

**KİMYASAL DEPOLAMA METODU İLE
ÜRETİLEN CrSe İNCE FİMLERİN VE FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**2013
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Elif KARAŞ

**KİMYASAL DEPOLAMA METODU İLE ÜRETİLEN CrSe İNCE
FİLMLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Elif KARAŞ

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Haziran 2013**

Elif KARAS tarafından hazırlanan “KİMYASAL DEPOLAMA METODU İLE ÜRETİLEN CrSe İNCE FİLMLEİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Fatma MEYDANERİ

Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 18/06/2013

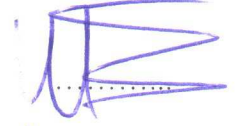
Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. İsmail ATILGAN (KBÜ)



Üye : Doç. Dr. Mustafa EROL (BÜ)



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

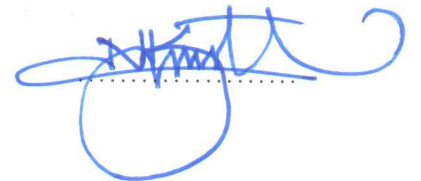


11/07/2013

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

Prof. Dr. Nizamettin KAHRAMAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



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

Elif KARAŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİMYASAL DEPOLAMA METODU İLE ÜRETİLEN CrSe İNCE FİLMLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elif KARAŞ

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Fatma MEYDANERİ

Haziran 2013, 78 sayfa

CrSe ince filmleri amorf cam alttabanlar üzerine pH değeri, çözelti sıcaklığı ve depolama zamanına bağlı olarak kimyasal banyo depolama metodu ile üretildi. İnce filmlerin yapısal özellikleri XRD ve SEM ile analiz edildi. İnce filmlerin kristal yapısı, kristal yönelimi, Bragg kırınım açısı, birim hücre parametreleri, Bragg düzlemler arası mesafe, tane boyutu, dislokasyon yoğunluğu, birim alan başına kristallenme sayısı, yüzey morfolojisi araştırıldı. İnce filmlerin optik özellikleri ki, direk optik bant aralığı (Eg), optik geçirgenlik (T%), yansımaya (R%), absorpsiyon katsayısı (α), kırılma indisi (n), sönmleme katsayısı (k), dielektrik sabiti UV-VIS ile incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler : CBD metodu, CrSe ince filmler, SEM, XRD, UV-VIS.

Bilim Kodu : 915.1.092

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF CrSe THIN FILMS THAT PRODUCED BY CHEMICAL DEPOSITION METHOD

Elif KARAŞ

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Thesis Advisor:

Assist. Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ

June 2013, 78 pages

CrSe thin films were produced by Chemical Bath Deposition (CBD) method onto amorphous glass substrates depending on solution temperature, deposition time and pH value. Structural properties were analyzed with XRD, SEM. The crystal structure, crystal orientation, Bragg's diffraction angle, unit cell parameters, Bragg's interplanar spacing, grain size, dislocation density, number of crystallites per unit area, surface morphology, composition of the thin film were investigated. Optical properties that the direct optical band gap (E_g), optical transmission (T%), reflectivity (R%), absorption coefficient (α), refraction index (n), extinction coefficient (k), dielectric constant (ϵ) of the thin film were investigated via UV-VIS.

Keywords : CBD method, CrSe thin films, SEM, XRD, UV-VIS.

Science Code : 915.1.092

TEŐEKKÜR

Bu tez alıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Fatma MEYDANERİ' ye sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İnce filmlerin üretim aşamasında yardımlarını esirgemeyen Erciyes Üniversitesi öğretim elemanı Araç. Gör. İ. Afőin KARİPER' e teőekkür ederim.

Ayrıca bu tez alıőması Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında KBÜ-BAP-13/1-YL-033 nolu proje ile desteklenmiőtir. Finansal desteklerinden dolayı KBÜ-BAP birimine teőekkür ederiz.

Çalıőmam süresince her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme tüm kalbimle minnet ve őükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| KABUL..... | ii |
| ÖZET..... | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| TEŞEKKÜRLER | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | x |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | xiii |
| | |
| BÖLÜM 1. | 1 |
| GİRİŞ VE AMAÇ | 1 |
| 1.1. KROM VE SELENYUM ELEMENTLERİNİN ÖZELLİKLERİ | 1 |
| 1.2. CrSe ALAŞIMI | 2 |
| | |
| BÖLÜM 2 | 3 |
| YARIİLETKEN İNCE FİLM TEKNOLOJİSİ..... | 3 |
| 2.1. GİRİŞ..... | 3 |
| 2.2. IŞIĞIN MADDE İLE ETKİLEŞİMİ..... | 4 |
| 2.2.1. Kristaller | 4 |
| 2.2.1.1. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri | 5 |
| 2.2.1.2. Kristal Sistemleri ve Miller indisleri..... | 7 |
| 2.2.2. X Işınları | 8 |
| 2.2.2.1. X Işını Kırınım (XRD) Yöntemleri..... | 10 |
| 2.2.2.2. Bragg Kırınım Yasası | 15 |
| 2.3. YARIİLETKENLERDE BANT YAPISI..... | 17 |
| 2.3.1. Doğrudan (Direct) Bant Geçişi..... | 20 |
| 2.3.2. Dolaylı (Indirect) Bant Geçişi | 21 |
| 2.4. TAŞIYICI KONSANTRASYONU VE HAS YARIİLETKENLER..... | 22 |

| | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| 2.5. KATKILI YARIİLETKENLER | 23 |
| 2.5.1. n-tipi Katkılı Yarıiletkenler | 23 |
| 2.5.2. p-tipi Katkılı Yarıiletkenler | 25 |
| 2.6. IŞIĞIN SOĞRULMASI (ABSORPSİYON)..... | 26 |
| 2.6.1. Doğrudan Soğurma..... | 26 |
| 2.6.2. Dolaylı Soğurma..... | 27 |
| 2.7. SOĞURMA KATSAYISI α 'NIN HESAPLANMASI | 28 |
| 2.8. YARIİLETKEN İNCE FİMLER..... | 32 |
| 2.9. İNCE FİLM ELDE ETME YÖNTEMLERİ | 33 |
| 2.9.1. Fiziksel Metotlar..... | 34 |
| 2.9.1.1. Vakumda Buharlaştırma | 34 |
| 2.9.1.2. Püskürtme | 34 |
| 2.9.2. Kimyasal Metotlar | 35 |
| 2.9.2.1. Kimyasal Buhar Depolama (CVD | 35 |
| 2.9.2.2. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi (CBD) | 36 |
| 2.10. LİTERATÜR TARAMASI..... | 37 |
| | |
| BÖLÜM 3 | 45 |
| MATERYAL VE METOT | 45 |
| 3.1. KİMYASAL BANYO DEPOLAMA YÖNTEMİ..... | 45 |
| 3.1.1. İyon-İyon Mekanizması..... | 46 |
| 3.1.2. Hidroksit Küme Mekanizması..... | 47 |
| 3.1.3. Kompleks Çözünme Mekanizması..... | 48 |
| 3.2. KİMYASAL BANYO DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE CrSe İNCE FİMLERİN ÜRETİMİ | 49 |
| 3.2.1. Cam Alttabanların Hazırlanışı | 49 |
| 3.2.2. Numunenin Hazırlanışı..... | 50 |
| 3.3. KULLANILAN CİHAZLAR..... | 50 |
| 3.3.1. XRD (X-ray Diffractometer) | 50 |
| 3.3.2. UV-VIS (Ultraviolet and Visible..... | 52 |
| 3.3.3. AFM (Atomic Force Microscopy) ve SEM (Scanning Electron Microscopy)..... | 53 |
| 3.3.4. Çözelti Hazırlamada Kullanılan Cihazlar..... | 55 |

| | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| BÖLÜM 4 | 56 |
| DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 56 |
| 4.1. FİLMERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ VE ANALİZİ | 56 |
| 4.1.1. XRD Analizi | 56 |
| 4.1.2. Yüzey Özellikleri..... | 59 |
| 4.2. FİLMERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ | 62 |
| | |
| BÖLÜM 5 | 72 |
| SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 72 |
| | |
| KAYNAKLAR | 73 |
| ÖZGEÇMİŞ | 78 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. Bir kristal yapının şekli | 4 |
| Şekil 2.2. Bravais örgüleri | 6 |
| Şekil 2.3. Birim hücredeki bazı kristal düzlemlerin Miller indisi ile gösterimi | 8 |
| Şekil 2.4. X-ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki..... | 9 |
| Şekil 2.5. Bir X-ışını tüpü..... | 11 |
| Şekil 2.6. Laue Yöntemi için deneysel düzenek..... | 13 |
| Şekil 2.7. Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek | 13 |
| Şekil 2.8. Toz kırınım yöntemi..... | 14 |
| Şekil 2.9. X-ışını kırınımı..... | 16 |
| Şekil 2.10. Yarıiletkenler ve bazı bileşikler | 18 |
| Şekil 2.11. Has bir yarıiletkenin a) $T = 0$ K'de b) $T > 0$ K'de şematik enerji bant diyagramı..... | 18 |
| Şekil 2.12. Yarıiletkenlerde bant oluşumu | 19 |
| Şekil 2.13. Yarıiletkenlerde dolaylı ve doğrudan bant geçişleri | 20 |
| Şekil 2.14. Bir has yarıiletkenin taşıyıcı yoğunluğu..... | 22 |
| Şekil 2.15. Katkısız Si Kristali | 24 |
| Şekil 2.16. Fosfor (P) katkılı Si kristali..... | 24 |
| Şekil 2.17. Bor (B) katkılı Si kristali..... | 25 |
| Şekil 2.18. Doğrudan bant aralığına sahip yarıiletkenlerde soğurma..... | 27 |
| Şekil 2.19. Dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenlerde soğurma..... | 28 |
| Şekil 2.20. Δx kalınlıklı bir numunede ışık şiddetinin değişimi | 30 |
| Şekil 2.21. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi..... | 31 |
| Şekil 3.1. İyon-iyon mekanizmasıyla ilgili olası basamaklar | 47 |
| Şekil 3.2. Hidroksit mekanizmasıyla ilgili olası basamaklar | 48 |
| Şekil 3.3. Kompleks-bozunma mekanizmasıyla ilgili olası basamaklar | 49 |
| Şekil 3.4. Bragg yasası | 51 |
| Şekil 3.5. X-ışını difraktometre cihazının şeması | 51 |
| Şekil 3.6. Çift kanallı UV-VIS cihazının yapısı | 52 |
| Şekil 3.7. Işığın numune içinden geçişi..... | 53 |

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 3.8. SEM mikroskobunun yapısı | 54 |
| Şekil 4.1. pH: 8; 9; 10 ve 11 değerlerinde üretilen CrSe ince filmlerinin XRD desenleri..... | 56 |
| Şekil 4.2. CrSe ince filmlerin kalınlıklarının pH değerlerine göre değişimi..... | 59 |
| Şekil 4.3. pH: 8 değerinde büyütülen CrSe ince filminin SEM görüntüsü | 60 |
| Şekil 4.4. pH: 9 değerinde büyütülen Cr ₂ Se ₃ ince filminin SEM görüntüsü | 60 |
| Şekil 4.5. pH: 10 değerinde büyütülen CrSe ince filminin SEM görüntüsü | 61 |
| Şekil 4.6. pH: 11 değerinde büyütülen CrSe ince filminin SEM görüntüsü | 61 |
| Şekil 4.7. CrSe ince filmlerinin % geçirgenlik değerlerinin dalga boyuna göre değişimi | 63 |
| Şekil 4.8. CrSe ince filmlerinin % yansıma değerlerinin dalga boyuna göre değişimi | 64 |
| Şekil 4.9. CrSe ince filmleri için absorpsiyon katsayılarının dalga boyuna göre değişimi | 65 |
| Şekil 4.10. CrSe ince filmlerinin Eg değerleri | 66 |
| Şekil 4.11. CrSe filmlerinin sönüm katsayısının dalga boyuna göre değişimi..... | 68 |
| Şekil 4.12. CrSe filmlerinin kırılma indisinin dalga boyuna göre değişimi..... | 69 |
| Şekil 4.13. CrSe ince filmlerinin dielektrik sabitin gerçek kısımlarının dalga boyuna göre değişimi | 70 |
| Şekil 4.14. CrSe ince filmlerinin dielektrik sabitin imajiner kısımlarının dalga boyuna göre değişimi | 71 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Çizelge 2.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri. | 7 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

- a, b, c : Kristal örgü parametreleri
d : Kristal düzlemleri arası mesafe
 E_g : Yasak enerji aralığı
 E_c : İletim bandı enerji seviyesi
 E_v : Valans bandı enerji seviyesi
 E_a : Katkılı yarıiletkenlerde akseptör enerji seviyesi
k : Fotona eşlik eden dalga vektörü
 k_{fn} : Fonona eşlik eden dalga vektörü
 $h\nu_{fn}$: Fotonun enerjisi
c : Işık hızı
h : Planck sabiti
I : Film içine giren ışık şiddeti
R : Yansımaya katsayısı
 α : Soğurma katsayısı
 θ : Bragg kırınım açısı
(h k l) : Miller indisleri
 σ : İletkenlik
T : Mutlak sıcaklık
n : Elektron konsantrasyonu
p : Boşluk konsantrasyonu
 λ : Dalga boyu
D : Tanecik boyutu
 δ : Dislokasyon yoğunluğu
 μ : Mobilite
v : Foton frekansı

| | |
|------------|----------------------------------|
| t | : Zaman |
| I_0 | : Materyale gelen ışının şiddeti |
| I_T | : Ortamdan geçen ışının şiddeti |
| Δx | : Malzeme kalınlığı |
| ΔI | : Soğurulan ışın şiddeti |
| %T | : Geçirgenlik katsayısı |
| N | : Kırılma indisi |
| K | : Sönüm katsayısı |
| E | : Dielektrik sabiti |

KISALTMALAR

| | |
|--------|--------------------------------|
| UV-VIS | : Görünür ultraviyole |
| AFM | : Atomik güç mikroskobu |
| SEM | : Taramalı elektron mikroskobu |
| XRD | : X-ışını kırınımı |

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Teknolojideki gelişmeler ve bilimin ilerlemesi, yeni malzemelerin gelişmesi için itici gücü oluşturmaktadır. Malzeme biliminde ki yenilikler ve keşifler, bilim adamlarının yüksek kalitede malzemelerin gelişimine odaklanmasına neden olmaktadır. Güneş pillerinde kullanılan malzemenin ve işçiliğin azaltılması, teknolojinin basitleştirilerek maliyetlerinin düşürülmesi yönünde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları, yarıiletken malzemenin geniş yüzeyler üzerine ince film şeklinde kaplanması yöntemi çekici bir yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır. Mikro elektronik ve optoelektronik endüstrinin temelini oluşturan ince filmler son zamanlarda en çok çalışılan konulardan biri olarak teknolojide önemli bir yer tutmaktadır.

Genelde bir altlık üzerine kaplanan ince filmler, altlığın tek başına sağlayamadığı çok çeşitli özellikleri ile optik ve elektronik alanda ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca çok katmanlı üretildiklerinde hacim özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde, yeni malzemeler gibi davranışlarından elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler. Bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları güneş pilleri üretiminde kullanılacak birçok yarı iletken ince film malzemenin düşük maliyetlerde cam, metal ya da plastik folyo gibi tabakalar üzerinde geniş yüzeylere kaplanabileceğini göstermiştir [1].

1.1. KROM VE SELENYUM ELEMENTLERİNİN ÖZELLİKLERİ

Krom elementi; gümüş beyazlığında, parlak ve çok sert bir metal olup camı çizer; havada ve suda oksitlenmez. Oksijen ve suyla yüksek sıcaklıkta etkileşir. Krom çok sert olması ve erime noktasının 1857 °C olması nedeniyle, metallere sertlik sağlanması ve zırhlı araç yapımında kullanılır. Oluşturduğu kromoksit tabakası çelik yüzeyini film tabakası gibi kaplar ve kimyasal korozyona karşı dayanıklılık sağlar.

krom doğada +3 yüklüdür, indirgenme reaksiyonuyla +6 değerlik alır. VI A grubu elementlerinden Se, ametal özellik taşır, bileşiklerinde -2 değerliğe sahiptirler. Selenyum ve tellür doğada az bulunan elementlerdir.

Selenyum, kırmızı renkli, monoklinik, iki allotropunda Se_8 halkalarını içerir. Gri renkli hekzagonal allotropu ve amorf selenyum zikzak Se_n zincirlerinden ibarettir. [2]. Selenyum ısı ve elektriği iletir ve aydınlatıldığı zaman öz direnci için bazı fotosellerde kullanılır. Yükseltgenmeyen çeliklerin ve içine katıldığı bakırların işlenmesi kolaylaştırır; camın rengini gidermeye de yarar. Ergimiş selenyumun aniden soğutulmasıyla camsı selenyum adı verilen adı verilen selenyum çeşidi elde edilir.

1.2. CrSe ALAŞIMI

Krom kalkajenürlerin manyetik ve elektriksel etkisi vardır. Yarıiletken davranış sergileyen krom selenid antiferromanyetik davranış sergiler. Bu gibi yapılarda manyetik davranış Cr oranını ayarlayarak elde edilir [3]. Se ise yerine göre manyetik davranış gösterir. Krom selenidin Neel sıcaklığı 94 - 320 °K arasındadır. Ayrıca CrSe 575 °K civarında manyetik duyarlılık ve elektriksel iletkenlik sergiler [4].

Bu çalışmada amacımız, CBD metodu ile amorf cam üzerine CrSe ince filmlerini depolamak ve depolama süresi, çözelti pH' sı, depolama sıcaklığı ve bileşime bağlı olarak üretilen filmlerin yapısal ve optiksel özelliklerini incelemektir. Filmlerin kristal yapısı, örgü parametreleri, tanecik büyüklüğü, dislokasyon yoğunluğu, birim alan başına kristallenme sayısı, morfolojik özellikleri gibi yapısal özellikleri XRD ve SEM spektroskopik yöntemler ile incelenmiştir. CrSe ince filmlerin enerji bant aralığı, geçirgenlik katsayısı (%T), yansıma katsayısı (%R), absorpsiyon katsayısı (α), kırılma indisi (n), sönmüleme katsayısı (k), dielektrik sabiti (ϵ) gibi optiksel özellikleri ise UV-VIS spektrofotometre ile elde edilmiştir.

BÖLÜM 2

YARIİLETKEN VE İNCE FİLM TEKNOLOJİSİ

2.1. GİRİŞ

Yarıiletkenler malzemelerin en ilginç ve en önemli bir sınıfını oluştururlar. Çok çeşitli uygulama alanına sahip olan bu malzemeler, optik ve elektriksel özellikleri bakımından metaller ve yalıtkanlardan oldukça farklıdır. Yarıiletkenlerin öz dirençleri 10^{-2} - 10^9 Ωcm arasında değerler alır. Yarıiletkenlerin belirgin özelliklerinden biri $T = 0$ K'de yalıtkan olmalarıdır. Yasak enerji aralıkları öyle bir değere sahiptir ki, ısı uyarılmayla erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik gösterirler. Yarıiletkenlerin yasak enerji bant aralığı 1 - 4 eV arasındadır.

Periyodik tablonun IV A grubu elementleri olan Ge ve Si en önemli yarıiletkenlerdir. IV A grubu elementleri kovalent kristallerdir ve atomlar kovalent bağlanma ile bir arada tutunurlar. Si, Ge, Te ve Se tek başlarına yarıiletken olmalarına rağmen katkı maddeleri ile özellikleri önemli ölçüde değiştirilebilir [5].

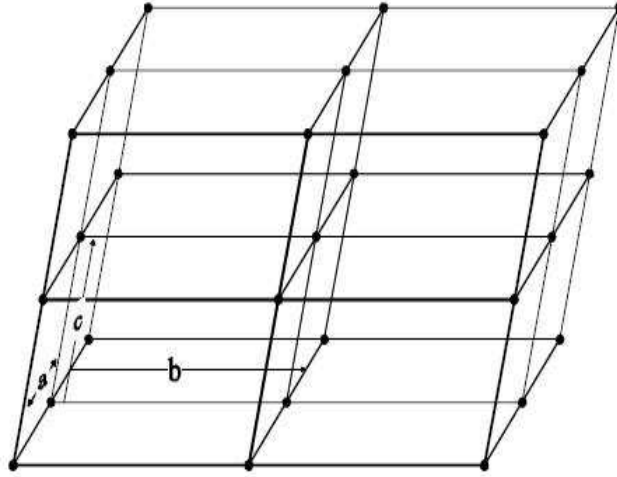
Yarıiletken malzemeler ışığa duyarlıdır ve ohm kanununa uymazlar. Doğrultucu özelliğe sahip olmalarından dolayı akımın malzemede tek yönde geçişini sağlarlar. Yarıiletkenlerdeki safsızlıklar malzeme üzerinde belirleyici rol oynar. Saflık derecesi yüksek bir yarıiletken, daha az saf olan malzemelerde görülen katkı öz direncinden farklı olarak bir özgün öz direnç gösterir.

Yarıiletken malzemeler, transistör, diyod, fotovoltaiik pil, entegre devre, dedektör, termistör ve güneş hücreleri ve panellerinin yapımında kullanılır.

2.2. IŞIĞIN MADDE İLE ETKİLEŞİMİ

2.2.1. Kristaller

Kristaller düzgün yüzeylere ve keskin köşelere sahip olan yapılardır. Bu özellikleri kristalleri tanımlamak için yeterli değildir. Bir parça cam veya plastiği keserek de parlatmak mümkündür. Fakat bunlar düzgün yüz ve keskin köşelere sahip olmalarına rağmen kristal yapıya sahip olamazlar ve maddelerin iç düzensizlikleri onların yüzeylerine parlatmak suretiyle giderilmez. Kristal, atomların üç boyutlu ve periyodik olarak düzenlenmesinden oluşan katı bir madde olarak tarif edilebilir. Bir materyaldeki atomların düzenli olarak dizilmesi belki de amorflarla karşılaştırıldığında, kristalin en belirgin ayırt edici özelliği olur. Atomların oluşturduğu bu düzeni bir nokta ile gösterecek olursak üç boyutta oluşan kristal, noktalardan yapılmış bir kafes gibi düşünülebilir (Şekil 2.1). Kristali, hayalimizde canlandırmaya yardım edecek olan bu şekle uzay örgüsü ya da sadece örgü denir. Örgüyü oluşturan her bir noktanın çevresinde nasıl bir düzen varsa, diğer noktaların da çevresinde aynı düzen vardır.



Şekil 2.1. Bir kristal yapının şekli.

Atomik dizilimin tekrar eden doğası, aşağıda tanımlanan örgü öteleme vektörü ile kristal boyunca yer değiştirerek açıklanır.

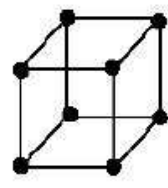
$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.1)$$

Burada u, v ve w tam sayıdır. Örgü öteleme vektörleri \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} ile mümkün olduğunca küçük bir birim hücre oluşturulursa, buna primitive hücre denir [6].

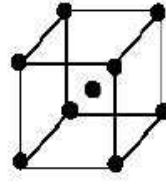
2.2.1.1. Kristal Sistemleri ve Bravais Örgüleri

Uzay örgülerini tanımlayan sistematik çalışmalar ilk olarak Frankenheim tarafından 1835'de yapılmıştır. Frankenheimi, eşkenar paralel biçiminde merkezlenmiş yüzey örgülerinin tamamını fark etmekte başarısız olmuştur. Buna dayanarak 15 tane kristal örgü olduğunu ileri sürmüştür. 1848'de Bravais yanlışlığı fark ederek 14 tane kristal sistem olduğunu fark etmiştir. Eğer Frankenheim bu yanlışlığı yapmamış olsaydı bugün belki de örgüler Bravais yerine onun adıyla anılacaktı. Bravais örgüleri temelde yedi tanedir ve Şekil 2.2'de gösterilmiştir [6]. Dört temel birim hücre tipi bulunmaktadır bunlar; basit kristal (P), hacim merkezli (I), yüzey merkezli (F) ve taban merkezli (C) kristallerdir. Basit merkezli kübik yapıda bir atom bulunur.

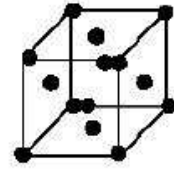
Hacim merkezli kübik yapıda merkezde bir atom ve ona komşu sekiz atom bulunmaktadır ve toplamda iki atomu vardır. Yüzey merkezli kübik yapıda yüzeylerinden 3 tane ve köşelerinden de bir atom olmak üzere toplam dört atom bulunmaktadır. Taban merkezli yapılar hegzagonal yapılar olarak bilinmektedir. Hekzagonal birim hücrede merkezinde 3 tane, taban ve tavanın ortalarından 1 tane ve köşelerinden 2 tane olmak üzere toplam 6 atomu bulunur. Farklı şekil ve boyutlardaki kristal yapılar; \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} örgü öteleme vektörleri ve aralarındaki α , β , γ açılara göre tanımlanır [7]. α ; \vec{b} ve \vec{c} örgü öteleme vektörleri, β ; \vec{a} ve \vec{c} örgü öteleme vektörleri ve γ ; \vec{a} ve \vec{b} örgü öteleme vektörleri arasındaki açıdır. Örgü öteleme vektörleri ve açılar bir köşeden komşu hücreye kadar ölçülür. Başlangıç, herhangi bir köşeden alınabilir. Bravais örgüleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir [6].



