A., 2000. *Mechanical and Corrosion-Resistant Properties of Plastics and Elastomers*. CRC Press, Boca Raton, 496 p.
- SINGH, S.P., PERALES-PEREZ, O.J., TOMAR, M.S., MATA, O.V., 2004. Synthesis and characterization of nanostructured Mn-doped ZnS thin films and nanoparticles. *Physica Status Solidi c*, 1(4):811-814.
- SKOOG, D.A. and WEST, D.M., 1963. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Holt, Rinehart & Winston, Inc., New York, 786 p.
- SMITH, W., 1873. The action of light on selenium. *Journal of the Society of Telegraph Engineers*, 2(4):31-33.
- SMITH, W.F., 1990. *Principles of Materials Science and Engineering*. McGraw Hill Publishing Co., New York, 864 p.

- SÖNMEZOĞLU, S., KOÇ, M., AKIN, S., 2012. İnce film üretim teknikleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5):389-401.
- SREEKANTHA REDDY, D., KANG, B., YU, S.C., GUNESEKHAR, K.R., SREEDHARA REDDY, P., 2008. Synthesis and characterization of $Zn_{1-x}Mn_xS$ nanocrystalline films prepared on glass substrates. Applied Physics A, 91:627-630.
- SREEKANTHA REDDY, D., KANG, B., YU, S.C., DWARAKANADHA REDDY, Y., SHARMA, S.K., GUNASEKHAR, K.R., RAO, K.N., SREEDHARA REDDY, P., 2009. Electrical and mechanical properties of diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Mn_xS$ nanocrystalline films. Current Applied Physics, 9:431-434.
- SRİKANT, V. and CLARKE, D.R., 1997. Optical absorption edge of ZnO thin films: The effect of substrate. Journal of Applied Physics, 81(9):6357-6364.
- SUBRAMANYAM, T.K., NAIDU, B.S., UTHANNA, S., 1999. Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films. Optical Materials, 13(2):239-247.
- SURYANARAYANA, C. and KOCH, C.C., 1999. Non-Equilibrium Processing of Materials. Pergamon Press, Oxford, UK, 438 p.
- THI, T.M., HIEN, N.T., THU, D.X., TRUNG, V.Q., 2013. Thin films containing Mn-doped ZnS nanocrystals synthesised by chemical method and study of some of their optical properties. Journal of Experimental Nanoscience, 8(5):694-702.
- TONOUCHI, M., YONG, S., MIYASATO, T., SAKAMA, H., OHMURA, M., 1990. Room-temperature synthesis of ZnS:Mn films by H_2 plasma chemical sputtering. Japanese Journal of Applied Physics, 29(12):2453-2456.
- VECHT, A. and WERRING, N., J., 1970. Direct current electroluminescence in ZnS. Review of Physics in Technology, 1:65-80.
- VIDAL, J., VIGIL, O., DE MELO, O., LOPEZ, N., ZELEYA-ANGEL O., 1999. Influence of NH_3 concentration and annealing in the properties of chemical bath deposited ZnS films. Materials Chemistry and Physics, 61(2):139-142.

- WOOK SHIN, S., AGAWANE, G.L., GIL GANG, M., MOHOLKAR, A.V., MOON, J.H., HYEOK KIM, J., YONG LEE, J., 2012. Preparation and characteristics of chemical bath deposited ZnS thin films: Effects of different complexing agents. *Journal of Alloys and Compounds*, 526:25-30.
- YEUNG, K.M., TSANG, W.S., MAK, C.L., WONG, K.H., 2002. Optical studies of ZnS:Mn films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 92(7):3636-3640.
- YOON, K.H., AHN, J.K., CHO, J.Y., 2001. Optical characteristics of undoped and Mn doped ZnS films. *Journal of Materials Science*, 36:1373-1376.
- ZHELUDEV, N., 2007. The life and times of the LED - a 100 - year history. *Nature Photonics*, 1:189-192.
- ZHOU, L., TANG, N., WU, S., 2013. Influence of deposition temperature on ZnS thin film performance with chemical bath deposition. *Surface & Coatings Technology*, 228:146-149.
- ZHOU, L., TANG, N., WU, S., HU, X., XUE, Y., 2011. Influence of deposition time on ZnS thin films performance with chemical bath deposition. *Physics Procedia*, 22:354-359.

ÖZGEÇMİŞ

21/07/1982 yılında Antakya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antakya'da tamamladı. 2003 yılında başladığı İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünden 2007 yılında mezun oldu. 2008 yılında Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans yapmak için kabul aldı ve aynı yıl Adıyaman Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Anabilim Dalında araştırma görevlisi olmaya hak kazandı. 2010 yılında yüksek lisansını tamamladı ve aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora çalışmasına başladı. Evlidir.