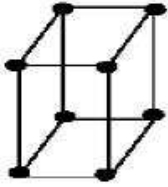
Kübik (P)



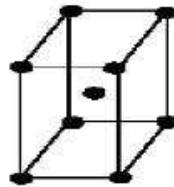
Kübik (I)



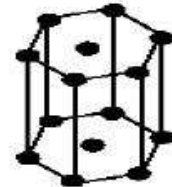
Kübik (F)



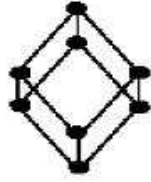
Tetragonal (P)



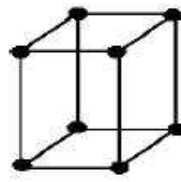
Tetragonal (I)



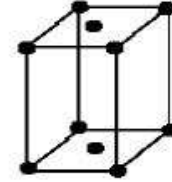
Hekzagonal (P)



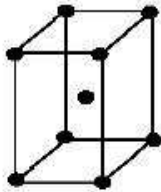
Rombohedral (P)



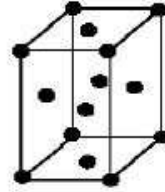
Ortorombik (P)



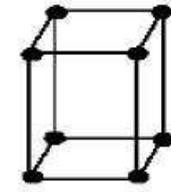
Ortorombik (C)



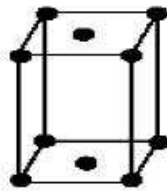
Ortorombik (I)



Ortorombik (F)



Monoklinik (P)



Monoklinik (C)



Triklinik

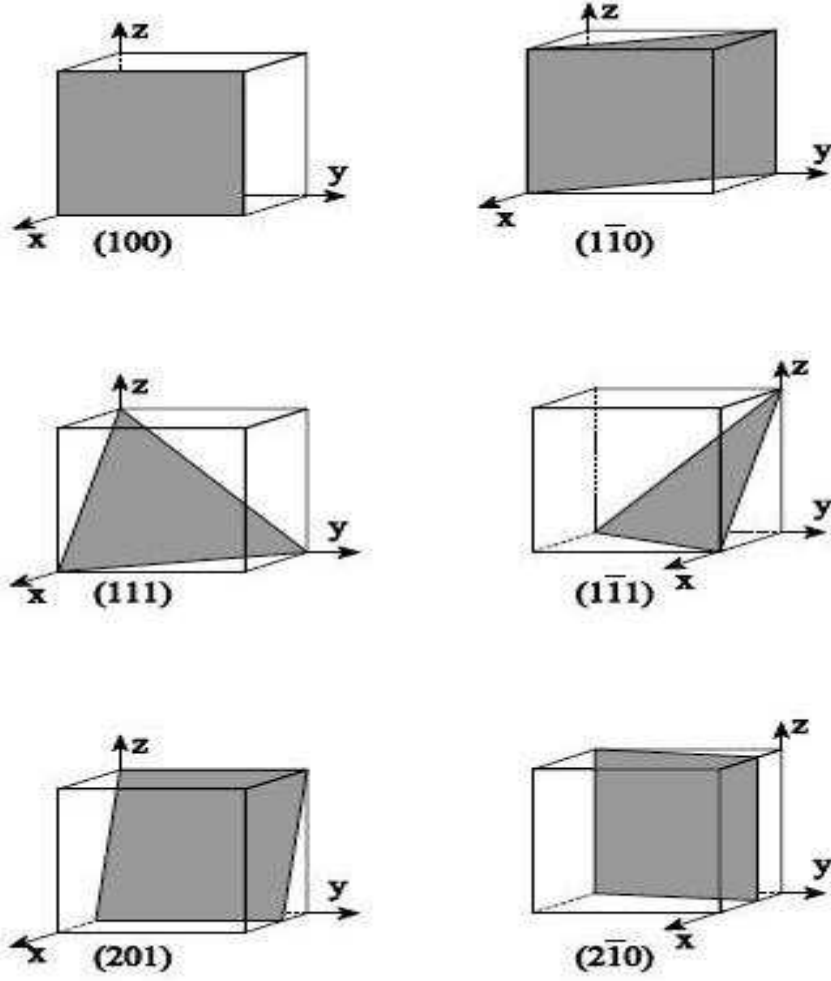
Şekil 2.2. Bravais örgüleri.

Çizelge 2.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri.

| Sistem | Eksen uzunlukları ve Açıları | Bravais Örgüleri | Örgü Sembölü |
|-------------|--|---|------------------|
| Kübik | Eksenlerin üçü de birbirine eşittir. Açılar 90° 'ye eşittir. $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Basit Cisim merkezli Yüzey merkezli | P I F |
| Tetragonal | Eksenlerin ikisi birbirine eşittir. Açılar 90° 'ye eşittir. $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Basit Cisim merkezli | P I |
| Ortorombik | Eksenlerin üçü de birbirine eşit değildir. Açılar 90° 'ye eşittir. $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Basit Cisim merkezli Taban merkezli Yüzey merkezli | P I C F |
| Rombohedral | Eksenlerin hepsi birbirine eşittir. Açıların hepsi birbirine eşittir. $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | Basit | R |
| Hekzagonal | Eksenlerin ikisi birbirine eşittir. Açılardan ikisi 90° , üçüncüsü 120° 'ye eşittir. $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ | Basit | P |
| Monoklinik | Eksenlerin üçü de birbirine eşit değildir. Açılardan ikisi birbirine eşit ve 90° 'dir. $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ$ | Basit Taban merkezli | P C |

2.2.1.2. Kristal Sistemleri ve Miller İndisleri

Düzlemlerin kristal içindeki yönelimleri, İngiliz kristalograf Miller tarafından geliştirilmiş bir yöntem ile sembolik olarak gösterilebilmektedir. Miller' in yöntemine göre kristal içerisindeki yönelimler ve düzlemler herhangi bir başlangıç noktası belirtilmeden tanımlanabilir. Bir düzlemin Miller indislerini bulabilmek için öncelikle düzlemin birim hücre eksenleri ile kesişme noktaları bulunur, sonra bu noktalara ait uzaklığın birim hücrenin koordinatlarına oranı belirlenir ve bu oranın tersi alınır. Bulunan sayıların hepsi küçük tam sayılar olacak şekilde ortak bir sayı ile çarpılır ve kristale ait yüzeyin (h k l) indisleri bulunur. Bazı üç boyutlu örnekler Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Birim hücredeki bazı kristal düzlemlerin Miller indisi ile gösterimi.

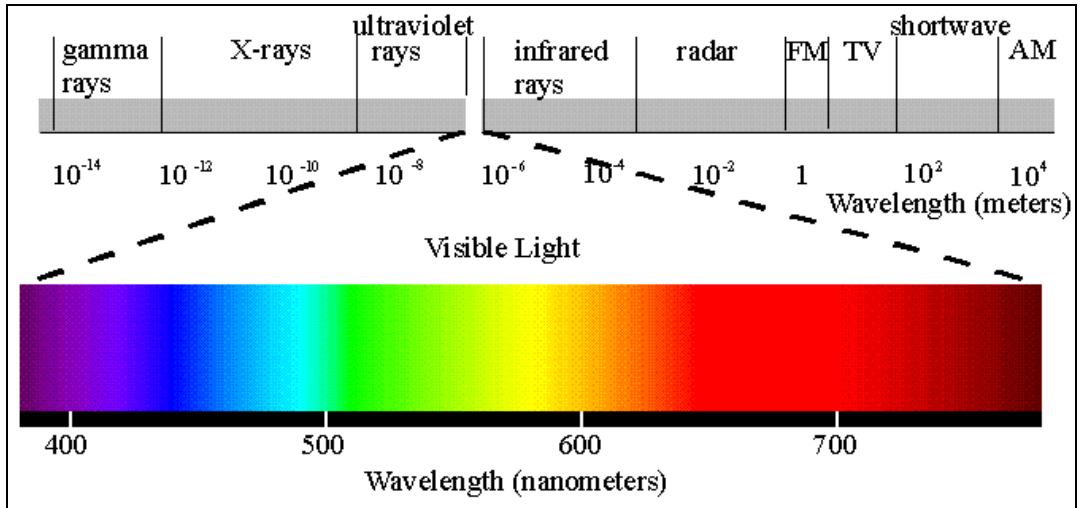
Düzlem (100) hem y hem de z eksenine yani yz düzlemine paraleldir. Negatif kesişme $(1\bar{1}1)$, $(2\bar{1}0)$ da ki gibi ilgili indisin üzerine bir çizgi koyarak gösterilmiştir.

Kristalde $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ formatında bir vektörün yönü köşeli parantez kullanılarak $[uvw]$ şeklinde temsil edilir [8].

2.2.2. X Işınları

X ışınları, Alman Fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 8 Kasım 1895' te keşfedilmiştir. O tarihte Röntgen; bir Crooks tüpünü indüksiyon bobinine bağlayarak, tüpten yüksek gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, tüpten oldukça uzakta durmakta olan cam bir kavanoz içindeki baryumla platin siyanür kristallerinde bir takım pırıltıların oluştuğunu gözlemlemiştir; bu tür pırıltılara neden olan ışınlar, o

ana kadar bilinmemesinden dolayı “X-ışınları” adını vermiştir. Tüpten yüksek gerilimli akım geçirildiğinde karşısındaki ekranda parıldamalar oluşturan ışınların, değişik cisimleri farklı derecelerde geçebildiği ve bu ışınların kurşun plakalar tarafından tutulduğunu gözleyen Röntgen, eliyle tuttuğu kurşun levhaların ekrandaki gölgesini incelerken parmak kemiklerinin gölgelerini de fark etmiştir. Bu olay üzerine, içinde fotoğraf plağı bulunan bir kasetin üzerine karısının elini yerleştirerek parmak kemiklerinin ve yüzüğünün görüntüsünü elde etmiştir. X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0,1 - 100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalar. Dalga boyları küçük, giricilik dereceleri fazla olan X-ışınına “sert X-ışını”, dalga boyları büyük, giricilik dereceleri az olan X-ışınına “yumuşak X-ışını” denir. Kristalografide 0,5 - 2,5 Å (yumuşak), radyolojide 0,5 - 1 Å (sert) dalga boylarındaki X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının frekansı görünür bölge fotonunun frekansından ortalama 1000 defa daha büyüktür ve X-ışını fotonu, görünen bölge fotonundan daha yüksek enerjiye sahiptir. O halde bu ışınları belirleyen iki özellik kısa dalga boyu ve yüksek enerjiye sahip olmalarıdır [8].



Şekil 2.4. X- ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri [9].

1912’ye kadar X-ışınlarının gerçek tabiatı belirlenememişti. 1912’de X-ışınlarının dalga boylarını ölçmek için bir metot geliştirilmiştir. Bu amaç için bir kırınım deneyinin ideal olacağı düşünülmüştür; ancak kırınım ağı için X-ışınlarının gerektirdiği darlıkta bir kırınım ağı yapmak o tarihte mümkün olmamıştır. Bu

zorluğu aşmak için Max Von Laue, X-ışınları için öngörülen dalga boylarının kristallerdeki iki komşu atom arasındaki uzaklıkla kıyaslanabileceğini önermiştir. Ertesi yıl yapılan deneylerde, X-ışınlarının 0,0013 ile 0,048 nm arasında dalga boylarına sahip olduğu bulunmuştur. Bunlar görünür ışığın dalga boylarının 10^{-4} ü kadar olduğundan, X-ışını görünür ışıktan 10^4 kat kadar daha büyük enerjiye sahiptir. Dalga boyları 0,01 ile 10 nm civarında olan elektromanyetik ışınlar, X-ışını kategorisine girerler. Bu kategorinin sınırları keskin değildir. Kısa dalga boyu ucu gama ışınlarıyla, uzun dalga boyu ucu ise mor ötesi ışıkla karışır.

X-ışınlarının kristallerden kırınımının keşfedilmesiyle birlikte X-ışınlarının hem dalga tabiatında olduğu bulunmuş hem de maddenin içyapısını incelemek için yeni bir metot elde edilmiştir. Kırınım yönteminin üstünlüğü; büyüklüğü 10^{-8} cm mertebesinde olan içyapının detaylarını dolaylı olarak ortaya çıkarabilmesidir. Kırınım yöntemi başta fizik, kimya, tıp gibi temel bilimlerin yanı sıra metalurjide ve pek çok mühendislik alanlarında kullanılmaktadır [8].

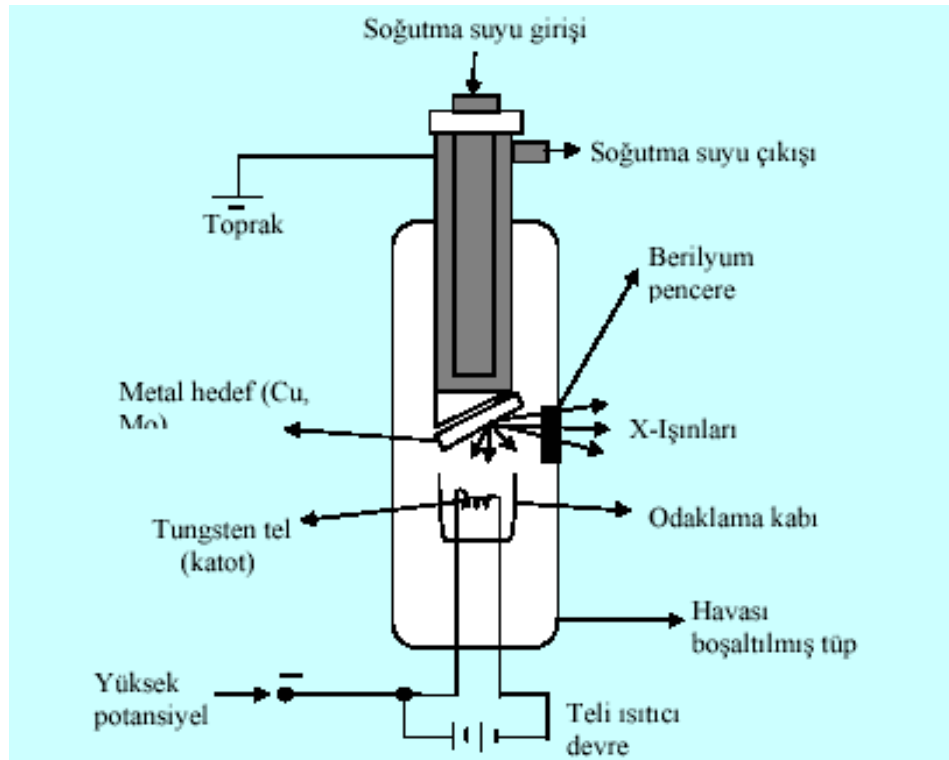
2.2.2.1. X- Işını Kırınım (XRD) Yöntemleri

Kristaldeki atomların geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bu nedenle X-ışını kırınımı (XRD) kristalin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışını kırınımı, daha fazla X-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanılmasıyla büyük ölçüde geliştirilmiştir. XRD yöntemi, bir kristalin birim hücre tipini, birim hücre parametrelerini ve düzlemler arası mesafeyi belirleyen bir yöntemdir. X-ışını içinden geçtiği madde elektronları ile etkileşerek saçılmaya uğrar. XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit X-ışını üretebilmek için X-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit X-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anota (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler. Yüksek enerjili elektron demeti, çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu

elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik X-ışını fotonu olarak yayımlanır. Yayılan bu enerji,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.2)$$

bağıntısıyla ifade edilir. Burada; h : Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J. s), ν : foton frekansı c : ışık hızı (3×10^8 m/s), λ ise X-ışını dalga boyudur.



Şekil 2.5. Bir X-ışını tüpü.

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen X-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir. X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal üzerine gönderilen X-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansıması olayıdır. Kırınım olayında, gelen X-ışınları kristal yüzeyin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorfl) bir kristal düzlemine gelen X-ışını demeti, kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının, aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan söz konusu ışınlar arasında faz farkı

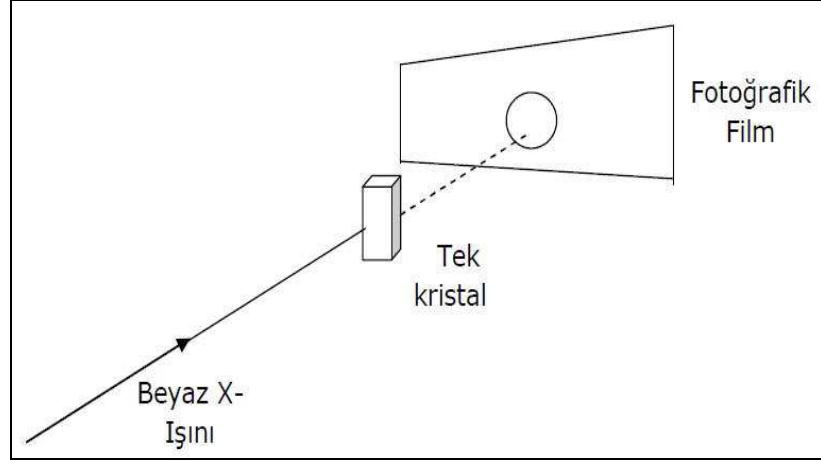
oluşur ve bu ışınlar birbirlerini sönmeler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenmez [8].

Basit kimyasal analiz ancak malzeme içerisinde var olan elementlerin hangileri olduğu hakkında bilgi verebilir. Hâlbuki, X-ışını kırınım ile malzemenin içinde bulunan kimyasal bileşenlerin cinsi ve bu bileşenlerin malzeme içinde hangi fazda buldukları belirlenerek nitel analiz yapılabilir. Aynı zamanda nicel analiz de mümkündür. Çünkü malzeme içinde var olan bileşenlerin sahip olduğu piklerin şiddeti, bu bileşenin malzeme içindeki oranına bağlıdır. Bu şekilde bilinmeyen bir malzeme, kırınım spektrumu JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kartları kullanılarak tayin edilebilir. XRD ile bilinmeyen malzeme zarar görmez ve küçük bir parçası bu analiz için yeterlidir. Bir cismin toz deseni o cismin karakteristik bir özelliğidir.

Spektrum üzerindeki piklerin şiddetlerine, yarı pik genişliklerine ve zemin (background) şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir. İyi bir kristalleşme seviyesine sahip malzemenin XRD spektrumu, şiddeti minimum olan bir zemin üzerinde bulunan yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan piklere sahiptir. Eğer zemin şiddeti yüksek, yarı pik genişlikleri geniş ve pik şiddetleri düşük ise kristalleşme seviyesinin kötü olduğu söylenilebilir. Spektrum üzerinde zemin şiddetinin yüksek olması düşük şiddete sahip pikleri görüntülenemeyecek hale getirir [8].

Laue Yöntemi

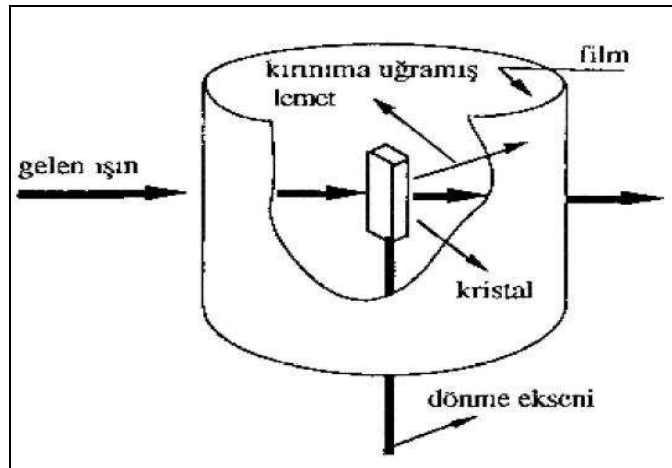
Laue yönteminde beyaz X-ışını tek kristal üzerine dik olarak düşürülür. Kristal düzlemlerinin her bir seti için bazı dalga boylarında Bragg yasası sağlanır ve kırınımına uğrayan demet fotoğrafik film üzerinde noktalar deseni oluşturur. Laue Yöntemi, bu nokta deseninin simetrisini gösterir. Kristalin simetrisinin belirlenmesi Laue yönteminin başlıca kullanış amaçlarından biridir [8].



Şekil 2.6. Laue yöntemi için deneysel düzenek.

Döner Kristal Kırınım Yöntemi

Tek kristal, tek renkli X-ışını veya ışın demetinin yolu üzerine, sabit bir eksen etrafında kolayca dönebilecek şekilde yerleştirilir. Dönme eksenini ile aynı eksenli silindirin iç yüzeyine fotoğraf filmi yerleştirilir. Gelen ışın bir süzgeçten geçirilerek veya bir kristalden yansıtılarak tek renkli (tek dalga boylu) hale getirilir. Yine, kristalin belirli düzlemlerinden birinin, dönme eksenine paralel hale getirilmesine dikkat edilir.



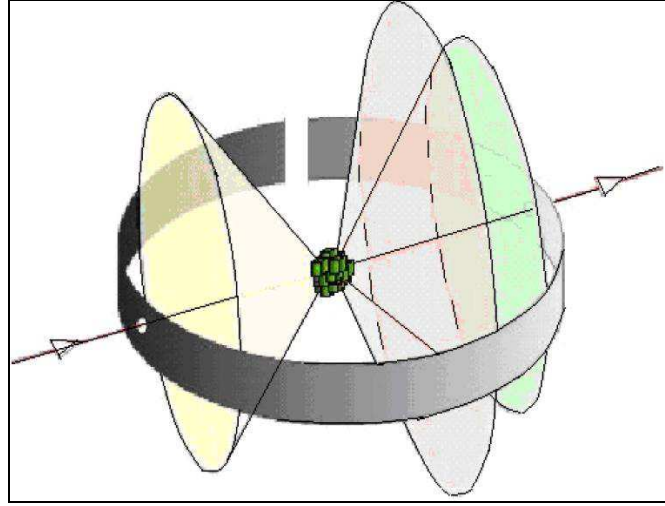
Şekil 2.7. Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek.

Kristal, eksenini etrafında döndürüldükçe, değişik düzlemler Bragg yansıması için uygun konumlara gelirler. Gelen demetteki ışınların dalga boyu sabit olduğundan,

ışının düştüğü paralel düzlem takımı için gelme açısı θ ve düzlemler arası d uzaklığı Bragg yasasını sağladığı zaman kırınım meydana gelir [8].

Toz Kırınım Yöntemi

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



Şekil 2.8. Toz kırınım yöntemi.

Çok sayıda küçük kristal taneleri rastgele yöneldiğinden, her zaman Bragg yasasını sağlayacak şekilde yönelmiş yeterli sayıda kristal tanesi bulunur. Bundan dolayı kırınıma uğramış ışın saçılır. λ ve θ ' nın her ikisi birden ölçülebildiğinden, düzlemler arası d uzaklığı hesaplanır. Tüpün içindeki örnek, tüple beraber döndürülürse, her yeni durum için, başka kristal taneleri kırınıma uğrar. Böylece, aynı dalga boylu ışın için, farklı her düzlem uzaklığına karşı gelen bir kırınım oluşur. Kristal yapının türü önceden bilinirse, örgü sabiti büyük bir duyarlılıkla tayin edilebilir [8].

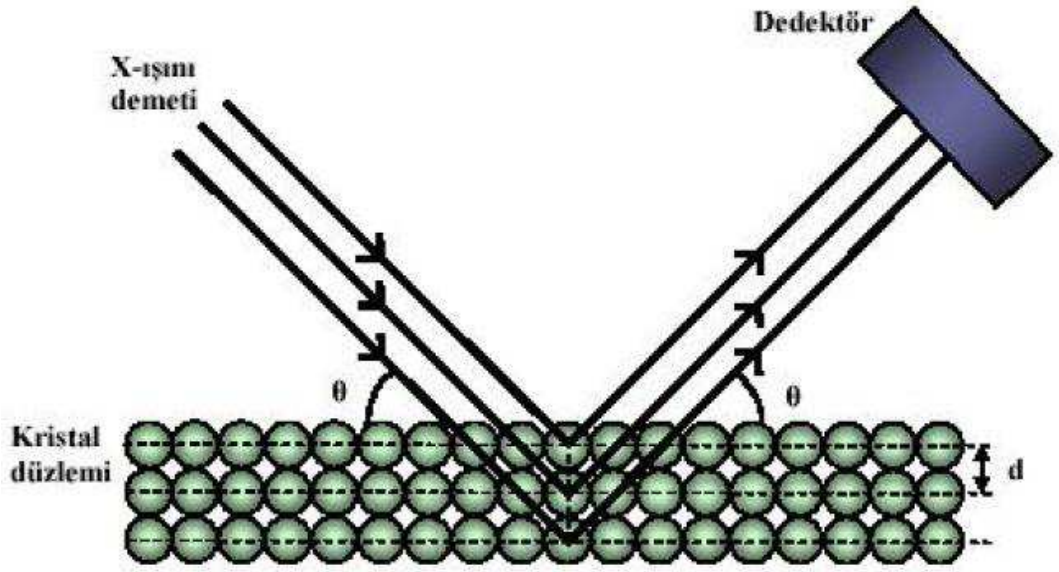
2.2.2.2. Bragg Kırınım Yasası

Kristal içerisinde X-ışınları kırınımına uğrar ve bu kırınım yalnızca belirli gelme açılarında oluşur. Bragg Yasası, X-ışınlarının neden sadece belirli gelme açılarında kırınımına uğradığını açıklamak için İngiliz fizikçiler W. H. Bragg ve oğlu W. L. Bragg tarafından 1913 yılında bulunmuştur. Bragg' lar, NaCl, ZnS ve elmasın yapılarını belirledikleri çalışma ile 1915 yılında Nobel ödülünü kazanmışlardır.

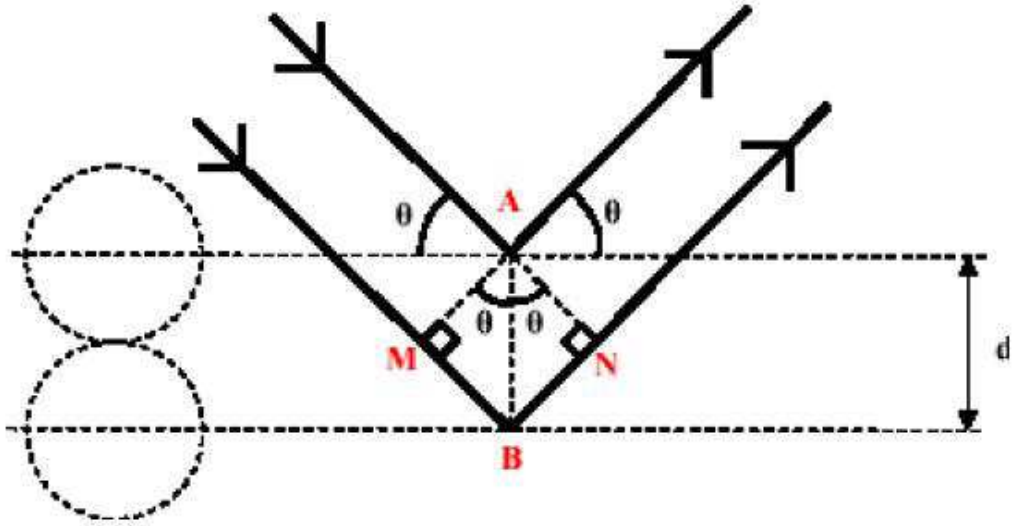
X- ışını demetinin kristal düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda, yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınımına uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda kırınım deseni oluşur [8].

Kırınım deseni elde edebilmek için X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen X- ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir X-ışını demetinin birbirine paralel kristal düzlemlerine θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, X-ışınları kristal düzleminde aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir [8].

Kırınımın meydana gelişi Şekil 2.9.a)'da verilmiştir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için Şekil 2.9.b)'de ki MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ ' nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar Şekil 2.9.b)'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 2.9. X-ışını kırınımı a) Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi, b) Kırınım olayında X-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi [8].

Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN \quad (2.3)$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin \theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d} \quad (2.4)$$

$$MB = BN = d \sin \theta \quad (2.5)$$

şeklinde yazılır.

Burada X- ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d \sin \theta \quad (2.6)$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının dalgaboyu λ veya λ' nın tam katlarına eşit olması gerekir. Buna göre;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.7)$$

bağıntısı ile Bragg Kırınım şartı elde edilmiş olur [8].

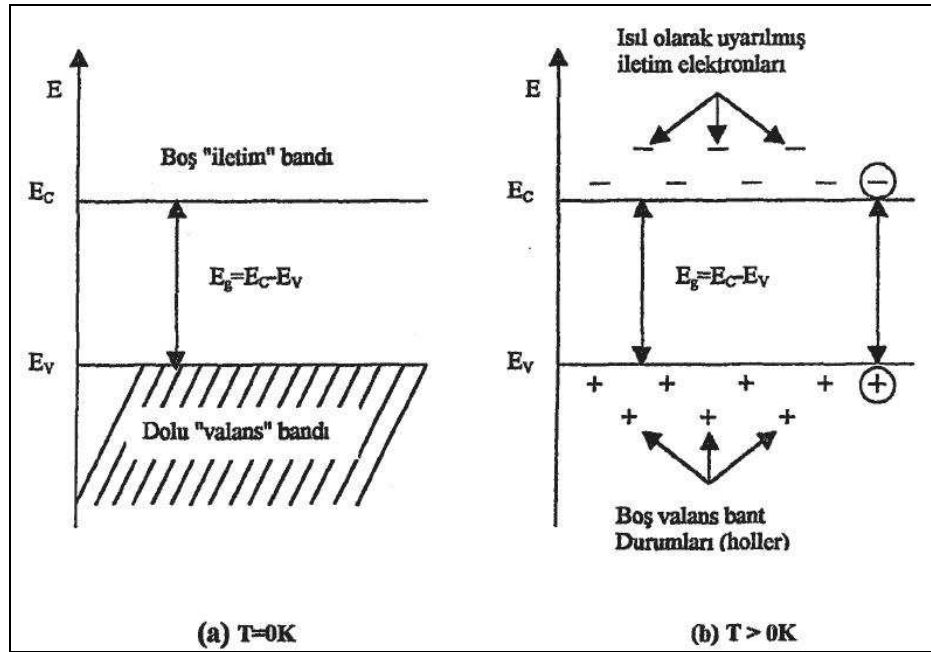
2.3. YARIİLETKENLERDE BANT YAPISI

Yarıiletken maddeler, elektrik iletkenliği bakımından, iletken ile yalıtkan arasında kalan maddelerdir. T = 0 K'de yalıtkan olan bu maddeler ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar değerlik elektronlarını serbest hale geçirerek iletken duruma gelirler. Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler. Bu özellikleri, elektronik alanında yoğun olarak kullanılmalarını sağlamıştır [10].

| | | | |
|------------|-----------|-----------|--|
| III | IV | V | Element yarıiletkenler Si, Ge İkili bileşikler GaAs, InP, GaSb, GaN, InAs, AlAs, AlP Üçlü bileşikler AlGaAs, InGaAs, InGaP, AlGaP, InAlAs, GaAsSb Dörtlü bileşikler InGaAsP, AlGaAsP, InAlGaAs, AlInGaP |
| B | C | N | |
| Al | Si | P | |
| Ga | Ge | As | |
| In | Sn | Sb | |

Şekil 2.10. Yarıiletkenler ve bazı bileşikleri [9].

Yarıiletken maddeleri diğer maddelerden ayıran en önemli özellik ise, serbest taşıyıcılarının (elektron ve boşluklar) rahatlıkla hareket edebilecekleri farklı yasak enerji bant aralıklarına (E_g) sahip olmalarıdır.

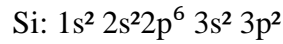


Şekil 2.11. Has bir yarıiletkenin a) $T=0K$ 'de b) $T>0K$ 'de şematik enerji bant diyagramı.

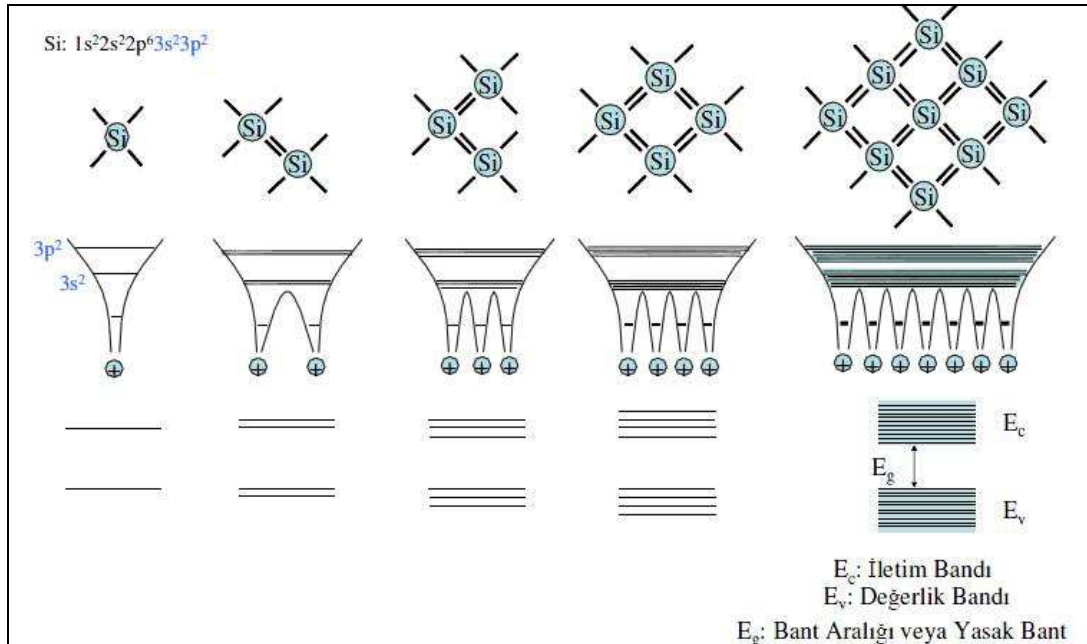
Çift değerlik elektronu taşıyan maddeler için, taban durumu tamamen elektronlarla doludur ve iletimi sağlamak için elektronların E_g büyüklüğündeki enerjiyi aşarak,

ikinci banda geçmesi sağlar. E_g enerjisi yeteri kadar küçükse, bazı elektronlar ısı olarak uyarılarak, iletim bandına geçebilirler. Bu durum, yarıiletken malzemelerin özelliklerinden biridir. E_g enerjisinin büyük olması ve enerji bant yapısının okdet kuralına uyması sonucu ise yalıtkan özellik gösterirler. Dolayısıyla E_g enerjisinin büyüklüğü yarıiletkenlik ve yalıtkanlık davranışının bir ölçüsüdür.

Yarıiletkenler son yörüngesi yarı dolu olan Si, C, Ge ve Sn gibi elementlerdir. Örneğin silisyumun elektron konfigürasyonunu ele alırsak;



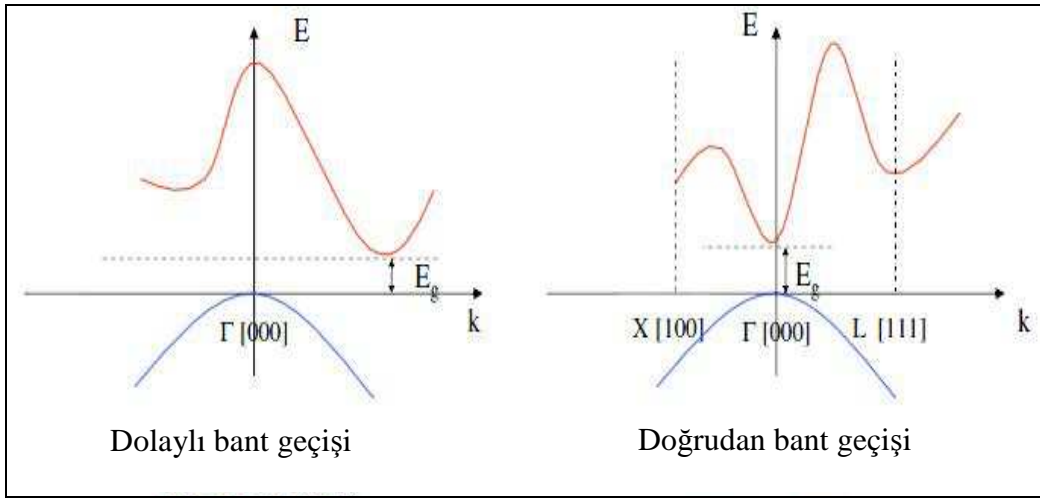
şeklinde. Tek bir atom ele alındığında, atom çekirdeği ve çekirdek etrafındaki elektronların uyarılabileceği izinli kuantum seviyeleri vardır. Bu izinli seviyeler iki atomun yan yana dizilmesi ile ikiye ayrılır. Bir katı oluşturmak için yan yana gelen N tane atomun izinli kuantum seviyeleri N tane seviyeye ayrılır. Bu seviyeler birbirlerine çok yakın olduklarından ayırt edilemezler ve sürekli bantlar oluştururlar. Bu bantlar arasında oluşan boşluk yasak enerji bant aralığı adını alır [10].



Şekil 2.12. Yarıiletkenlerde bant oluşumu [10].

E_c ile sembolize edilen bant iletkenlik (conductivity) bandı olup, en düşük işgal edilmemiş enerji bandıdır. E_v ile gösterilen ve elektronlarla dolu en yüksek işgal edilmiş enerji bandı ise değerlik (valans) bandıdır. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında yaklaşık 1 - 4 eV' luk yasak enerji aralığı vardır. $T = 0$ K'de yalıtkan olan bu malzemelere, ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkilerin uygulanması ile elektronlar değerlik bandından iletim bandına uyarılarak iletkenlik özelliği kazandırılır.

Yarıiletkenlerdeki taşıyıcıların enerji - dalga vektörü grafiği (E-k), enerji bantlarının şekline göre, yarıiletkenlerin iki şekilde karakterize edilebileceğini gösterir. Değerlik bandının maksimumu, iletim bandının minimumunun tam üstünde bulunuyorsa ($k=0$) bu yarıiletkenlere doğrudan bant aralığına sahip yarıiletkenler denir. Değerlik bandının maksimumu iletim bandının minimumunun üzerine denk gelmiyorsa ($k, Z, 0$) bu yarıiletkenlere ise dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenler denir. Doğrudan ve dolaylı bant geçişleri Şekil 2.13'te gösterilmektedir [10].



Şekil 2.13. Yarıiletkenlerde dolaylı ve doğrudan bant geçişleri [9].

2.3.1. Doğrudan (Direct) Bant Geçişi

Doğrudan bant geçişinde değerlik bandında bulunan bir elektron, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden daha büyük olan bir fotonu ($h\nu_g$) soğurarak iletkenlik bandına geçer. Bu geçiş sonrasında değerlik bandında bir boşluk meydana

gelir. Geçiş sırasında elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve $k = 0$ 'da momentum korunur. Bu durumda, bu geçiş için momentum korunumu ve enerji korunumu aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$\hbar k_e + \hbar k_h = 0 \quad (2.8)$$

$$\frac{hc}{\lambda} = E_e + E_\lambda \quad (2.9)$$

Burada k_e ve k_h sırasıyla elektrona ve boşluğa eşlik eden dalga vektörleridir. Eşitliklerde h Planck sabiti olup, $\hbar = h / 2\pi$ 'dir. E_e ve E_λ sırasıyla elektron ve boşluğun, değerlik bantlarında herhangi bir konumdaki enerjilerini verir. Doğrudan bant geçişlerinde enerji korunmaktadır. ZnS, GaAs, CdS, CdSe ve InSb gibi yarıiletken malzemeler doğrudan bant yapısına sahiptirler [1].

2.3.2. Dolaylı (Indirect) Bant Geçişi

Değerlik bandından iletim bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fotonun soğurulması ve ardından da bir fononun salınması gerekir. Foton, elektronun iletim bandına geçebilmesi için yarıiletkenin yasak enerji aralığı değeri kadar ya da bu değerden daha büyük olan gerekli enerjiyi sağlarken, fonon bu geçişte momentum korunumu için gerekli momentumu sağlar. Bu durumda momentum korunumu,

$$\hbar k = \hbar k_c \pm \hbar k_{fn} \quad (2.10)$$

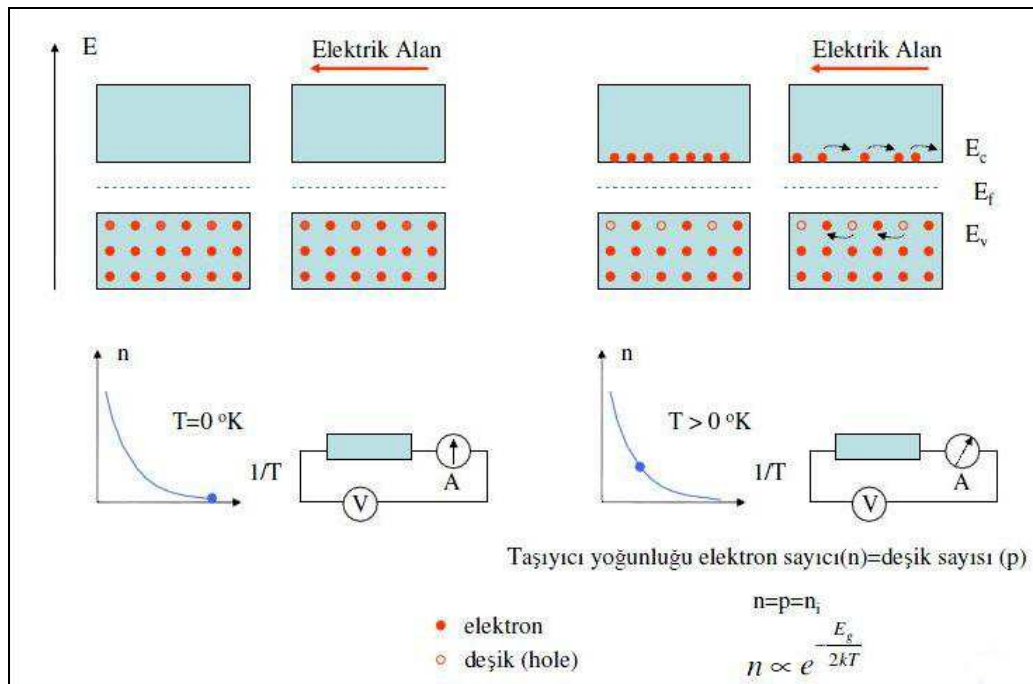
bağıntısı ile ifade edilir. Bu eşitlikte k fotona ve k_{fn} fonona eşlik eden dalga vektörleri olup, k_c momentum uzayında değerlik bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. Denklemden bulunan (+) işaret fononun oluşumu, (-) işaret ise fonon soğurulmasını ifade etmektedir. Dolaylı geçişte, ω frekansına sahip bir foton için enerji korunumu,

$$h\nu = E_g \pm h\nu_{fn} \quad (2.11)$$

eşitliği ile verilir. Burada $h\nu_{fn}$ fononunun enerjisi, E_g ise yarıiletken malzemeye ait yasak enerji aralığıdır. Denklem 2.10'da olduğu gibi (+) işaret fonon oluşumunu ve (-) işaret ise fonon soğurulmasını göstermektedir. Şekil 2.13'te dolaylı bant geçişi gösterilmiştir. Şekil 2.13'ten açıkça görüleceği üzere, elektron dalga vektörü, değerlik bandından iletim bandının alt tarafına geçişi esnasında önemli derecede değişime uğrar. Bu geçiş, tek bir fotonun soğurulması ile mümkün değildir ve momentumun korunması için mutlaka bir fonon içermelidir. Bu ise herhangi bir fonon olmadan işlemin gerçekleşebileceği malzemedeki doğrudan bant durumu ile çelişir [1].

2.4. TAŞIYICI KONSANTRASYONU VE HAS YARIİLETKENLER

Yarıiletkenlerde elektron ve boşluklara genellikle serbest taşıyıcı veya kısaca taşıyıcı denir. Taşıyıcıların sayısı bir yarıiletkende elektriksel iletkenliği belirlediği için önemli bir özelliktir. Taşıyıcıların sayısını belirlemek için basit istatistik sonuçlardan yararlanır.



Has yarıiletkenlerde enerji aralığı, E_g küçük olduğundan elektriksel alan veya ısı enerji etkisinde aktive olan elektronlar yasak enerji bant aralığını atlayarak boş iletim bandına geçerler ve iletimi sağlarlar.

Bileşik türü, has yarıiletkenlerde üç valans elektronlu III-A grubu elementleri B, Al, Ge ve In ile beş valans elektronlu V-A grubu elementleri P, As ve Sb arasında oluşur. Bu stokiometrik bileşiklerde her atomun birer çift elektron içinde dört kovalent bağı vardır ve kompleks kübik birim hücreye sahiptirler. Yapı iletkenlik yönünden has yarıiletkenlere benzerler [9].

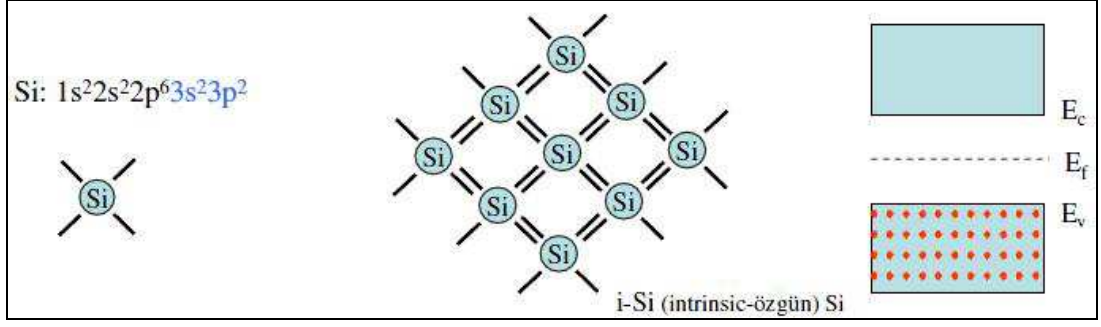
2.5. KATKILI YARIİLETKENLER

Yarıiletkendeki holler ve elektronlar sadece termal uyarılma ile oluşturuluyorsa böyle yarıiletkenlere has yarıiletkenler denir. Has yarıiletkenlerde hem elektronların hem de hollerin sayısı birbirine eşittir. Fakat birçok uygulamada sadece bir tek taşıyıcı tipinin etkin olacağı numunelere ihtiyaç vardır. Bir yarıiletken uygun katkı elementleri ile katkılıandığında çoğunluk taşıyıcıları ya boşluklar ya da elektronlar olan bir numune elde edilebilir.

Has yarıiletkenliğe sahip malzemelerin kafes yapısına uygun bir yer alan katkı elemanı ilave edilecek olursa iletkenlik karakteristikleri değişir. Bu katkı elemanları yarıiletken malzemelerin iletkenliklerini normal durumlarından 10^5 kat daha artırır. Genellikle seyreltilmiş yer alan katı eriyiği şeklinde olan bu katkı elemanlarının miktarı atomsal yüzde olarak % 0,1 - 0,01 civarındadır. Katkılı yarıiletkenler n-türü ve p-türü olmak üzere iki gruba ayrılırlar. n-türü katkılı yarıiletkenlerde katkı elemanı yük taşıyıcı olarak elektron, p-türü katkılı yarıiletkenlerde ise taşıyıcılar boşluktur [9].

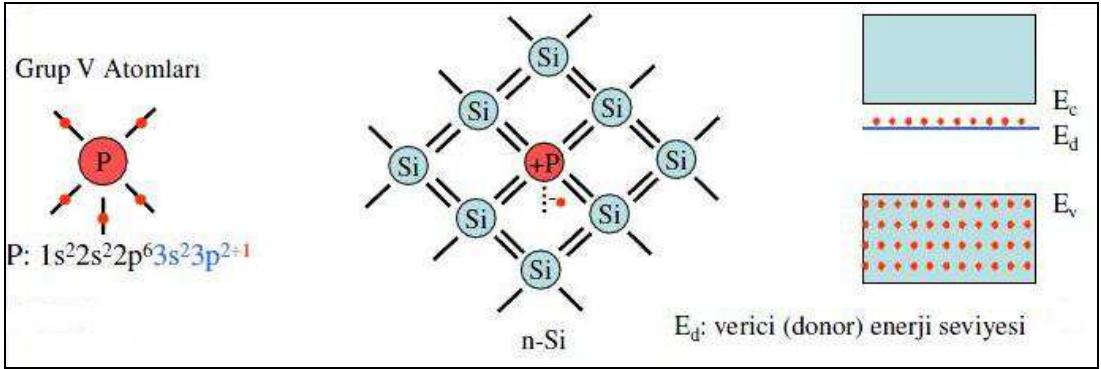
2.5.1. n-tipi Katkılı Yarıiletkenler

Si içerisine valansı beş olan bir katkı elementi depo edilirse dört kovalent bağ tamamlandıktan sonra geriye bir valans elektronu kalır. Böylece, bir katkı maddesi örgüyü en az bozacak şekilde yerleşmiş olur [9].



Şekil 2.15. Katkısız Si kristali [9].

V-A grubu elementlerinin, örneğin fosfor (P), kristali oluşturan 4 değerlik elektronuna sahip Si atomları ile kovalent bağ yaparak fazlalık bir elektronunu iletme verir. Elektron verdiği için bu türden atomlara verici (donör) atomlar denir. Her verici atom kristale bir fazlalık elektron kattığı için kristalde (-) yüklü taşıyıcı yoğunluğu artmış olur. Bu tür yarıiletkenlere n-tipi katkılı yarıiletkenler denir ve bu yarıiletkenlerde iletim elektronlarla sağlanır [9].



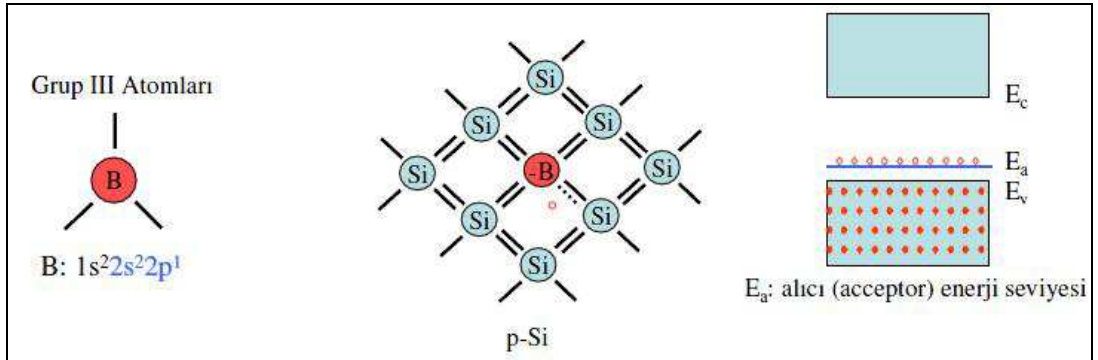
Şekil 2.16. Fosfor (P) katkılı Si kristali [9].

Katkılama atomu olarak kullanılan V-A grubu elementlerinin valans yörüngelerinde beş tane değerlik elektronları vardır. Si kristaline V-A grubu elementlerinden P katkılı olduğunu düşünelim. Silisyumun son yörüngesinde dört değerlik elektronu ve katkı elementi olan P' nin beş değerlik elektronu vardır. Kristal içerisinde fosfor atomunun dört elektronu silisyum atomunun dört elektronu ile kovalent bağ yapar. P atomunun beşinci elektronu kendisine zayıf elektriksel kuvvetle bağlıdır. Bu durumda küçük enerjilerle P atomu iyonlaşabilmektedir. Bu elektron kristal içerisinde fosfor atomundan bağımsız hareket edebilmektedir. Fosfor atomu silisyum

kristaline bir elektron vermiştir, başka bir deyişle fosfor atomu donör atomudur. Donör atomu ile katkılanan silisyum kristali n-tipi yarıiletken özellik gösterir donör atomlarının yarıiletken içerisinde buldukları enerji seviyesi (E_d) iletim bandının alt sınırına yakındır. Bu durum küçük enerjilerde donör atomlarının iyonlaşmasıyla elektronların iletim bandına geçeceğini gösterir [9].

2.5.2. p-tipi Katkılı Yarıiletkenler

III-A grubu elementlerinden, örneğin Bor (B), Si atomları ile kovalent bağ oluşturmak için Si kristalinden bir elektron alır. Elektron aldığı için bu türden atomlara alıcı (acceptor) atomlar denir. Her alıcı atom, Si kristalinden bir elektron aldığı için kristalde (+) yüklü boşlukların yoğunluğu artmış olur. Bu tür yarıiletkenlere p-tipi katkı yarıiletken denir ve bu yarıiletkenlerde iletim boşluklar tarafından sağlanır [9].



Şekil 2.17. Bor (B) katkı Si kristali [9].

Silisyum kristalini p-tipi yapmak için belirli oranda Bor atomu ile katkılandığını düşünelim. Bor atomu silisyum atomu ile kovalent bağ yapar, ancak bu bağlanma için bir elektron alması gerekir. Burada bor atomu acceptördür, başka bir deyişle ortamdan elektron almıştır. Elektron alması, elektronun yerinde bir boşluğun oluştuğunu gösterir. Acceptör (alıcı) iyonlarının enerji seviyeleri (E_a) değerlik bant sınırlarına yakındır [9].

2.6. IŞIĞIN SOĞURULMASI (ABSORPSİYON)

Yarıiletkenlerin bant aralığını belirlemek için en basit yöntem absorpsiyon spektrumunu ölçmektir. Absorpsiyon, yarıiletkene gelen elektromanyetik dalga ile maddedeki elektrik yüklerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olayıdır. Absorpsiyon sürecinde, bilinen enerjiye sahip bir atom bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Böylece, absorpsiyon spektrumunda enerji seviyeleri arasında tüm mümkün olan geçişler, yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verebilir. Yarıiletkenin örgüsündeki kristal kusurları dikkate almazsak, ışığın absorplanmasının en belirgin nedenleri, kristalde titreşim olması, izinli bantlardaki elektron ve boşlukların uyarılması, eksiton oluşturulması, yasak enerji aralığı içindeki yerleşik seviyelerin uyarılması, valans bandından iletim bandına yasak enerji aralığını geçecek şekilde elektronların uyarılmasıdır [11].

Bir yarıiletken materyalde ise yarıiletkenlerin bant yapılarından dolayı absorpsiyon olayı farklı şekillerde gerçekleşebilmektedir. Yarıiletkenlerde ışığın absorplanması, temel absorpsiyon olayı, eksitonların absorpsiyonu, serbest taşıyıcıların absorpsiyonu, katkı atomlarının (impurity) absorpsiyonu, sıcak elektron (hot electron) yardımıyla absorpsiyon, acceptör-donör arası geçişler, bant içi geçişler, örgü absorpsiyonu şeklinde meydana gelmektedir.

Bir yarıiletken materyalde bu absorpsiyon olaylarından bazıları aynı anda birlikte gerçekleşebilir [11].

2.6.1. Doğrudan Soğurma

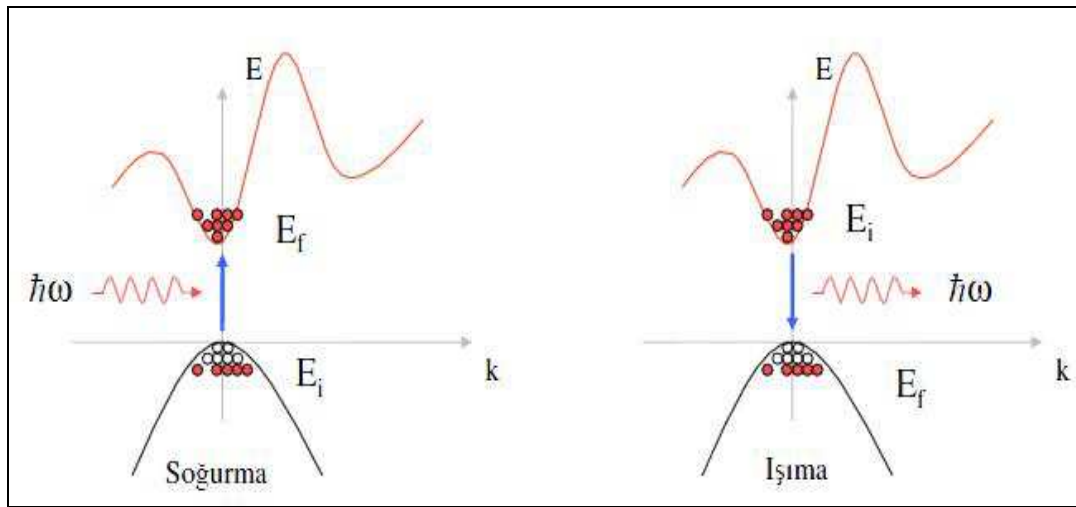
Malzemelerin soğurmalarının belirlenebilmesi için bilinmesi gereken parametrelerden biri soğurma katsayısıdır. Kalınlığı Δx olan saydam bir ortam üzerine enerjisi, birinci uyarılmış ($\hbar\omega > E_g$) bir ışık demeti gönderildiğinde, malzeme ışık demetinden enerji alarak uyarılmış duruma (yarıiletkenler için iletim bandına) geçer. Buna doğrudan soğurma denir. Şiddeti I_0 olan frekanslı ışık demeti gönderilirse (Şekil 2.18) bu ortamda bir soğurma meydana geleceğinden (sadece

soğrulma göz önüne alındığından ışığın yüzeyden yansımaları ve saçılması göz önüne alınmayacaktır) çıkan ışığın şiddetinde (I_T) bir azalma olur, yani $I_T < I_0$ olur [12]. Burada, malzemeye gönderilen ışığın şiddeti I_0 ' ın malzemede doğrusal olmayan optik tepkiler gerçekleştiremeyecek kadar düşük olduğu varsayılmıştır.

Geçen ışığın şiddetinin (I), gelen ışığın şiddetine bağlılığı (I_0) Beer-Lambert yasası ile verilir:

$$I_T = I_0 e^{-\alpha \Delta x} \quad (2.12)$$

Burada, Δx ışığın geçtiği ortamın kalınlığı, α ise soğurma katsayısıdır. Soğurma katsayısı (α), düşük şiddetteki bölgelerinde şiddetten bağımsız olup, sadece dalga boyuna bağlı olan sabit bir parametredir.



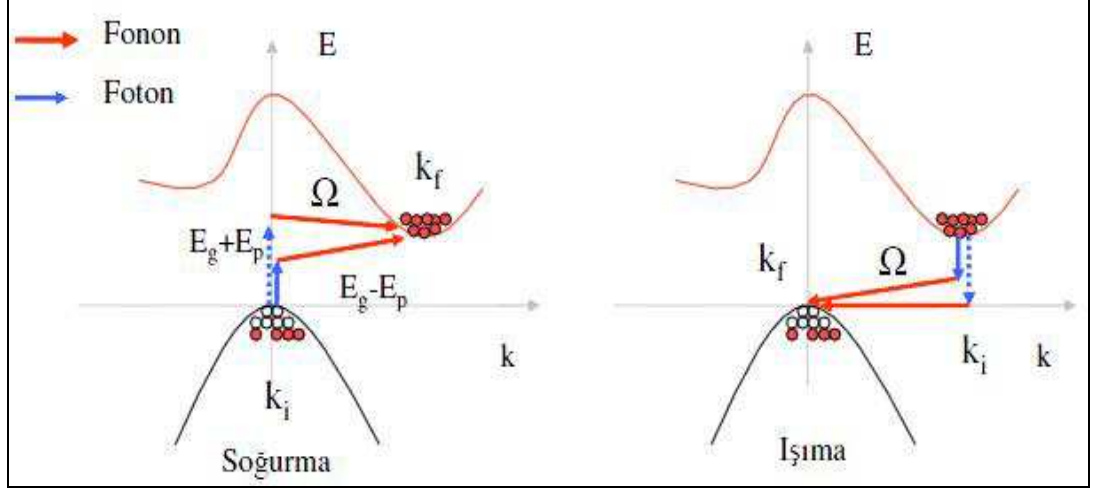
Şekil 2.18. Doğrudan bant aralığına sahip yarıiletkende soğurma [9].

2.6.2. Dolaylı Soğurma

İletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu farklı k dalga vektörü değerinde ise böyle malzemeler dolaylı (indirekt) geçişli malzemelerdir. Bu malzemelerde soğurma katsayısı,

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g \pm \hbar\Omega)^2 \quad (2.13)$$

şeklinde verilir. Optik geçişlerde enerji ve momentum aynı anda korunmalıdır. Dolaylı bant aralığından dolayı iletim ve değerlik bandına geçiş yapan elektronlar geçiş sonrası farklı k değerine sahip olduklarından momentumun korunması için üçüncü parçacığa (fonon) ihtiyaç duyulur. Bu sebepten optik geçişler verimli değildir ve bu malzemeler ışık üretiminde kullanılmazlar.



Şekil 2.19. Dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenlerde soğurma [9].

2.7. SOĞURMA KATSAYISI α ' NİN HESAPLANMASI

Gelen ışının şiddeti ve numunenin içindeki soğurulma nedeni ile numuneden geçen ışının şiddeti aynı değildir. Gelen ışığın şiddeti I_0 ve ortamdaki geçen ışığın şiddeti I_T olmak üzere iki değere sahip olur. Örneğin numunenin çok ince olduğunu düşünersek ışık Δx kalınlıktaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti $-\Delta I$ kadar azalır ve denklem (2.14) ile ifade edilir.

$$-\Delta I = I_T - I_0 = I_0 \alpha \Delta x \quad (2.14)$$

Soğurma katsayısı α ile gösterilir ve soğurucu ortamın ve ışığın dalga boyunun karakteristiğini ifade eder. Işığın iki ya da daha fazla ince Δx kalınlığındaki tabakalardan geçtiğini düşünelim. Soğurma katsayısı (α), verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışın şiddetinden bağımsız olacaktır. Arka arkaya yerleştirilen Δx kalınlığındaki levhaların ikincisinden geçen ışığın şiddeti biraz daha

azalacaktır. Ancak birinci levhadan gelen ışık şiddeti azalacağından dolayı, ikinci levhada daha az kayıp olacaktır ve bu N tane tabaka olsa da geçerli olacaktır.

$$\Delta I = -I_0 \alpha \Delta x \quad (2.15)$$

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I_0 \Delta x} \quad (2.16)$$

Denklem (2.15)' in düzenlenmesi ile soğurma katsayısı elde edilecektir. Burada α , soğurma katsayısıdır. Numune kalınlığını Δx gibi çok küçük kalınlıklara indirgersek, ışık her Δx kalınlığını geçerken soğurulan ışık şiddeti oranının kesri olan $\frac{dI}{dx}$ oranı ile ifade edilir.

$$dI = -I_0 \alpha dx \quad (2.17)$$

$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha dx \quad (2.18)$$

denklemini elde edilir.

Toplam Δx kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade $x=0$ da I_0 ve $\Delta x=\Delta x$ de I_T olmak üzere integre edilirse,

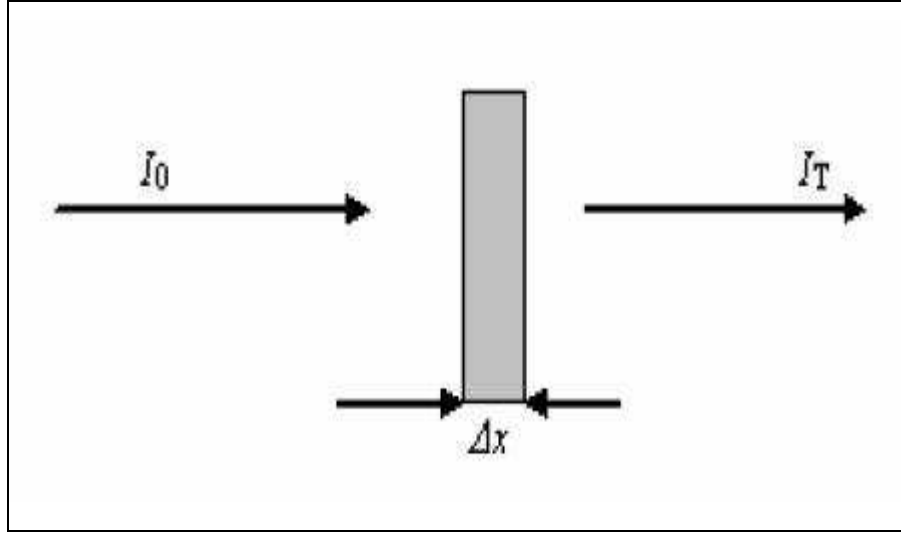
$$\int_0^{\Delta x} \frac{dI}{I_0} = -\alpha \int_0^{\Delta x} dx \quad (2.19)$$

$$\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\alpha \Delta x \quad (2.20)$$

$$I_T = I_0 e^{-\alpha \Delta x} \quad (2.21)$$

Sırasıyla (2.19), (2.20) ve (2.21) denklem basamakları elde edilir. Elde edilen (2.21) denklemi Lambert-Beer tarafından geliştirilmiştir.

Parlatılmış bir cam levhaya düşen ışığın az bir miktarı tek bir yüzeyden yansır. Bu miktar öncelikle camın kırılma sayısına ve cama çarpan ışığın çarpma açısına bağlıdır. Gelen ışığın yüzeye normal olması durumunda, tek bir yüzeyden yansıyan ışığın oranı R (yansıma katsayısı) bağıntısından hesaplanır.



Şekil 2.20. Δx kalınlıklı bir numunede ışık şiddetinin değişimi.

Buradan gördüğümüz gibi soğurma için Beer-Lambert yasası;

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (2.22)$$

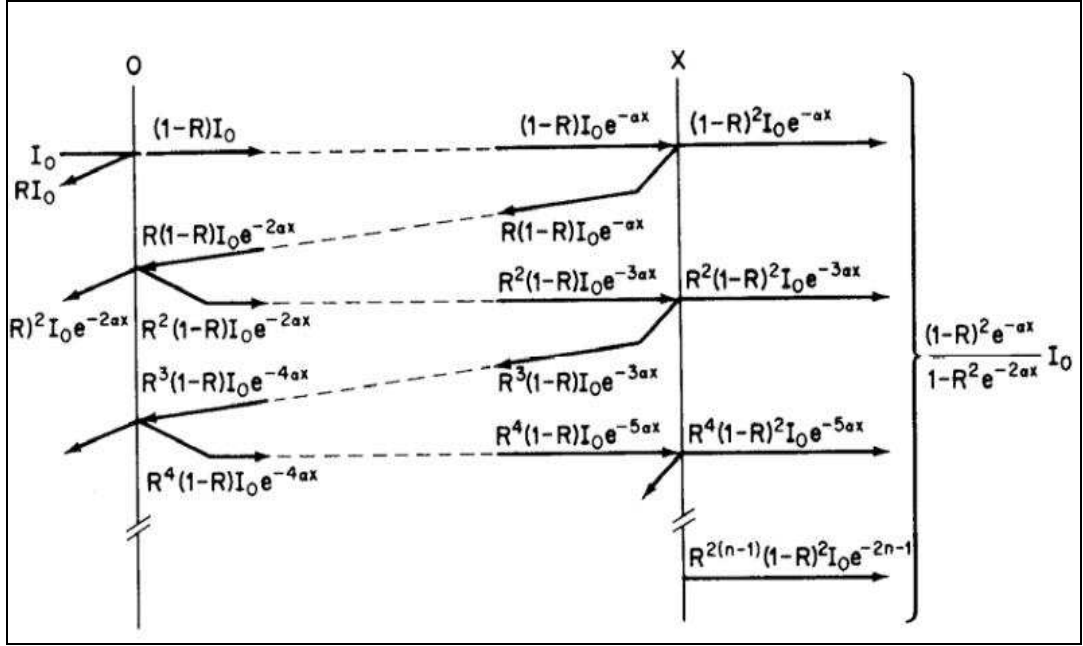
Şeklinde ifade edilir. Sırasıyla n_1 birinci ortamın kırılma indisi n_2 ise ikinci ortamın kırılma indisidir.

$$n_r = n + ik \quad (2.23)$$

Görünür bölgede k, n'den çok küçük olduğundan ihmal edilebilir ve denklem (2.24);

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (2.24)$$

şeklinde yeniden yazılabilir.



Şekil 2.21. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi [13].

Girişim ihmal edildiği zaman Δx kalınlığındaki bir ince filme I_0 şiddetinde tek renkli ışık düşürülürse film içine giren ışık şiddeti I_T ,

$$I_T = (I - R)I_0 \quad (2.25)$$

şeklinde ifade edilebilir. İkinci bölgeye geçen ışık şiddeti ise,

$$I_T = (I - R)I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.26)$$

şeklinde dir. Filme geçen ışık şiddeti,

$$I_T = (I - R)^2 I_0 e^{-\alpha \Delta x} \quad (2.27)$$

olacak şekilde ifade edilmektedir. Bu şekilde iç yansımalar devam ettirilirse yansıyan ışık şiddetinin,

$$I = R^{2n} (I - R)^2 I_0 e^{-(2n+1)\alpha\Delta x} \quad (2.28)$$

ile ifade edildiği görülür. Bu geometrik bir seridir. Böylece toplam geçirgenlik (T) numuneden yansıyan ışık şiddetinin (I) gelen ışık şiddetine (I_0) oranı şeklinde tanımlanır.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.29)$$

Bu iç yansımalar Şekil 2.21’de gösterildiği gibi devam ederse toplam geçirgenlik,

$$T = \frac{(1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha\Delta x}}{(1 - R)^2 I_0 e^{-2\alpha\Delta x}} \quad (2.30)$$

denkleme indirgenir ve T optik geçirgenlik katsayısı hesaplanabilir [14].

2.8. YARIİLETKEN İNCE FİLMLELER

Yüzyıllar önce soy metallerin ince filmleri cam ve seramik üzerine dekorasyon olarak kullanılmış olması, 1940’lı yıllardan sonra yarıiletken teknolojisi üzerine olan ilgiyi günümüze kadar devam ettirmiştir. Kaplamanın önemi ve endüstri için yeni malzemelerin sentezi, ince film işleme teknolojisinde büyük ve önemli bir artışa neden olmuştur. Özellikle son yıllarda teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan yarıiletken ince film teknolojisi bütün dünya çapında temel bir araştırma alanı olarak gelişmiştir.

Farklı üretim teknikleri kullanılarak elde edilen ince filmler bir taban malzeme üzerine ince bir tabaka halinde oluşturulan malzemelerdir. Kalınlığı 1 ile 10 μm arasında değişen filmler için yapı ve işlem teknolojisi çok sayıdaki üretim alanı için önemlidir. Bu üretim alanları; ısıya dayanıklı malzeme kaplama işlemleri, korumalı

giyimler, malzemenin ömür süresinin arttırılması, atmosfer basıncına ve ısıya karşı malzemelerin korunması, güneş panelleri, optik ve elektronik devreler ve bilgisayarlarda hafıza bölümleri gibi alanlardır.

İnce film araştırma ve geliştirme çalışmaları yeni malzemelerin ve teknolojilerin gelişimi için yeni fırsatlar yaratmaktadır. Bu yüzden, çeşitli uygulamalar için ince film performansı ve mikro yapısı ile ilgili temel fiziksel ve kimyasal özellikler önceden bilinen özelliklerini geliştirmek ve bu alandaki ilerlemeyi arttırmak için birçok deney yapılmıştır ve yeni sistemler geliştirilmiştir. Bunlar, çekirdeklenme ve gelişim işlemleri, katı hal reaksiyonları, ince film sentezleri ve faz sınırlarının ısısal ve mekanik durağanlıkları gibi alanların araştırılmasını içermektedir [15].

İnce filmler yapısal özelliklerine bağlı olarak üç ana gruba ayrılırlar. Bunlar; tek tabaka şeklinde aynı kristalden yapılmış taban malzeme üzerine çöktürülen filmler, çok katlı (heteroepitaksiyel) olarak adlandırılan farklı taban malzeme üzerine büyütülen tek kristal filmler ve kuartz gibi amorf tabanların üzerine çöktürülen polikristal filmlerdir. Büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit, gibi tabanlar üzerinde büyütülebilen polikristal filmler, güneş pili, fotodedektörler, diyot ve transistör gibi birçok uygulama alanına sahip, basit ve değişik yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir [16].

2.9. İNCE FİLM ELDE ETME YÖNTEMLERİ

Günümüz teknolojisinin temelini yarıiletken ince filmler oluşturmaktadır. İnce filmlerin üretimi için kullanılan metotları fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Fiziksel metotlarda filmi oluşturacak malzeme, bir hedef kaynaktan taban malzeme yüzeyine doğru hareket eder. Bu metot metal filmler gibi tek bileşenli filmlerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılır. Fiziksel yöntemlerin altında, hem buharlaştırma hem de bir etki işlemiyle gaz halinde çökeltmenin yapıldığı vakum buharlaştırma yöntemi ve püskürtme yöntemi sayılabilir. Kimyasal reaksiyonları içeren kimyasal yöntemlerde ise, çoğunlukla bileşenler taban malzemenin yüzeyinde veya çevresinde bir reaksiyona maruz kalmaktadır. İnce filmlerin oluşumunda kullanılan kimyasal metotlar ise kendi içinde, gaz fazı ve

çözelti fazı olmak üzere ikiye ayrılır. Kimyasal metotların altında kimyasal buhar depolama (CVD), kimyasal plazma buhar depolama gibi gaz fazı kimyasal işlemleri sayılabilir. Sıvı faz kimyasal teknikler; elektrodeposition, kimyasal banyo depolama, elektrotsuz çökeltme, anodizasyon, piroliz püskürtme gibi yöntemleri içine alır [17].

2.9.1. Fiziksel Metotlar

2.9.1.1. Vakumda Buharlaştırma

Vakumda buharlaştırma en geniş şekilde kullanılan tekniklerden biridir. İsminden de anlaşıldığı gibi bu teknik katı malzemenin yeterince yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla buharlaştırılması ve bir film oluşması için daha soğuk olan altlık üzerine yoğunlaşmasından oluşur. Vakumda buharlaştırmanın diğer çok önemli türü molekül haznesinin tabakalaştırılmasıdır. İsminden de anlaşıldığı gibi vakumda buharlaştırma, bir yüksek vakum sistemi içinde kontrollü olarak her bir nokta kaynaktan ortaya çıkan bir veya daha fazla atomik ya da molekül demetlerinin yönlendirilmesiyle epitaksiyel (tabaka) filmleri büyütme içerir. Vakumda buharlaştırma, çok karmaşık ve pahalı bir işlemdir. Özellikle bileşikli malzemeler, örneğin II-IV ve III-V gruplarının oluşturduğu yarıiletkenler epitaksiyel büyütme çalışmaları için önemlidir [17].

2.9.1.2. Püskürtme

Isısal buharlaştırma yanında, buhar türleri mekaniksel olarak bir katı malzemenin yüzeyinin reaksiyona girmeyen enerjik iyonlarla bombardıman edilerek atomların ya da moleküllerin düşürülmesiyle de oluşturulabilir. Püskürtme olarak bilinen bu dışarı atma işlemi bombardıman edilen iyonların hedef atomlarla etkileşerek momentum transferi yapması sonucunda oluşur. Püskürtülen türler bir ince film formu oluşturmak için bir altlık üzerine yoğunlaştırılır. Bir doplama tekniği olan püskürtme işleminin özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir: Genellikle, püskürtülen türlerin çoğunluğu nötrdür. Her bir çarpışan iyon başına düşen türlerin sayısı olarak bilinen bu püskürtülen ürün, bombardıman edilen iyonların kütlesiyle ve enerjisiyle birlikte

artar. Hedef altlık sisteminin geometrisine ve iyon geçiş yoluna bağlı olarak çok çeşitli püskürtme şekli vardır [17].

2.9.2. Kimyasal Metotlar

Kimyasal metotlar çok yönlüdür. Dayanıklılık gerektiren direnç uygulamalarında, aşınma ve aşındırmada, genellikle geniş sıcaklık aralıklarında kullanılır. Bu yöntemin avantajları aşağıdaki gibidir.

- a) Kaplama ve alt tabanlar arasında kimyasal bir bağ üretir. Bu mükemmel bir difüzyon sonucudur.
- b) Kaplama alanları bütün yüzeyleri, girinti alanlarını ve gizli boşlukları içerir.
- c) Kalın depolamalar, ağır dayanıklı uygulamalar için depolanabilir.

Kimyasal metotlar 2 grupta incelenebilir. Bunlar:

- a) Kimyasal Buhar Depolama (CVD).
- b) Kimyasal Banyo Depolama (CBD) [17].

2.9.2.1. Kimyasal Buhar Depolama (CVD)

Depolama için altlık yüzeyinde vakum gerekmeden homojen olmayan bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi CVD tekniğinin en önemli özelliğidir.

CVD tekniğinin en önemli avantajları şunlardır:

- a) Genellikle, düşük vakum içeren düzenekler istenir ve böylece nispeten basit düzenekler kurulur ve hızlı geri dönüşüm mümkün olur.
- b) Yüksek katkılama oranı ($\mu\text{m}/\text{dk}$) mümkündür.
- c) Katkılama bileşiklerini stokiometri ile kolayca kontrol etmek mümkündür.
- d) Safsızlıkların miktarı kontrol edilerek katkılanmaları nispeten kolaydır.
- e) oklu bileşik alaşımlarını katkılamak mümkündür.

- f) Kırılğan malzemeler vakumda buharlaştırma ile kıyaslandığında nispeten daha düşük sıcaklıkta katkılanabilir.
- g) Çok iyi ve düşük safsızlıklar içeren epitaksiyal tabakalar kolaylıkla büyütülebilirler [17].

2.9.2.2. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi (CBD)

Kimyasal Banyo Depolama yöntemi uygun alt tabanlar üzerine bir bileşiğin çözültiden kontrollü olarak çökmesini kapsar. Kimyasal Banyo Depolama (CBD) olarak bilinen Kimyasal Çözelti Depolama (CSD), optoelektronik uygulamalar için filmler hazırlamada genişçe kullanılan kimyasal buhar depolama (CVD) benzeri bir yöntemdir. CBD, çözültelerde çökme ve elektroliz yöntemleri üzerine kuruludur. CBD yöntemini geliştirmek, bu zamana kadar oldukça sınırlı kalmıştır. Son yıllarda bu metot oldukça ilgi görmüştür. CBD yöntemi, optoelektronik uygulamalarda, pasif tabakalarda, güneş kontrol levhalarında, nanokristaller ve oksit depolamalarında kullanılmıştır ve oldukça ilgi görmüştür.

CBD yönteminin birçok bilimsel ve teknolojik alandaki esas önemi, materyallerin katı üzerinde büyütülmesidir. Büyütülen materyal, ince film biçiminde, birkaç mikron kalınlığında, yoğun bir yapıda ya da geçirgen yapıda serbest olabilir. Birbirinden ayrı sınırlar farklı biçimde ya da aynı biçimde olabilir. Filmler kristal ya da amorf, tek faz ya da çoklu fazda, farklı kimyasal birleşme ya da hibrit veya karma materyaller biçiminde kompleks bünyedeki yapı parçaları olabilir. Sıvılar ve su içeren çözültilerdeki özelliği çıkartan bu alandaki mükemmel uygunluktur. Katı yüzeydeki ince filmlerin doğrudan üretimi, metaller ve metalik alaşımlar için elektro depolama veya elektroliz depolama olarak adlandırılır. Bununla birlikte çözültilerdeki kimyasal reaksiyonlar dizisini daha ileri uzatarak, kalkonitler, oksitler, tuzlar, karbonatlar gibi çoğu metal olmayan ince film bileşenleri depolanabilir.

Kimyasal banyo depolama yönteminde çözücü olarak genellikle su kullanılır. CBD yöntemi, metal oksitler ve sülfürlerin birçok çeşidini hazırlamada fayda sağlar. CBD metodu üç kimyasal reaksiyon aşaması üzerine kuruludur. Bunlar:

- a) Çözünen iyonik metal-ligand komplekslerinin oluşması / ayrışması,
- b) Komplekslerin hidrolizi,
- c) Katı faz biçimleridir.

CBD yöntemindeki en önemli husus, aşırı doymanın düşük derecede sağlanmasıdır. Aşırı doymanın yüksek dereceleri, film oluşmadan homojen çekirdeklenmeye neden olur. Böylece CBD yöntemi, ılımlı tarzda nano yapıları filmlerin üretimi için bir basamak oluşturmuş olur. Elde edilen nano yapıları filmlerin morfolojik kontrolü, iyon katkıları ile veya yüzeye etkin madde eklenerek, depolama zamanı ve depolama sıcaklığına bağlı olarak yapılabilir [17].

2.10. LİTERATÜR TARAMASI

Pejova ve arkadaşları tarafından, kesikli boyutlardaki bizmut (III) sülfat parçacıklarının ince filmlerin kimyasal oluşumu, yapısal ve optik özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır ve kuantum büyüklük etkileri gösteren yarıiletken malzeme yapısını incelemiştirler [18].

Güneri tarafından SnS ince filmleri 24 saatte 25-27-30 °C depolama sıcaklığında ve 2-4-6-8-10 saatte 60 °C'lik depolama sıcaklığında Corning 7059 cam alttaban üzerine kimyasal depolama yöntemi kullanılarak üretilmişlerdir. Filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri karakterize edilmiştir. Optik geçişlerin tipi ve enerji bant aralığı değerleri geçirgenlik spektrumundan belirlenmiştir ve optik bant aralığı değerleri dolaylı geçişler için 1,06 - 1,12 eV ve direkt geçişler için 1,3 - 1,5 eV olarak belirlenmiştir [6].

Göde F., ZnS yarıiletken filmleri farklı depolama sürelerinde ve farklı depolama sıcaklıklarında bekleterek cam alttabanlar üzerine kimyasal banyo depolama yöntemiyle elde etmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden elde ettiği filmlerin amorf ve hegzagonal yapıda olduklarını saptamıştır. Absorpsiyon spektrumu ölçümlerinden filmlerin direkt bant aralığına sahip olduğunu ve yasak enerji aralığının 3,85 eV arasında değiştiğini belirlemiştir. Filmlerin elektriksel iletkenlik değerlerini $9,1 \times 10^{-10}$ - $1,47 \times 10^{-9}$ (Ωcm)⁻¹ arasında bulmuştur. Ayrıca, filmleri 400

°C’de bir saat tavlama işlemine tabi tutmuş ve tavlamanın elektriksel iletkenlik üzerine etkisini araştırmıştır. Sıcaklığa bağlı akım ölçümlerinden aktivasyon enerjilerini 0,01 eV - 0,81 eV arasında bulmuştur [11].

Nair M. T. S. ve Nair P. K. tarafından 1991’de kimyasal depolama tekniği kullanılarak yaklaşık 1,2 µm kalınlıklı SnS ince filmleri üretilmiştir. Çalışmalarında filmlerin optik geçirgenlik, yansıma spektrumlarını ve fotoakım eğrilerini, filmlerin kalitelerini göstermek ve diğer mümkün uygulamalarıyla ilgili yeni fikirlere yardım etmek için hazırlamışlardır. Filmlerin p-tipi iletkenliğe sahip olduklarını ve tavlama sıcaklığı arttığı zaman iletkenlik türünün n-tipinden p-tipine doğru kaydığını tespit etmişlerdir ve filmin kalınlığındaki 400 katlık bir artışın onun iletkenliğinde 4 kat bir artışa sebep olduğunu bulmuşlardır ki bu sonuç ince filmlerin ortak bir özelliğidir. Çünkü artan film kalınlığıyla yüzeyde ve iç tanecik sınırlarında tuzaklanan yük taşıyıcıların sayısı artar [19].

Nasr ve arkadaşları kimyasal banyo depolama yöntemiyle ZnS ince filmlerini üretmişler, elektriksel özellikleri, yüzey morfolojisi ve kimyasal yapısı hakkında incelemelerde bulunmuşlardır [20].

Koyoma ve arkadaşları NiAs tipi CrSe bileşiğinin valans bandı, iletim bandı, elektronik özellikleri ile birlikte rezonans ısı salınımı, ultraviyole ısı salınımı, ters ısı salınımı spektroskopilerini incelemişlerdir [4].

Adachi ve arkadaşları tarafından sıcaklığın fonksiyonu olarak Cr₂Se₃ için ve onun Te-yerdeğiştirme sistemi için magnetizasyonu ve elektriksel direnci incelenmiştir. Cr₂Se₃ için elektriksel direncin sıcaklığa bağlılığı Néel sıcaklığının üzerinde metalik bir davranış gösterdiğini bulmuşlardır. Cr₂Se_{2,8}Te_{0,2} ise bir yarıiletken gibi davranmadığını tespit etmişlerdir. Cr₂Se_{2,8}Te_{0,2}’ nin magnetizasyonunun sıcaklığa bağlı olarak antiferromagnetik özellik gösterdiğini bulmuşlardır [21].

Galanakis ve Pouliasis CrAs, CrSb, CrSe zinc-blend yapısındaki safsızlık atomları ve atomik değiş-tokuşların bir çalışmasını göstermişlerdir. Bu çalışmaya göre sp atomlarının elektronegatifliği ve hesaplamalar için kullanılan örgü sabitlerine bağlı

olarak bu yeni küçük durumlar içinde Fermi seviyesini sabitlemişlerdir. Bu safsızlık durumları safsızlık atomları etrafındaki boşluklara yerleşmesine rağmen oldukça hızlı bulk özelliği kazanmalarını ve etkileşimlerini bant içerisinde geniş bantların oluşmasına yol açtığını tespit etmişlerdir. Bu nedenle yarı metalik karakteristiğini kaybettiğini belirlemişlerdir [22].

Garcia ve arkadaşları çalışmalarında sitratokadmiyum (II) ve tartaratokadmiyum (II) kompleks iyonları ve N, N-dimethylselenourea kullanılarak kadmiyum selenür (CdSe) ince filmleri kimyasal depolama yöntemi kullanılarak, oda sıcaklığında sitrat ve tartarat banyolarından filmler elde etmişlerdir. Sitrat banyosundan elde edilen film 0,17 μm , tartarat banyosundan elde edilen film ise 0,28 μm ' dir. Filmler düzgün ve alttabana iyi yapışmıştır. Filmlerin fotoduyarlılığını arttırmak için hava ortamında tavlama işlemi yapılmıştır. Fotoduyarlılık film kalınlığına, banyo bileşenlerine, tavlama süresine ve tavlama sıcaklığına bağlıdır. Fotoakımın artış-azalış süresi kısadır; genel olarak milisaniye mertebesindedir. Filmlerin X-ışını kırınım (XRD) desenlerinde herhangi bir pik gözlenemediği için tanecik büyüklüğü hesaplanamamıştır. Ancak filmler 400 °C'de bir saat tavlendiğinde pikler oluşmuştur ve bu pikler yardımıyla filmlerin hekzagonal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir [23].

Portillo-Moreno ve arkadaşları CdSe ince filmlerini 65 ± 3 °C'de kimyasal depolama yöntemi ile elde etmişlerdir. Alttaban olarak cam kullanmışlardır. Depolama çözeltisini hazırlamak için 0,02 M kadmiyum klorür (CdCl_2), 0,5 M potasyum hidroksit (KOH), 1,5 M amonyum hidroksit (NH_4NO_3) ve 0,2 M selenourea ($\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$) kullanmışlardır. Filmleri $\text{Ar}+\text{Se}_2$ atmosferinde farklı sıcaklıklarda tavllanmışlardır. Filmlerin X-ışını kırınım desenlerini incelemişlerdir ve tavlama sıcaklığı arttıkça hekzagonal yapıya dönüşüm olduğu gözlemişlerdir. Tavlama sıcaklığı arttıkça E_g 'nin azaldığını tespit etmişlerdir [24].

Asogwa tarafından $\text{CuS-Sb}_2\text{S}_3$ ince filmlerinin eklemi oda sıcaklığında kimyasal banyo depolama tekniği ile cam üzerine depolanmıştır. CuSO_4 ve thiourea'yı sırasıyla bakır iyonları ve sülfid iyon kaynağı olarak almıştır. CuS ince filmini depolamak için kompleks ajan olarak TEA kullanmıştır. Cam-CuS substrate üzerine

Sb_2S_3 'ü depolayarak $CuS-Sb_2S_3$ eklemeni elde etmiştir. Bu filmleri XRD, EDX ve UV-VIS ile karakterize etmiştir. Bu filmlerin enerji bant aralığını, absorpsiyonunu ve geçirgenliğini depolama zamanına bağlı olarak çalışmıştır [25].

Kumar ve arkadaşları, aşamalı iyonik tabaka adsorpsiyon-reaksiyon yöntemi ile cam altlıklar üzerine 15-20-25 döngü ile nano yapıları ZnO çekirdek katman elde etmişler, bunun üzerine de kimyasal banyo depolama yöntemi ile hegzagonal geometriye sahip nano çubuklar elde etmişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak çinko nitrat ve HMTA kullanılan CBD aşamasında solüsyon pH değeri 6'ya ve sıcaklık değeri 80 °C'ye sabitlenmiştir. Çalışma sonucunda 70-150 nm çaplı nanoçubuklar elde edilmiş, 25 döngü ile üretilmiş çekirdek katman üzerine büyütülen numunelerde nano çubukların daha düzenli dizilmiş olduğunu rapor etmişlerdir [26].

Tang ve arkadaşları, kimyasal depolama yöntemi ile flor katkılı kalay oksit altlıklar üzerine ilk kez ZnO nanotüp dizileri elde etmişlerdir. Depolama öncesi herhangi bir çekirdek katman olmadan büyütülen yapıların ilk aşamada oluşan nano tellerin büyüme yönünde epitaksiyel olarak depolandığını tespit etmişlerdir [27].

Lopez ve arkadaşları, kimyasal banyo depolama yöntemi ile quartz ve cam altlıklar üzerine iki farklı solüsyon kullanarak ZnO filmler elde etmiş, solüsyon içerisindeki istenmeyen homojen çekirdeklenme reaksiyonlarının ve kullanılan kabın duvarlarına gereksiz malzeme kaplanmasının önüne geçmek için çalışma yapmışlardır. 30 °C sıcaklıktaki birinci solüsyon kullanılarak 30 dakika süreli yapılan büyütme işleminde, büyümenin yalnızca altlık üzerinde gerçekleştiğini ve solüsyon içerisinde homojen çekirdeklenme meydana gelmediği için başka bir büyütme işlemi için tekrar kullanılabilirliğini bildirmişlerdir [28].

Hung ve arkadaşları, kimyasal banyo depolama yöntemi ile Si altlıklar üzerine yüksek yönelimli ZnO nanoçubuklar elde ederek filmlerin oda sıcaklığı fotoluminesans ölçümlerinden nano ölçekli optoelektronik aygıt uygulamalarına uygunluğunu araştırmışlardır. Kaplama öncesinde, altlık üzerine radyo frekans saçırma yöntemi ile yaklaşık 200 nm kalınlıkta ZnO kapladıktan sonra, çinko nitrat ve metenamin'in sulu çözeltisi içerisinde, 95 °C sıcaklıkta 6 saat bekletmişlerdir.

Çalışma sonucunda nano ölçekli optoelektronik aygıt uygulamalarında kullanılabilir, düzgün yapıli birbirinden bağımsız nanoçubuklar elde edilmiştir [29].

Ramamorthy ve arkadaşları, kimyasal banyo depolama yöntemi ile optik aygıt, UV lazer ve yeşil LED uygulamalarına yönelik, yüksek yoğunlukta ZnO filmler üretmişlerdir. Farklı molaritelerde sodyum zinkat (Na_2ZnO_2) kullanarak cam altlıklar üzerine büyütülen yüksek (101) yönelimli filmlerin tane boyutlarının, daldırma döngü sayısına bağılılığını araştırmışlardır [30].

Lin ve arkadaşları, kimyasal banyo depolama yöntemi ile ZnO kaplı Si altlıklar üzerine ~70 nm çaplı ZnO nanoçubuklar elde etmişlerdir. Başlangıç çözeltisi için çinko nitrat ve HMTA kullanılmış, reaksiyon 75 °C sıcaklıkta 10 saat gerçekleşmiştir. Depolama sonrasında nanoçubuklar 30-900 s aralığında değişen sürelerde NH_3 plazmasına maruz bırakılarak azot iyonlarının nanoçubuk yapılarına girmesi sağlanmış ve bunun sonucunda p tipi iletkenlik elde edilmiştir. Ayrıca uzun süreli plazmaya maruz bırakılan numunelerde morfolojik ve optik bozulmalar meydana geldiğini tespit etmişlerdir [31].

Liu ve arkadaşları, kimyasal banyo depolama yöntemi ile cam, ITO, ZnO kaplı cam ve TiO_2 kaplı cam altlıklar üzerine ZnO filmler üretmişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak 0,1 M çinko nitrat ve 0,1 M HMTA kullanılarak 95 °C'de 4h karıştırmasız yapılan deney sonucunda elde edilen filmlerin c eksenii yönünde (0 0 2) yönelimli olduğunu tespit etmişlerdir. Banyoda kullanılan beherin içerisine ~70° açı ile yerleştirilen altlık malzemelerin üst yüzünde kısmen düzensiz çiçeksi kümelenmeler meydana gelirken alt yüzünde daha düzenli ~50 nm çaplı kristal yapılar elde edildiğini rapor etmişlerdir [32].

Shinde ve arkadaşları, kimyasal banyo depolama yöntemi ile cam altlıklar üzerine ürettikleri ZnO ince filmleri 350 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ısısal işleme tabi tutmuşlardır. Tavlama öncesi ve sonrası morfolojik, yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Tavlama sonrasında yapılarda bir yönelim kaybı meydana geldiği tespit etmişlerdir. Yüzey morfolojileri incelendiğinde tavlama

öncesinde yapılar altlık yüzeyine hemen hemen dik iken tavlama sonrasında bu oranda bir azalma olduğunu ve boyutlarında küçülmeler meydana geldiğini bildirmişlerdir. 300-500 K sıcaklık aralığında yaptıkları özdirenç ölçümlerinden tavlama öncesinde 104 Ωcm değerinde olan özdirenç değerlerinin tavlama sonrasında 103 Ωcm seviyelerine düştüğünü bildirmişler ve buna tavlama öncesinde yapıda bulunma ihtimali olan $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bileşiğinin tavlamanın etkisiyle yapıdan uzaklaşması sebep olduğu yorumunu yapmışlardır [33].

Yi ve arkadaşları, kimyasal banyo depolama yöntemi ile polietilen tereftalat (PET) altlık üzerine tek kristal wurtzite yapılı ZnO nanoçubuklar elde etmişlerdir. Depolama öncesinde altlık üzerinde sol-gel yöntemi ile üretilmiş ZnO çözeltisi spin kaplama yöntemi ile çekirdek katman oluşturulmuş, ardından altlıklar 0.025 M çinko nitrat çözeltisinde 90 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile bekletilmiştir. Çalışma sonucunda 25~50 nm çapında 400~500 nm uzunluğunda nanoçubuklar elde edilmiş, çekirdek tabaka olmadan üretilen filmlerin çok daha az yoğunlukta olduğu dolayısıyla çekirdek tabakanın nano yoğun film elde etmede vazgeçilmez olduğunu bildirmişlerdir [34].

Zhang ve arkadaşları, kimyasal banyo depolama yöntemi ile kadmiyum katkılı ZnO nano yapılar elde etmişler, çözeltideki kadmiyum asetat dihidrat oranının yapıların geometrileri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Kadmiyum katkı oranının artmasıyla ZnO kristallerinin uzun ince formdan kısa şişman hegzagonal piramit formuna ve oran arttırıldıkça ikiz hegzagonal noktalar haline dönüştüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca enerji ayrımlı spektroskopi analizlerinden kadmiyumun tamamen çözelti içerisinde kaldığı ZnO örgü içerisine girmediği anlaşılmıştır [35].

Lokhande ve arkadaşları, kimyasal banyo oluşum metodu ile ZnSe ince filmlerinin elde edilmesi incelemiştir. Zn iyon yoğunluğunun banyo sıcaklığının ve oluşum zaman periyodunun, ZnSe filmlerinin kalitesi ve kalınlığı üzerindeki etkisi incelemiştir. ZnSe filmlerinin yapısal, bileşimsel, elektronik ve optik özelliklerinin belirlenmesi için XRD, TEM, EDAX, optik soğurma ve RBS teknikleri kullanmışlardır [36].

Andrade ve arkadaşları, kimyasal banyo ile cam altlık üzerine oluşturulmuş bakır selenid ince filmlerinin Rutherford geri parçacık spektrumu ile analizi, ince filmde soğutma işlemi ile meydana gelen değişimlerin belirlenmesinde kullanmışlardır. Birim alanında ki atom yoğunluğu ile filmlerin bileşenleri bu ölçümlerle elde edilmiştir. Filmlerin X-ışını saçılması, optik ve elektriksel özelliklerini incelemiştir [37].

Chaparro ve arkadaşları, kimyasal depolama yöntemi ile ZnSe ince filmleri oluşturmuşlardır. Oluşturulan ince filmlerin şekil ve yapısal özelliklerini incelemiştir. Şekil özellikleri mikroskopi teknikleri (SEM, TEM ve AFM) ile incelemiştir. Filmlerin yüzey ve alt yüzey bileşenlerinin incelenmesi için açışal kararlı XPS ölçümlerini kullanmışlardır [38].

Chaparro ve arkadaşları, ZnSe ince filmleri, kimyasal banyo yöntemi ile farklı cam ve SnO₂ kaplı cam altlık üzerinde oluşturmuştur. Farklı tanecik boyutuna sahip, farklı pürüzlülükte, farklı iletkenlikli ve farklı optik geçişleri olan üç adet SnO₂ altlığı kullanılmıştır. Bu altlıkların filmlerin şekil ve yapısal özelliklerine etkisini incelemiştir [39].

Lakshimi ve arkadaşları, kimyasal banyo oluşum tekniği kullanılarak hazırlanan Cu_{2-x}Se ve Cu₃Se₂ filmlerinin faz geçişlerini incelemiştir. Kimyasal olarak hazırlanan Cu_{2-x}Se fazının, ortam şartlarında Cu₃Se₂ fazından daha az kararlılığa sahip olduğu tespit etmişlerdir [40].

Ruppa ve arkadaşları, kimyasal banyo ile oluşmuş bakır selenid ince filmlerinin iletkenlik çalışmaları ile faz geçişleri incelemiştir. Kimyasal banyo oluşumu kullanılarak hazırlanan farklı fazlarda ki stokiometrik bakır selenid ince filmlerinin elektrik iletkenlikleri 10 ile 500 °K sıcaklık aralığında bulmuşlardır [41].

Dhanam ve arkadaşları, kimyasal banyo depolama yöntemiyle ürettikleri bakır (1) selenid (Cu_{2-x}Se) ve bakır (2) selenide (Cu₃Se₂) ince filmlerinin yüksek sıcaklık (305-523 °C) larda ki elektriksel çalışmalarını incelemiştir. Elektriksel parametreleri film kalınlığı ve uygulanan voltajla değişimi de sunmuşlardır [42].

Cao ve arkadaşları, kimyasal banyo depolama yöntemi ile 70 °C sıcaklıkta silikon altlıklar üzerine (0 1 1 0) yönelimli ZnO nano yapraklar üretmişlerdir. Çinko kaynağı olarak 0,1 M çinko nitrat kullanılan deneyde çözelti herhangi bir karıştırma işlemi olmadan 3 saat fırında bekletilmiştir. Raman saçılma spektrumu çalışmaları sonucunda, üretilen filmlerin yüksek kalitede kristal yapılı olduklarını tespit etmiş ve bunun sebebinin büyütme ortamındaki yeterli miktar oksijen olabileceğini belirtmişlerdir [43].

Kenanakis ve arkadaşları, kimyasal banyo depolama yöntemi ile cam altlıklar üzerine çiçeksi nano yapılar elde etmişler, başlangıç malzemesi olarak çinko nitrat ve HMTA kullanmışlardır. 95 °C banyo sıcaklığında depolama süresi 1-20 saat arasında değiştirilmiştir. 5 saat süreyle banyoda bekletilen numunenin 1 ppm ozonu algılayabildiğini bildirmişlerdir. Ayrıca 1 saat bekletilen numunelerde yapıların süngersi görünüme sahip olduklarını süre arttıkça çiçeksi yapılara dönüştüğünü rapor etmişlerdir [44].

Minemoto ve arkadaşları, kimyasal banyo depolama yöntemi ile 80 °C sıcaklıkta, küresel Si güneş hücreleri üzerine anti reflektif ZnO filmler depo etmişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak çinko nitrat ve dimetilaminboran (DMAB) kullanılan çalışmada yaklaşık 100 nm ZnO ince film ile kaplanan güneş hücrelerinin ortalama çevrim verimliklerinin %9,45' ten %11,8 düzeyine çıkarıldığını rapor etmişlerdir [45].

Vernardaou ve arkadaşları, baryum borosilikat cam üzerine 95 °C sıcaklıkta kimyasal banyo depolama yöntemi ile ZnO nano yapılar elde etmişler, başlangıç malzemesi olarak çinko nitrat ve HMTA kullanmışlardır. Solüsyonun pH değerinin film morfolojisi üzerine etkisi araştırmışlar, pH değerinin artmasıyla nano yapıların çubuksu yapıdan prizmatik ve çiçeksi yapılara dönüşebildiğini tespit etmişlerdir [46].

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. KİMYASAL BANYO DEPOLAMA METODU

Kimyasal Banyo Depolama metal, hidroksit, sülfür ya da selenit iyonlarının kaynağını içeren sulu çözeltiler içerisinde temizlenmiş alttabanların belirli bir zaman daldırılarak yarıiletken ince filmlerin bu alttabanlar üzerinde büyütülmesi yöntemidir. Filmi oluşturacak iyonların reaksiyon hızlarının yavaşlatılması esasına dayanır. Belirli bir çözücünde bir maddenin belirli miktarının belirli basınç ve sıcaklıkta çözünebilen maksimum miktarına o maddenin çözünürlüğü denir. Her maddenin belirli bir çözücünde çözünebileceği madde miktarı farklıdır ve dinamik bir olaydır. Çözünürlüğe etki eden faktörleri çözünen maddenin türü, çözücünün türü, sıcaklık, basınç, ortak iyon etkisi, ortamın pH'sı, yabancı iyonlar ve kompleks oluşumu olarak sıralayabiliriz. Her maddenin çözücü-çözünen dengesine ulaşma noktası farklıdır. Genel olarak, bileşiği oluşturan iyonların yarıçapları ne kadar küçük ve iyon yükü ne kadar büyükse bileşik o kadar zor çözünür. Eğer çözelti içerisindeki metal, sülfür, selenit ya da hidroksil iyonları uygun kompleks araçlar kullanılarak kontrol edilebilirse, ince filmin depolanmasının yer aldığı süreçte, uygun kimyasal denge kurularak çökeltme kontrol edilebilir. Kimyasal banyo depolama yönteminde çözeltilerin hazırlanışı süresince çözelti içerisinde (+) ile (-) iyonlar arasında çeşitli dengeler kurulur. Kimyasal Banyo Depolama Yönteminin bazı avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

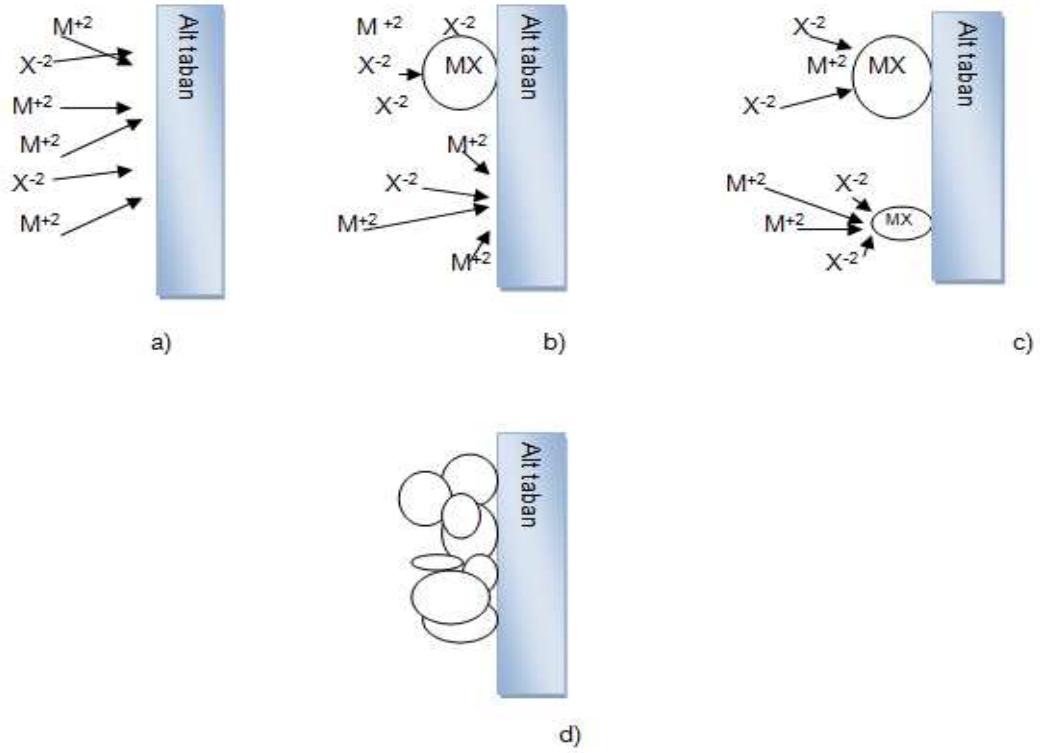
- a) Filmler alttabanlar üzerinde 100° C'nin altındaki düşük sıcaklıklarda elde edilir.
- b) Film kalınlığı ve yüzey morfolojisi depolama parametreleri (pH, sıcaklık, çözelti konsantrasyonu ve depolama zamanı) ile kontrol edilebilir.

- c) Depolama sürecindeki oksijen fazlalığından dolayı lüminesans ile ilgili derin tuzak seviyelerinin oluşması engellenir. Bu nedenle stokiometrik yarıiletken film üretimi için uygundur.
- d) Teknolojik olarak rağbet gören kimyasal buharlaştırma (CVD) yöntemi ile karşılaştırıldığında maliyeti düşük ve kolay bir yöntemdir.
- e) Yöntem çevreyi daha fazla korur [11].

3.1.1. İyon-İyon Mekanizması

En basit mekanizma olup sıralı iyonik reaksiyonlarla gerçekleşen iyon-iyon mekanizmasıdır. Bu mekanizmanın temeli, çözünürlük çarpımına göre değerlendirilir. Eğer iyon ürünü çözelti çarpımını aşarsa (10^{-28}) o zaman çekirdekleşmenin kinetik problemleri ihmal edilir ve katı faz olarak oluşmaya başlar. Eğer reaksiyon alkali çözeltide gerçekleşirse o zaman çözeltide metal iyonlarını tutmak ve çökelmeden hidroksiti korumak için bir kompleks gereklidir. Chalcogenide öncülün çözülmesi; sıcaklık, pH, konsantrasyon gibi çok geniş alandan etkilendiği için ince film oluşum hızı daha iyi kontrol edilebilir.

Basit iyon-iyon sürecinin ilk aşamasında iyonlar alt tabana doğru difüze olurlar. Alt taban burada bir katalizör görevi yaparak çekirdekleşmeyi kolaylaştırır. Çözeltiden iyonların soğurulmasıyla çekirdekler büyür ve yeni kristallerin çekirdekleşmesi sağlanır. Birbiriyle van der Waals kuvvetleriyle yapışan kristaller film oluşturur. Yüzeyle oluşan kristaller arasında kristaller arasında kimyasal ve elektrostatik etkileşimler olur. Çekirdekleşmeyle birlikte burada üretilen filmin kimyasal yapısıyla taban malzemenin yapısı da önemlidir. Aslında bu mekanizma bütün ksantatlar gibi, bütün yüzey aktif maddelerin metallerle oluşturdukları kompleksler de elde edilen ince filmler için geçerlidir. Bu tür yüzey aktif madde özelliği gösterenlerin çökeleği yüzeyde topaklaşmayı seçerken, kalkojen ve halkojenlerin çoğu dibe doğru çökerler. Aslında organometalik bileşikler de zamanla çökelek yeterince büyüdüğünde topaklaşır ve yoğunluk farkından dolayı dibe çöker. İyon-iyon sürecinde gerçekleşen olası basamaklar Şekil 3.1'de verilmiştir [47,48].

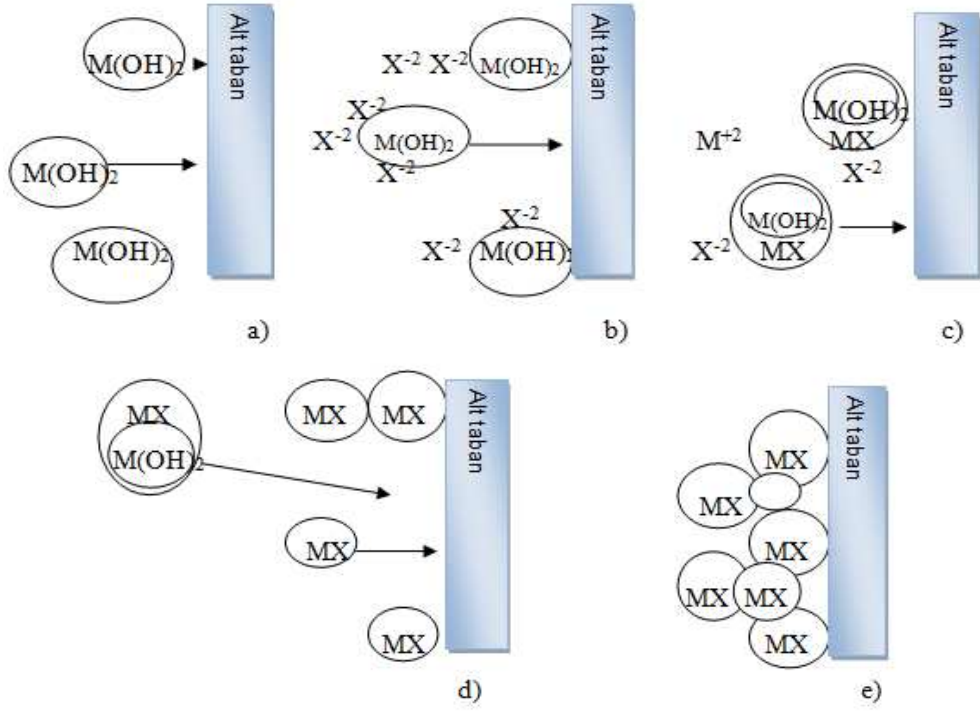


Şekil 3.1. İyon-iyon mekanizmasıyla ilgili olası basamaklar a) M ve X iyonları alt tabana difüze olurlar, b) MX çekirdeğini oluşturmak için alt taban tarafından M ve X iyonlarının çekirdeklenmesinin kolaylaştırılması, c) Çözeltiden M ve X iyonlarının soğurulmasıyla MX çekirdeklerinin büyümesi ve yeni kristallerin çekirdeklenmesi gerçekleşir, d) Van der Waals kuvvetleriyle birbirine yapışan MX kristallerin sürekli büyüme olur. (M: metal, X: anyon)

3.1.2. Hidroksit Küme Mekanizması

Basit hidroksit kümelenme mekanizması katı faz üzerinde yürüyen bir yer değiştirme reaksiyonuymuş gibi görülür. Bu mekanizmanın ilk adımında hidroksit kolloidal parçacıklar alt tabana difüze olur ve buraya yapışırlar. Yüzeye yapışan hidroksit kolloidal parçacıklar sudaki iyonlarla reaksiyona girer. Bu reaksiyon sudaki iyonla hidroksitin yer değiştirmesiyle sonuçlanır. Yer değiştirme reaksiyonu hem alt taban hem de çözelti içinde gerçekleşebilir ve hidroksitin çoğu metalin halojenürüne dönene kadar devam eder. Bunun nedeni metallerin halojenürleriyle yaptıkları bileşiklerin çözünürlük çarpımlarının hidroksitle oluşturdukları bileşiklerin çözünürlük çarpımından daha düşük olmasından kaynaklanır. Daha sonra ise reaksiyonla oluşan ilk parçacıklar kümelenmiş film oluşturmak için birbiriyle yapışır. Kalkojenin çekirdeklenmesi, hidroksit kolloidal mekanizmasından daha basittir,

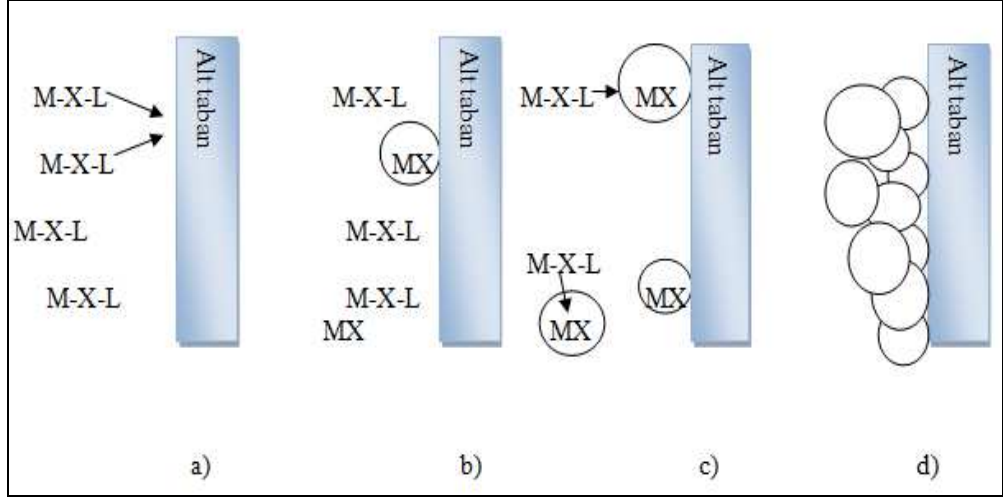
çünkü bir katı faz örneğin metal hidroksit ve ya diğer katı faz zaten vardır ve bu süreç bu katı faz üzerinde yer değiştirme reaksiyonuyla devam ettirilir. Zaten ilk çekirdek oluşumundan itibaren filmin oluşması daha kolay olur. Basit hidroksit küme mekanizmasında gerçekleşen olası basamaklar Şekil 3.2’de verilmiştir [47,48].



Şekil 3.2. Hidroksit mekanizmasıyla ilgili olası basamaklar a) Hidroksit koloidal parçacıklar alt tabana difüze olur ve buraya yapışır, b) Hidroksit koloidal parçacıklar X⁻² iyonlarıyla yer değiştirme reaksiyonu yaparlar, c) Yer değiştirme reaksiyonu hem alt taban hem de çözelti içinde gerçekleşir ve hidroksit iyonlarının çoğu anyona dönüşene kadar devam eder, d) MX ilk çekirdekleri çökelmiş bir film oluşturmak için birbirleriyle yapışırlar, e) Çekirdekler birbirleriyle yapışarak filmi oluştururlar. Soğurulmamış parçacıklar dahi bu aşamada kümeleşeceklerdir. (M: metal, X: anyon)

3.1.3. Kompleks Çözünme Mekanizması

Bu süreçte ilk olarak iyonlar heterojen çekirdeği oluşturmak için yüzeye difüze olurlar ve büyürler ya da çözelti içinde çekirdeklerin kompleksleşmiş kollaidleri olarak var olurlar. Önce kompleks olarak yüzeye yapışırlar. Sonra bozularak metal halojenürlerine ya da kalkojenürlerine dönüşürler. Kompleks bozunma mekanizmasında gerçekleşen olası basamaklar Şekil 3.3’te gösterilmiştir [47,48].



Şekil 3.3. Kompleks-bozunma mekanizmasıyla ilgili olası basamaklar a) M-X-L kompleksinden oluşan parçacıklar alt tabana doğru difüze olurlar. b) Kompleks, alt taban üzerinde ve çözelti içinde MX bileşiğine bozunur. c) MX çekirdekleri daha fazla kompleks türün bozunması ve soğurmayla büyür. d) Çekirdekler birbirleriyle yapışarak filmi oluştururlar. (M: metal, X: anyon, L: ligand)

3.2. KİMYASAL BANYO DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE CrSe İNCE FİMLERİNİN ÜRETİMİ

3.2.1. Cam Alttabanların Hazırlanışı

Yapılan çalışmalarda 60mm x 25mm boyutlarında cam alt tabanlar kullanılmıştır. Cam temizleme işlemi düzgün ve sistemli bir şekilde yapılmıştır. Çünkü elde edilecek filmin özellikleri, cam alt tabanların iyi bir şekilde temizlenmesine bağlıdır. Cam alt tabanlar deterjanlı saf su ile yıkanmış ve daha sonra deiyonize su ile durulanmıştır. Durulanan camlar etüv de kurutulduktan sonra teker teker kromik asitten geçirilmiş ve deiyonize su ile durulandıktan sonra yine kurutulmuştur. Cam alttabanlar son olarak üzerindeki yağ lekeleri ve organik maddeleri yok etmek için üç dakika metil alkolde bekletilmiş ve tekrar etüv de kurutularak temiz hale getirilmiştir.

3.2.2. Numune Hazırlanışı

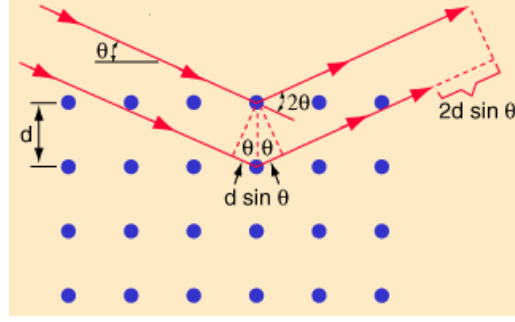
20 mL derişik amonyak içine 0,01 mol Se katısı konulur ve içine 0,02 mol katı Na ilave edilir. Bu noktada dikkatli olmak gerekir. Katı Na'yı mümkün olduğunca küçük parçalara ayırıp çözeltiye ilave etmek gerekir. Yoksa yanma ve patlamayla sonuçlanabilir. Na ilavesinden sonra karışım süzülür ve süzütünün pH'sı çok yüksek olduğundan yavaş yavaş 8 mL derişik HCl süzüntüye ilave edilir. Süzütünün üzeri 100 mL ye kadar distile su ile tamamlanır. Çözeltinin pH'sını bu durum 11'e çıkaracaktır. Bu çözelti Se kaynağı çözeltisi olarak adlandırılır. Dört ayrı behere 0,001 molarlık CrNi çözeltisinden 10 mL olacak şekilde, daha önce hazırladığımız Se kaynağı çözeltisinden 15 mL, 1 mL trietonolamin ve sırası ile her bir beherdeki banyonun pH'sını 8, 9, 10, 11' e ayarlamak için yine sırası ile derişik HCl çözeltisinden 6, 9, 12, 16 mL olarak banyolara ilave edilir. Banyolara yıkanıp temizlenmiş ve kurulanmış 60 mm x 25 mm ebatlarında mikroskop lamları taban malzeme olarak daldırılır. Banyolar etüvde 40 °C'de 3 saat boyunca bekletilir ve CrSe kristalleri oluşur.

3.3. KULLANILAN CİHAZLAR

3.3.1. XRD (X-ray Diffractometer)

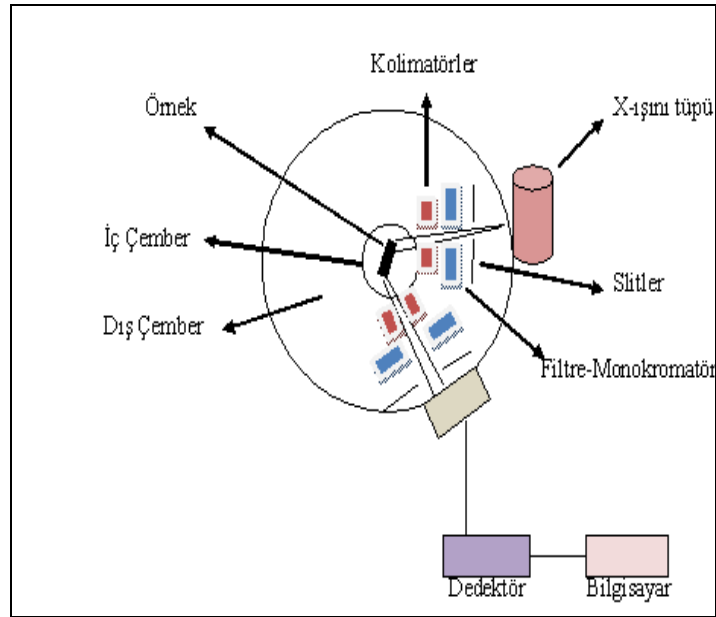
Günümüzde katı ve inorganik malzemelerin analizinde en çok X-ışınları toz difraksiyonu kullanılmaktadır. Bu yöntem sayesinde, düzlemler arası uzaklıklar, birim hücre parametrelerinin ve hacminin hesaplanması, tanecik boyutunun hesaplanması gibi parametreler ölçülebilmekte ve hesaplanabilmektedir. Burada gerçekleşen olayların temel mantığı Bragg Yasası' na dayanır. Şekil 3.4'te görüldüğü gibi X-ışını düzleme belirli bir açıda gelir. Birim hücredeki yapı taşlarının konumu birbirinden farklıdır. X-ışınları düzlemdeki atomlarla çarpıştıktan sonra saçılmaya uğrar. Düzleme geliş ve saçılma açıları iki düzlem içinde aynıdır. Çünkü saçılma Thomson saçılmasıdır. X-ışınının 1. ve 2. demetteki yol farkı ya ışığın dalga boyuna eşittir ya da dalga boyunun tam katlarına eşit olacaktır.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$



Şekil 3.4. Bragg yasası.

Aşağıda Şekil 3.5'te XRD cihazının yapısı gösterilmektedir. İç içe geçmiş iki çember bulunur. İç çemberin içerisinde örnek bulunur. Dış çemberin üzerinde ise sintilasyon dedektörü bulunur. Difraktometrenin içinde ise X-ışını tüpü vardır. Tüpten çıkan X-ışınlarının dalga boyu sabittir. Örneğe gelen ilk X-ışınına primer X-ışını denir. Difraksiyona uğrayana ise seconder X-ışını denir. Difraksiyona uğramış X-ışınları çember üzerindeki dedektöre gelerek elektronik sinyallere dönüştürülür. Difraktometrenin giriş ve çıkışında slitler bulunur. Daha sonra filtreler ya da monokromatörler yer alır. Böylece polikromatik X-ışını monokromatik X-ışınına dönüştürülür. Sistemde ayrıca kolimatörler de yer alır. Kolimatörler dağınık X-ışınlarını toplar. Dış çemberin dönme hızı iç çemberin dönme hızının iki katı olmalıdır. Hız aynı olursa dedektör gelen X-ışını algılayamaz.

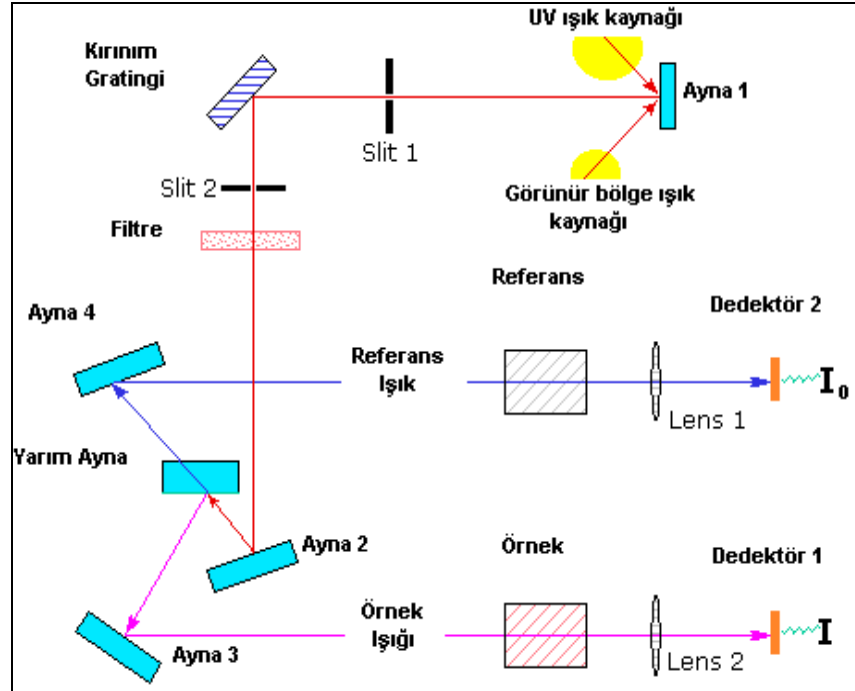


Şekil 3.5. X-ışını difraktometre cihazının şeması.

İnce filmlerin kristal yapıları $\text{CuK}\alpha_1$ radyasyon kaynaklı Bruker AXS D8 Advance Model X-ışınları difraksiyon cihazından elde edilen veriler yardımıyla doğrulanacaktır.

3.3.2. UV-VIS (Ultraviolet and Visible)

Şekil 3.6'da çift kanallı bir UV-VIS cihazının şematik şekli verilmiştir. Prizmalar ya da kırınım gratingleri sayesinde UV ya da görünür bölge ışık kaynağı tarafından gönderilen ışık bileşenlerine ayrılır.



Şekil 3.6. Çift kanallı UV-VIS cihazının yapısı [49].

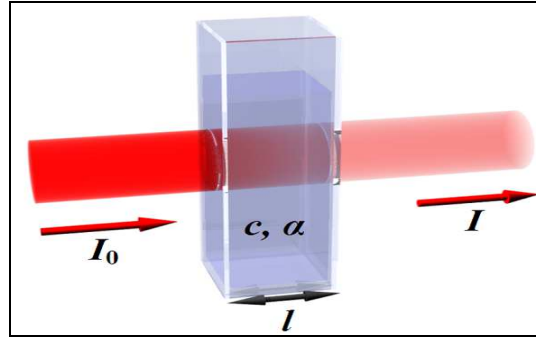
Yarım ayna yöntemiyle de her monokromatik ışık iki eşit yoğunlukta ayrılır. Işığın biri örnekten geçerken diğeri de referanstan geçer. İnce film ölçümlerinde ise referans olarak temiz boş cam kullanılır. Bu ışık demetlerinin yoğunluğu elektronik dedektörlerle ölçülerek karşılaştırılır. Referans ışığının yoğunluğu az ya da hiç ışık absorplamadığı için I_0 değerindedir. Örnek ışık yoğunluğunda ise ışığın belirli bir miktarı absorplanacağı için I değerinde olacaktır (Şekil 3.6). Lambert-Beer yasasına göre;

$$\alpha = \log I_0 / I, T = I / I_0 \quad (3.2)$$

Eğer numune herhangi bir absorpsiyon yapmıyorsa, A: 0 ve T: 1 dir.

Absorpsiyon aynı zamanda absorpsiyon katsayısı, ışığın numune içinde aldığı yol ve derişimle doğru orantılıdır.

$$\alpha = \epsilon l c \quad (3.3)$$

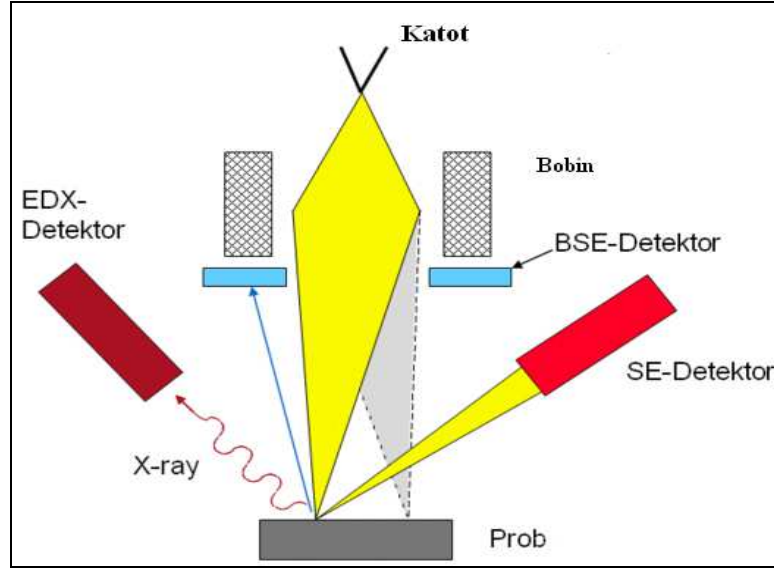


Şekil 3.7. Işığın numune içinden geçişi.

3.3.3. AFM (Atomic Force Microscope) ve SEM (Scanning Electron Microscope)

SEM, yüksek enerjili elektron ışınıyla numuneyi tarayarak numune yüzeyini görüntüler. Elektronların numuneyi oluşturan atomlarla etkileşmesi sonucu sinyaller oluşur. Üretilen bu sinyaller numunenin yüzey topolojisi, kompozisyonu ve elektriksel iletkenliği gibi özellikleri hakkında bilgi verir. SEM tarafında üretilen sinyaller; ikincil elektronları, geri saçılan elektronları (BSE), karakteristik X-ışınlarını, katodoluminesans, örnek akımı ve iletim elektronlarını içerir. Sinyallerin tüm tiplerini belirlemek için özel dedektörler gerekmektedir. Tek bir makine üzerinde genelde bütün veriler tespit edilemez. Sinyaller, numune yüzeyinin yakınındaki veya yüzeyindeki atomlarla elektron ışınının etkileşmesi sonucunda oluşur. SEM, numune yüzeyinin çok yüksek çözünme görüntüsünü verebilir. Numune yüzeyinin aşağı yukarı 1-5 nm boyutunu detaylandırarak açığa çıkarır. Taramalı elektron mikroskopları (SEM), bir numunenin yüzey yapısını anlamak için kullanılan karakteristik üç boyutlu görüntüsünü veren çok büyük alan derinliğine

sahiptir. Geri saçılmış elektronlar, elastik saçılmayla örnekten yansıyan elektron ışınlarıdır. BSE, karakteristik X-ışınlarından oluşan spektrum aracılığıyla analitik SEM görüntüleri için kullanılır. BSE sinyalinin yoğunluğu numunenin atom numarası (Z) ile ilgili olduğu için BSE numunede ki farklı elementlerin dağılımı hakkında bilgi sağlayabilir. Karakteristik X-ışınları, elektron ışınının numunenin iç kabuğunda bulunan bir elektron yer değiştirdiği zaman yayımlanır. Boşalan yer yüksek enerjili elektronlar tarafından doldurularak, karakteristik X-ışınlarının oluşmasına neden olur. Bu karakteristik X-ışınları numunelerin bileşimini oluşturan elementlerin miktarını belirlemek için kullanılır. Şekil 3.8’de taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.8. SEM mikroskobunun yapısı.

Filmlerin yüzey özellikleri EVO40-LEO marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiş ve filmlerin elemental analizleri bu cihaza bağlı Enerji Dispersive X-ray Analysis (EDX) sistemi yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

İnce filmlerin kalınlığı Beeco Nanoscope marka atomik kuvvet mikroskobuyla (AFM) tayin edilmiştir.

Birkaç atomdan 100 µm kalınlığa kadar olan filmler ince film olarak tanımlanır ve bu değerden daha büyük kalınlığa sahip olan filmler kalın film olarak kabul edilir. Eğer

retilen filmler girişim deseni verirlerse filmlerin kalınlığını belirlemek için zarf metodu da kullanılabilir.

3.3.4. Çözelti Hazırlamada Kullanılan Cihazlar

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

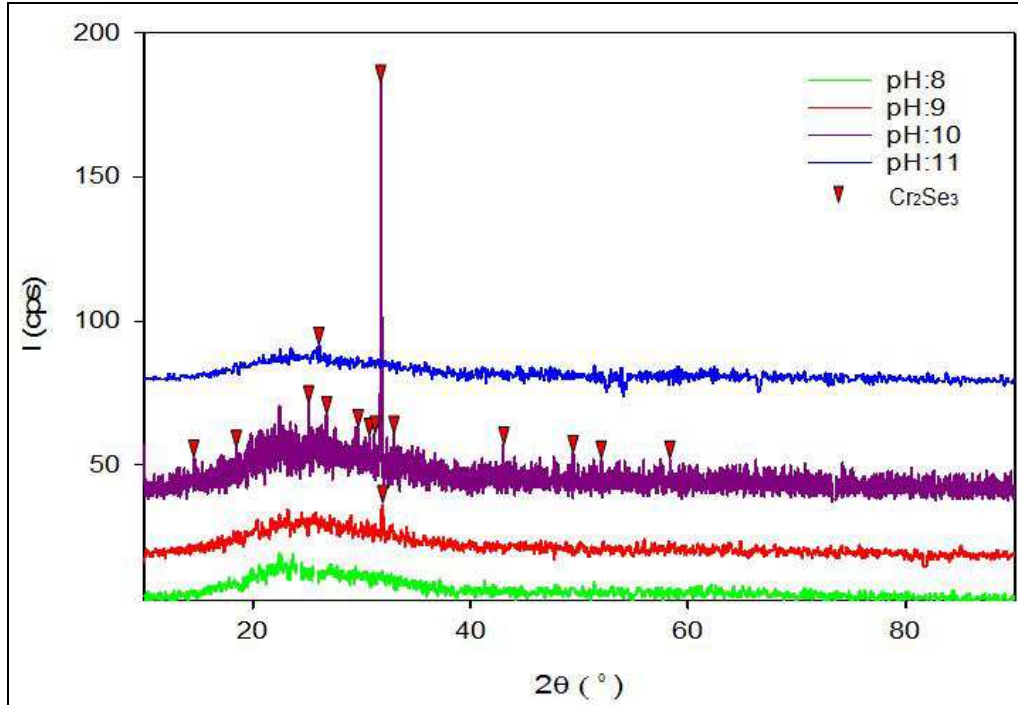
BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. FİMLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ VE ANALİZİ

4.1.1. XRD Analizi

CrSe ince filmlerin XRD desenleri $\text{CuK}_{\alpha 1}$ radyasyon kaynaklı Bruker AXS D8 Advance model X-ışını difraksiyon cihazı kullanılarak 10° - 90° arasında dakikada 3° taranarak incelenmiştir. Kimyasal banyonun pH değerleri 8, 9, 10 ve 11 olmak üzere, üretilen CrSe ince filmlerin XRD desenlerinden yararlanılarak yapısal özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.



Şekil 4.1. pH: 8; 9; 10 ve 11 değerlerinde üretilen CrSe ince filmlerinin XRD desenleri.

Şekil 4.1’de pH: 8; 9; 10 ve 11 değerlerinde CBD metodu ile büyütülen ince filmlerin XRD desenleri verilmiştir. Bütün filmler için depolama zamanı ve depolama sıcaklığı aynı tutulmuştur. Diffract Plus EVA programı ile pH değerlerine göre filmlerin XRD desenleri incelendiğinde; pH: 10 değerinde büyütülen ince filmin Cr₂Se₃ kristalleri şeklinde büyüdüğü görülmektedir. Aynı depolama zamanı ve sıcaklığında büyütülen filmlerin kalınlıkları çözelti pH değerinin artması ile artmaktadır ve Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Buna göre film kalınlıklarının ince olmasından dolayı XRD pik şiddetleri düşük çıkmıştır, ancak elde edilen düşük şiddetlerdeki pikler, 40-1403 ve 23-930 pdf. no’lu literatür ile birebir karşılaştırılmıştır ve aynı açı değerinde zayıf Cr₂Se₃ pikleri indislenmiştir. pH: 8; 9 ve 11 değerlerinde üretilen filmlerin XRD desenleri incelendiğinde genel olarak amorf yapıya sahip oldukları tespit edilmiştir ve 32.08° kırılma açısında Cr₂Se₃ bileşiğine işaret eden zayıf pik belirlenmiştir. pH: 10 değerinde büyütülen ince filmin XRD indislemesi sonucu Cr₂Se₃ kristalleri şeklinde büyüdüğü, en şiddetli pik 2θ = 32,01° kırılma açısında gözlenmiştir. Bu en şiddetli pike göre, Cr₂Se₃ kristalinin örgü parametreleri a=6,32 Å, b=3,62 Å, c=11,77 Å, (h k l) kristal yönelimi (0 0 4) ve kristal yapısı ortorombik olarak belirlenmiştir. Ayrıca ASTM standartlarına göre Cr₂Se₃ ince filminin yapısı rombohedral, kristal örgü parametreleri a=6,25 Å, c=17,31 Å, (h k l) kristal yönelimi (0 1 5) ve filmlerin rengi siyahtır. ASTM 73-938 Cr_{2,8}Se₄ bileşiği için kırılma açısı 2θ=30.631°, kristal örgü parametreleri a=13,13 Å, b=6,27 Å, c=3,59 Å, (h k l) kristal yönelimi (4 0 0) ve kristal yapısı monoklinik olarak verilmiştir. Bettinger ve arkadaşları tarafından aynı açıda Cr₂Se₃ bileşiği üretilmiştir [50]. Ayrıca Bettinger ve arkadaşları CuCr₂Se₃ manyetik filmini üretmeye çalışırken 30,60° kırılma açısında Cr_{2,8}Se₄ bileşiğine ait piki gözlemlemişlerdir. Çalıştıkları Cr₂Se₃ bileşiğinin kristal yapısını rombohedral olarak bulmuşlardır.

Ortorombik kristal yapısı için Bragg düzlemler arası mesafe,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

(4.1) formülü ile hesaplanmaktadır [51]. (0 0 4) düzlemi boyunca yönelen Cr₂Se₃ kristalleri için düzlemler arası mesafe 2,94 Å olarak bulunmuştur. Bu çalışmada elde

edilen kristalografik parametrelerin, ASTM standartları ve Bettinger'in çalışmalarında elde edilen sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu görülmektedir [50].

Cr₂Se₃ kristalinin tane boyutu X-Powder bilgisayar programı yardımı ile ve Debye Scherrer formülü ile XRD deseninin en şiddetli pikinden yararlanılarak,

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

formülü ile hesaplanmıştır [52]. Burada D tane boyutu, λ X-ışını dalga boyu, β max. pikin yarı genişliği ve θ Bragg açısıdır. pH: 10 değerinde büyütülen Cr₂Se₃ kristali için tane boyutu 3,55 nm olarak elde edilmiştir. Dislokasyon yoğunluğu (δ),

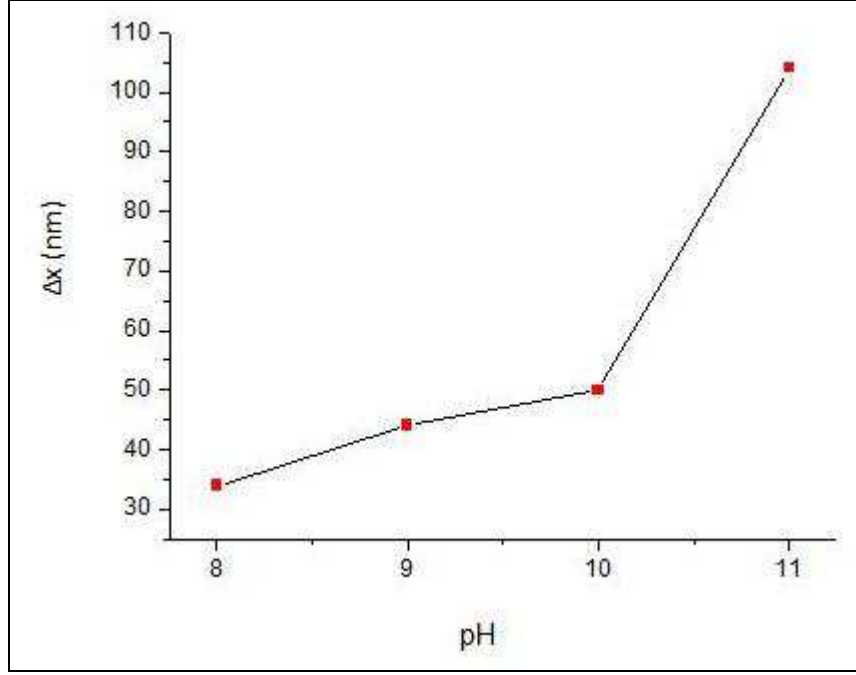
$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4.3)$$

formülü ile hesaplanmaktadır [53]. Dislokasyon yoğunluğu kristalin birim alan başına dislokasyon çizgilerinin uzunluğu olarak tanımlanır. pH: 10 değerinde büyütülen Cr₂Se₃ kristalinin dislokasyon yoğunluğu $7,91 \times 10^{16}$ lines/m² olarak hesaplanmıştır. Üretilen ince filmler için birim hacim başına düşen kristallenme sayısı,

$$N = \frac{\Delta x}{D^3} \quad (4.4)$$

(4.4) denklemi ile ifade edilmektedir [54]. Burada N birim hacim başına kristallenme sayısı, Δx film kalınlığı, D ise tane boyutudur. pH: 10 değerinde büyütülen Cr₂Se₃ kristali için birim hacim başına düşen kristallenme sayısı ise $9,80 \times 10^{26}$ 1/m³ olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada CrSe ince film kalınlıklarının pH değerlerine göre değişim grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir.

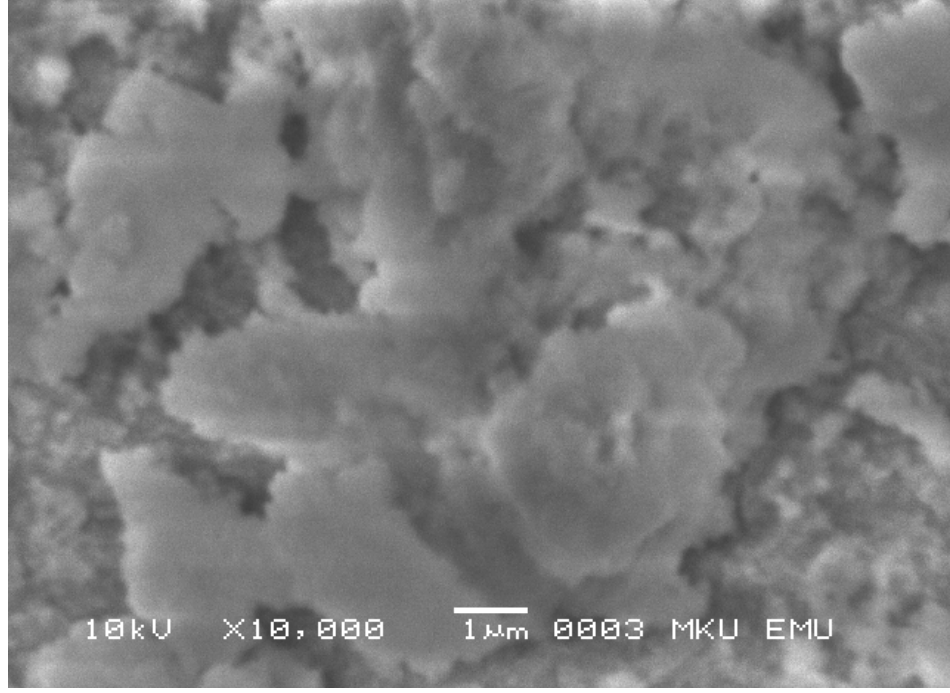


Şekil 4.2. CrSe ince filmlerin kalınlıklarının pH değerlerine göre değişimi.

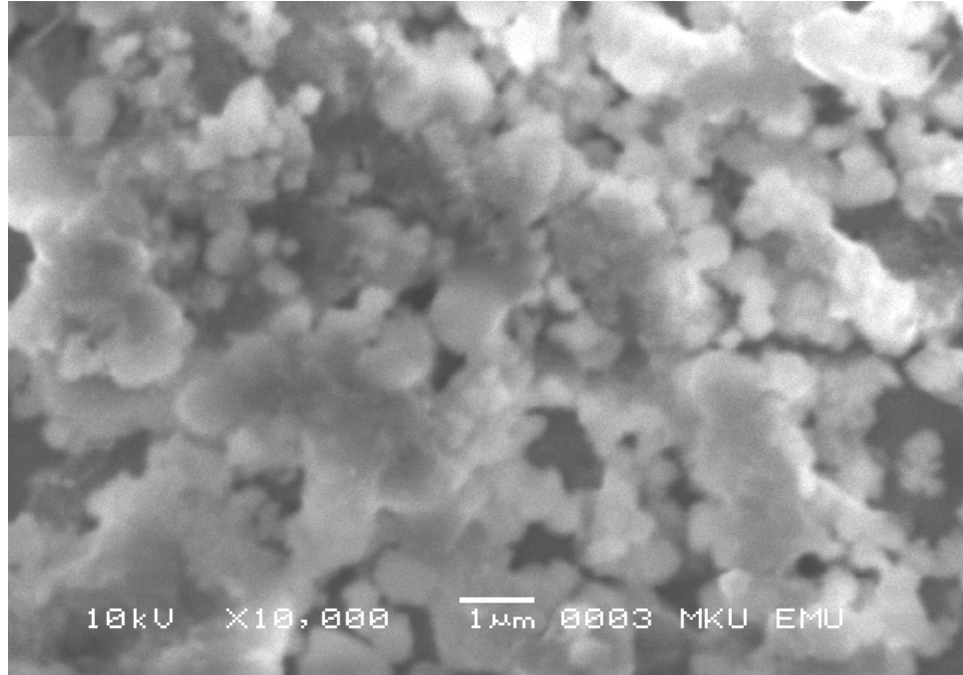
CrSe ince filmlerin kalınlığı Beeco Nanoscope marka atomik kuvvet mikroskopuyla (AFM) tayin edilmiştir. Bu ince filmlerde yüzey her yerde homojen değildir, bazı yerlerde yığılma daha fazladır, bazı yerlerde ise daha seyrek. Bu nedenle, AFM ile ortalama film kalınlığı ölçülmüştür ve hesaplamalar bu ortalama film kalınlığı üzerinden yapılmıştır. Grafikten de görüldüğü üzere aynı depolama zamanı ve sıcaklığında büyütülen CrSe ince filmleri için çözeltilerin pH değerleri arttıkça film kalınlığının da arttığı görülmektedir.

4.1.2. Yüzey Özellikleri

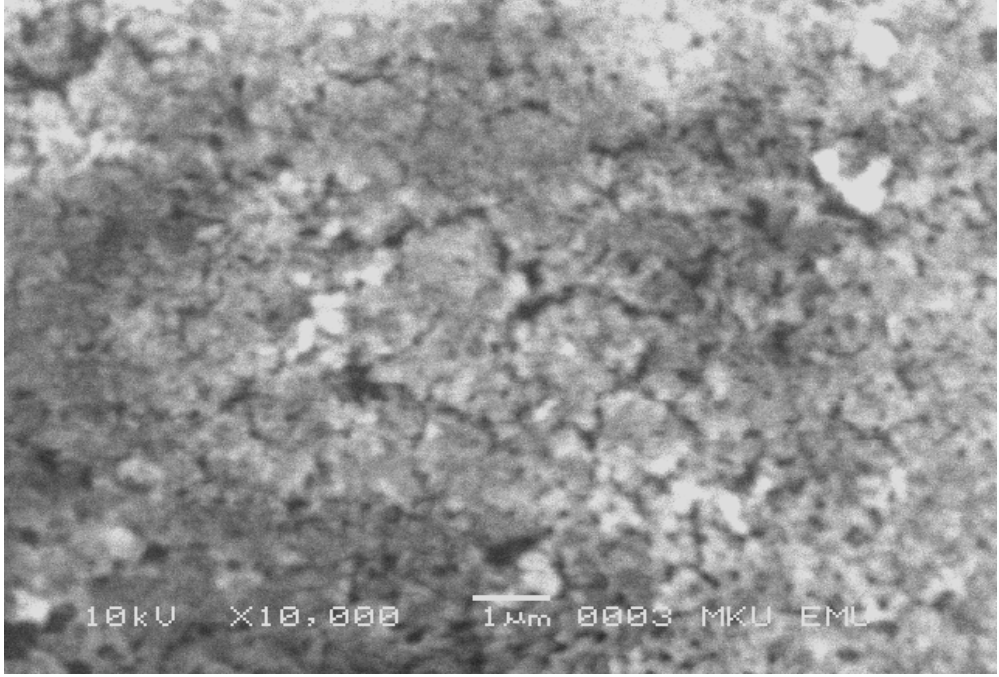
pH değerlerine bağlı olarak CBD metodu ile üretilen CrSe ince filmlerinin yüzey morfolojileri EVO40-LEO marka taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Aynı depolama zamanı ve sıcaklığında, sadece çözelti pH değerine bağlı olarak üretilen bu ince filmlerin yüzey morfolojilerinin değişimi optik özellikleri önemli ölçüde etkileyecektir. CrSe ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.3; 4.4; 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.



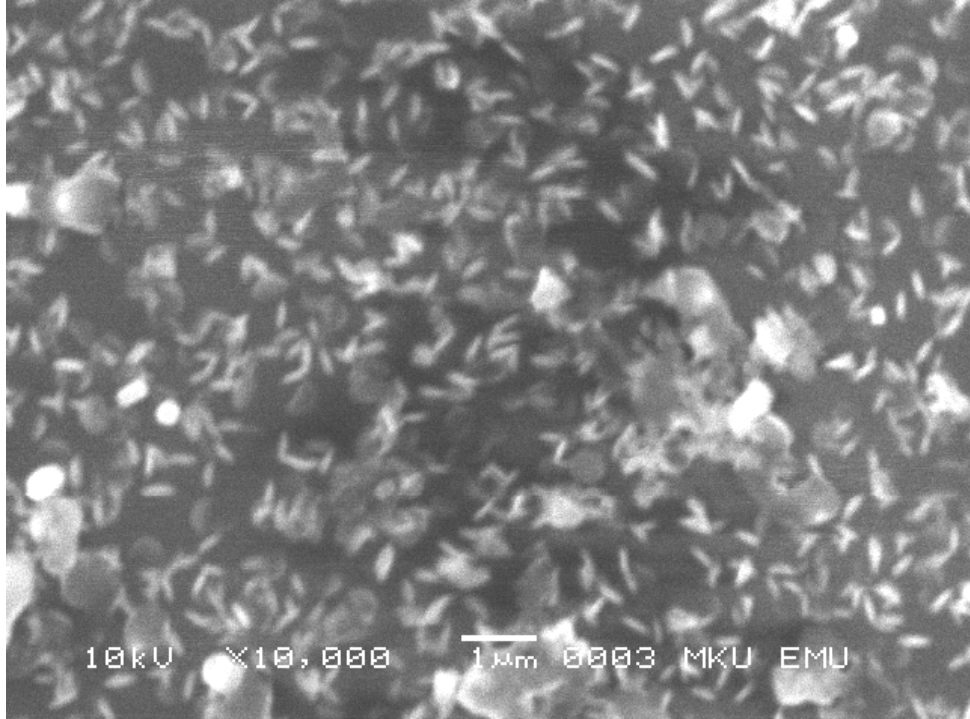
Şekil 4.3. pH: 8 değerinde büyütülen CrSe ince filminin SEM görüntüsü.



Şekil 4.4. pH: 9 değerinde büyütülen CrSe ince filminin SEM görüntüsü.



Şekil 4.5. pH: 10 değerinde büyütülen Cr₂Se₃ ince filminin SEM görüntüsü.



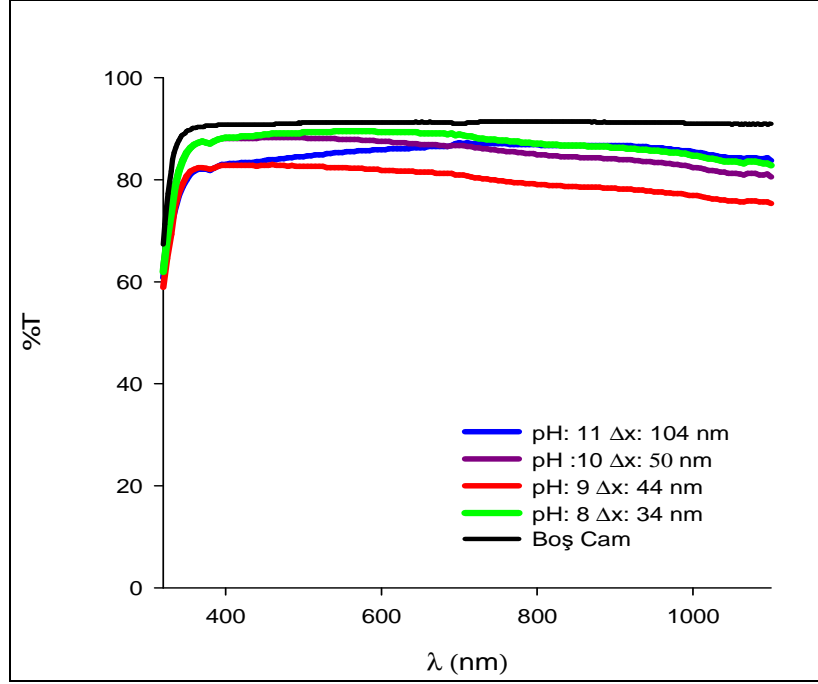
Şekil 4.6. pH: 11 değerinde büyütülen CrSe ince filminin SEM görüntüsü.

SEM fotoğraflarından da görüleceği üzere pH: 8 değerinde büyütülen film dışında diğer filmlerin yoğun yapılı ve alttabana oldukça iyi tutunduğu görülmektedir.

Çözelti reaksiyonu yavaş olduğundan küçük parçacıklar alttabana yerleştikten sonra büyük parçacıklar onların üzerine yerleşmiştir. Filmlerin yüzeyinde bir çatlaklık yoktur. Çözelti pH'sının artması ile filmlerin kalınlığı artmaktadır ve amorf yapıdan kristal yapıya geçiş net bir şekilde görülmektedir. Yapıdaki kusurların miktarı ve tane sınırlarındaki artış tane boyutlarını belirlemektedir. Filmlerin hepsi homojen olmadığı için bazı bölgelerinde farklı yüksekliklerde ve farklı boyutlarda yığılmalar dikkat çekmektedir. Yüzeyin bu bölgeleri atomların tercihli büyüme yönlerine işaret etmektedir ki kullanılan cam alttabanların amorf olması, alttaban ve film arasındaki sıcaklık farklılığı, kimyasal reaksiyonun hızı gibi etmenler önemli bileşenlerdir. pH: 10 değerinde büyütülen Cr_2Se_3 ince filmin SEM görüntüsü incelendiğinde diğer filmlere göre daha homojen olduğu görülmektedir ve ayrıca dislokasyon yoğunluğu oldukça düşüktür. Bu da gösteriyor ki pH: 10 değerinde çözültideki iyonlar amorf cam üzerine çekirdeklenmeye başladıktan sonra reaksiyonun hızı ve malzemenin eklenme kinetiği önemli bir rol oynamıştır. pH: 11'de depolanmış CrSe ince filminin SEM görüntüsü incelendiğinde, taneciklerin oldukça küçük, iğnemsî bir yapı oluşturduğu, seyrek ve dağınık olarak yerleştiği yani aralarında oldukça boşluk olduğu bir yapı görülmektedir. Filmlerin yüzey özellikleri çözelti pH değeri, depolama zamanı, çözelti konsantrasyonu, çözelti sıcaklığı, alttaban yapısı ve sıcaklığı gibi fiziksel faktörlerle oldukça etkilendiği yapılan araştırmalarla da kanıtlanmıştır. Sadece yüzey özellikleri değil, bunlara bağlı olarak pH değerinin artmasıyla birlikte film kalınlığının da önemli ölçüde değiştiği incelemelerle tespit edilmiştir ki, filmlerin optik özellikleri de buna bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

4.2. FİMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

CBD yöntemiyle cam alttabanlar üzerine büyütülen CrSe ince filmlerinin optik karakterizasyonunu belirlemek için oda sıcaklığında UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak $\lambda = 190 - 1100$ nm dalga boyu arasında spektrum ölçümleri alınmıştır.

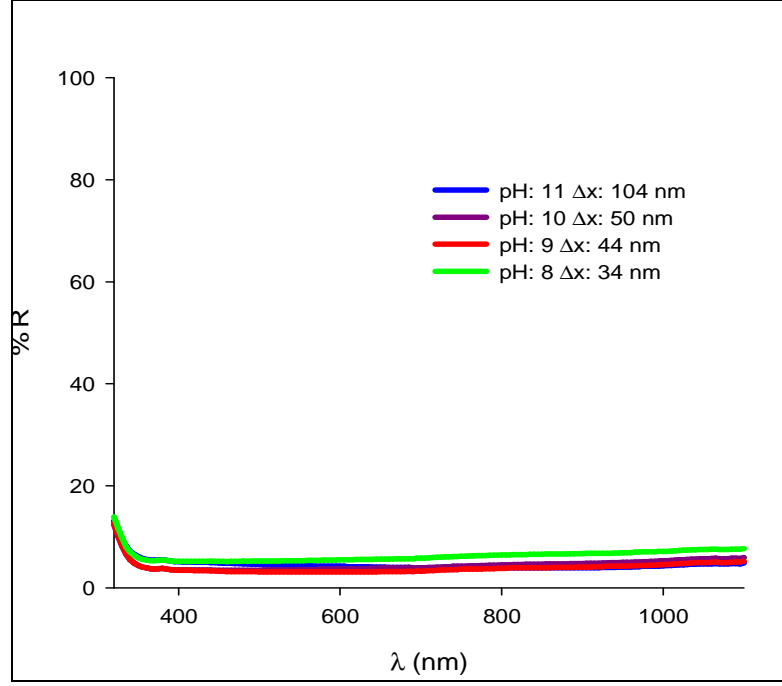


Şekil 4.7. CrSe ince filmlerinin % geçirgenlik değerlerinin dalga boyuna göre değişimi.

Şekil 4.7’de CrSe ince filmlerinin % geçirgenlik değerlerinin dalga boyuna göre değişim grafiği verilmiştir. Film kalınlıklarının ince olmasından dolayı, sonuçların doğruluğunu kontrol etmek için boş camın geçirgenlik değeri de ölçülmüştür. Filmlerin cam üzerine büyütülmesinden dolayı optik özellikleri 400-700 nm (görünür bölge) dalga boyları arasında incelenmiştir. Yaklaşık görünür bölge civarında pH: 8, 9, 10, 11’de büyütülen ince filmlerin sırasıyla % geçirgenlik değerleri % T: 82,89; 80,00; 78,54; 79,05 ve boş camın % geçirgenlik değeri ise % T: 90, 36 olarak elde edilmiştir. Şekil 4.7’de görüldüğü üzere görünür bölgeye yaklaştıkça keskin bir artışın olduğu, görünür bölgede ise % geçirgenliğin yaklaşık sabit olarak ilerlediği gözlemlenmiştir. Filmlerin yansımaya katsayısı R, elde edilen geçirgenlik değerlerinden ve absorban spektrasından yararlanılarak,

$$T = (1 - R)^2 \exp(-A) \quad (4.5)$$

denkleminde hesaplanmıştır [55].



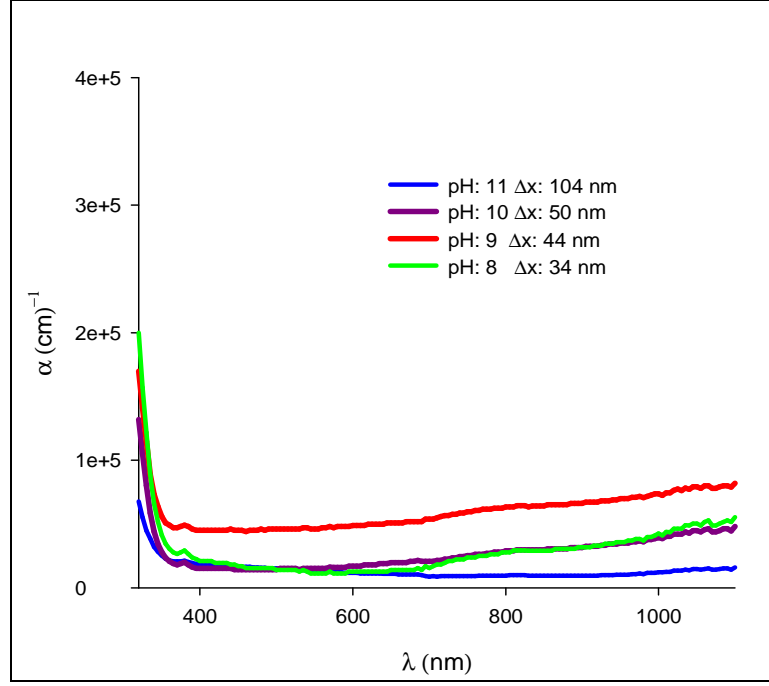
Şekil 4.8. CrSe ince filmlerinin % yansıtma değerlerinin dalga boyuna göre değişimi.

Şekil 4.8’de ise CrSe ince filmlerinin % yansıtma değerinin dalga boyuna karşı değişim grafiği verilmiştir. pH: 8, 9, 10, 11’de büyütülen ince filmler için görünür bölgede (400-700 nm) sırasıyla % yansıtma değerleri % R: 3,76; 5,32; 4,08; 5,44 olarak elde edilmiştir. Şekil 4.8’de görüldüğü üzere düşük dalga boylarında yansıtma azalmış görünür bölgede ise sabit olduğu gözlemlenmiştir.

Geçirgenlikten türetilen absorptans değerleri, foton enerjisi ve absorpsiyon köşesi oluşumunun bir fonksiyonudur. İnce filmler için absorpsiyon katsayısı,

$$\alpha = \frac{A \ln 10}{\Delta x} \quad (4.6)$$

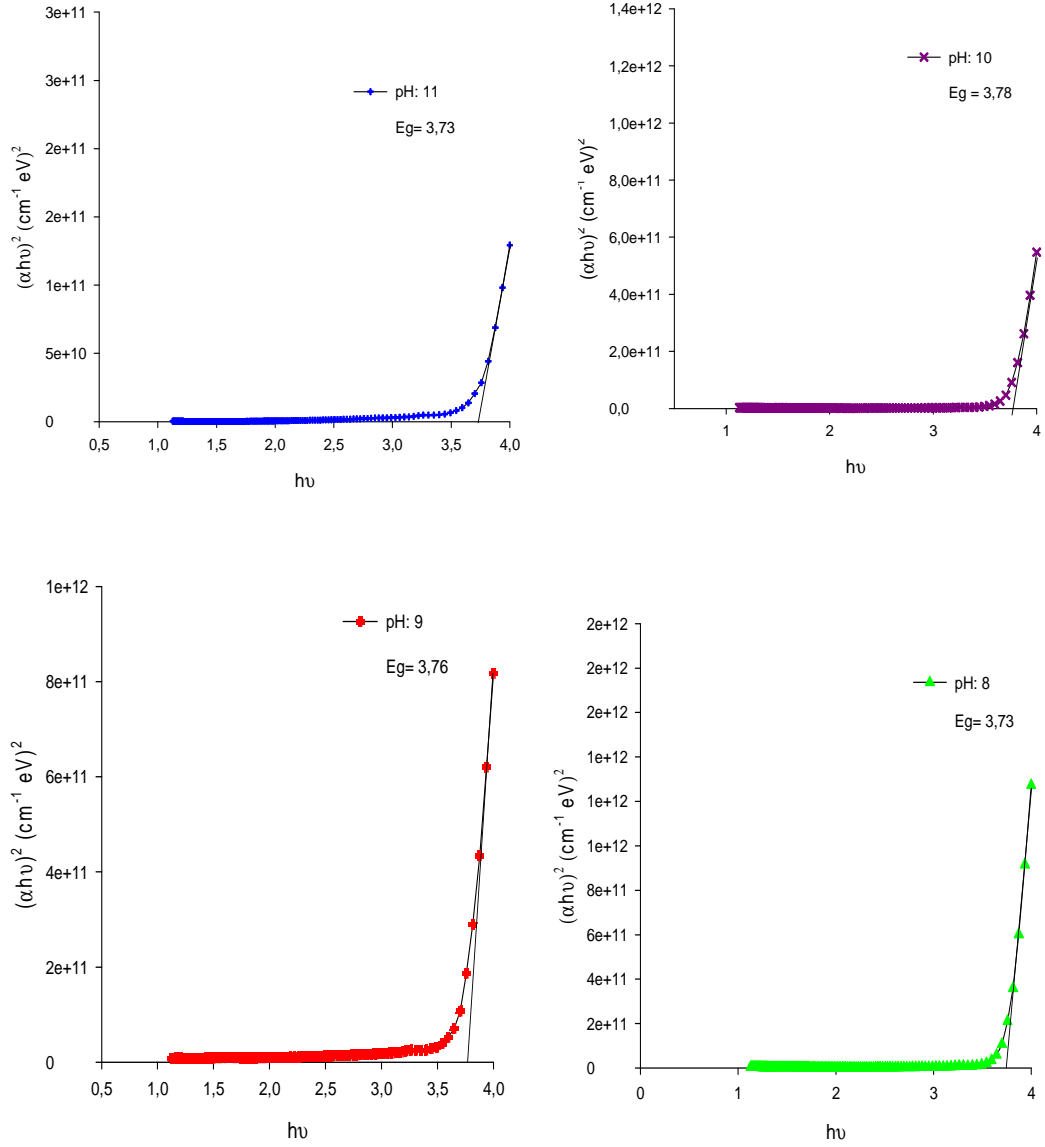
(4.6) denklemi ile ifade edilir [56]. Burada A filmin absorptansı, Δx film kalınlığı ve α absorpsiyon katsayısıdır. 190 ile 1100 nm dalga boyu aralığında pH: 8, 9, 10, 11’de büyütülen ince filmler için absorpsiyon katsayısı değişimi Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. CrSe ince filmleri için absorpsiyon katsayılarının dalga boyuna göre değişimi.

pH: 8, 9, 10, 11’de büyütülen ince filmler için absorpsiyon katsayıları $\times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ’in üstel fonksiyonu olarak değişmektedir. Genel olarak Şekil 4.9’u incelediğimizde düşük dalga boylarında absorpsiyon katsayılarında bir azalış, görünür bölgede ise yaklaşık sabit kaldığı görülmektedir.

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



Şekil 4.10. CrSe ince filmlerinin E_g değerleri.

Absorpsiyon katsayısı α , ışığı absorbe etmeden önce malzemenin özel dalga boylu ışığı ne kadar içerisinde nüfuz ettiğinin bir ölçüsüdür. Absorpsiyon katsayısının bulunması ile optik bant aralığı veya yasak enerji bant aralığı değeri,

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.7)$$

denklemden hesaplanır [57]. Burada α , absorpsiyon katsayısı, $h\nu$ foton enerjisidir, A numunenin absorbans değeri, n direkt ve indirekt geçişler için sırası ile $n=1/2$ ve 2

değerini alır [58]. Malzemenin bant yapısı kristallenmeye ve film kalınlığına bağlı olarak hem direkt hem de indirekt geçişler oluşturur. Ancak ilk önce direkt geçişler meydana gelir. Filmlerde direkt geçişler için $(\alpha h\nu)^2$ ' nin $(h\nu)$ ' ye göre değişim grafikleri Şekil 4.10'da verilmiştir.

Grafikten görüleceği üzere keskin çizgilerin $\alpha = 0$ 'da enerji eksenini kestiği nokta yasak enerji bant aralığını verir. Buna göre pH: 8, 9, 10, 11' de üretilen CrSe ince filmleri için E_g değerleri sırasıyla $E_g = 3,73; 3,76; 3,78; 3,73$ ($\text{cm}^{-1} \text{ eV}$)² olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre filmlerin kalınlıklarının artması ile E_g değerlerinin arttığı yani kimyasal banyonun pH değerlerinin artması ile E_g değerlerinin arttığı açıkça görülmektedir.

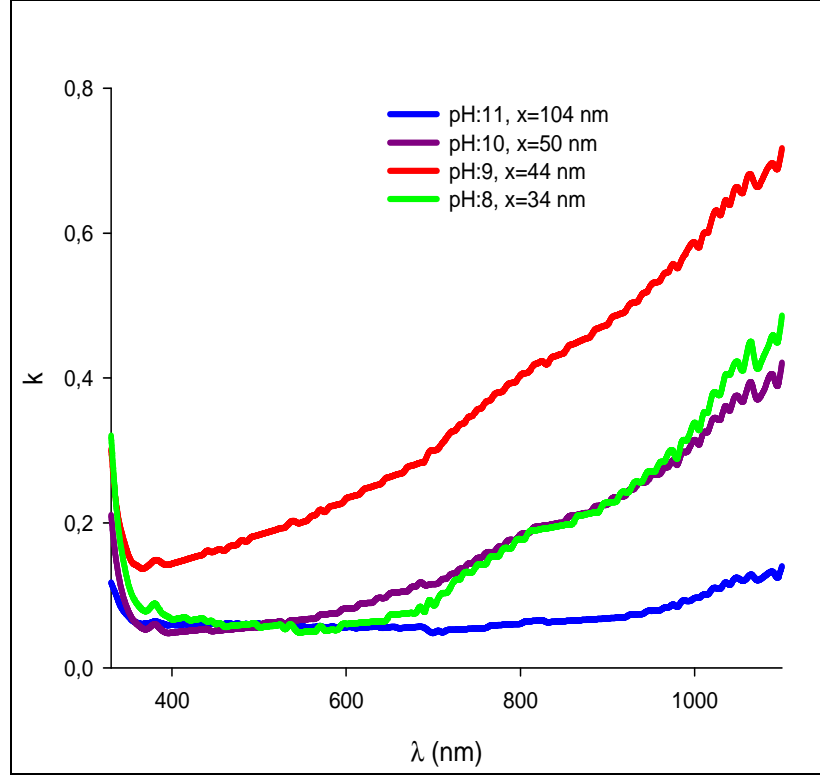
Verilen bir frekansta bir elektromanyetik ışınım tarafından malzemenin uyarıya nasıl cevap vereceğini karakterize eden bazı optiksel parametreler vardır. Bu optik sabitler kompleks kırılma indisi,

$$n_r = n + ik \quad (4.8)$$

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

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (4.9)$$

denklemleri ile ifade edilmektedir [59].

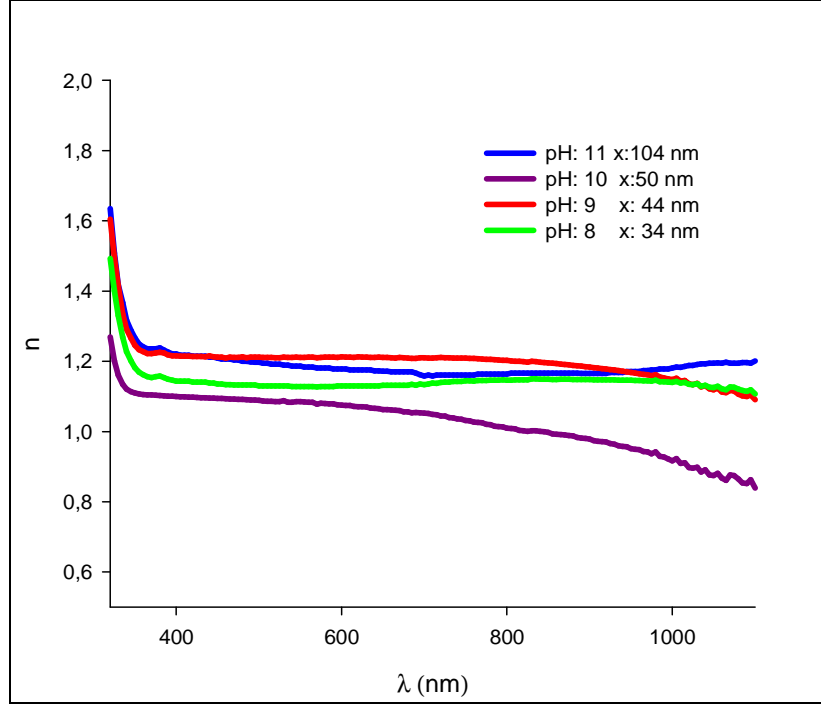


Şekil 4.11. CrSe filmlerinin sönüm katsayısının dalga boyuna göre değişimi.

Şekil 4.11’de CrSe ince filmlerinin pH değerlerine göre sönüm katsayılarının dalga boyuna karşı değişim grafiği verilmiştir. Yaklaşık görünür bölge civarında pH: 8, 9, 10, 11’de üretilen ince filmlerin sırasıyla sönüm katsayıları $k = 0,055$; $0,079$; $0,127$; $0,116$ nm olarak hesaplanmıştır. İnce filmler için kırılma indisi,

$$n_r = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (4.10)$$

denklemleri ile ifade edilmektedir [60].



Şekil 4.12. CrSe filmlerinin kırılma indisinin dalga boyuna göre değişimi.

Şekil 4.12’de CrSe ince filmlerinin pH değerlerine göre kırılma indislerinin dalga boyuna karşı değişim grafiği verilmiştir. pH: 8, 9, 10, 11’de büyütülen ince filmlerin yaklaşık görünür bölge civarında sırasıyla kırılma indisleri $n= 1,481; 1,599; 1,481; 1,608$ nm olarak belirlenmiştir.

Denklem (4.9) ve (4.10)’dan görüleceği üzere kırılma indisi n' in (k) sönüm katsayısı ve R yansımaya katsayısına bağlı olarak azalacağını, sönüm katsayısı (k) ’nın λ dalga boyu ve α absorpsiyon katsayısına bağlı olarak değiştiği gözlemlenmektedir.

Bir diğer kompleks optik sabit ise kompleks dielektrik fonksiyonu olarak,

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (4.11)$$

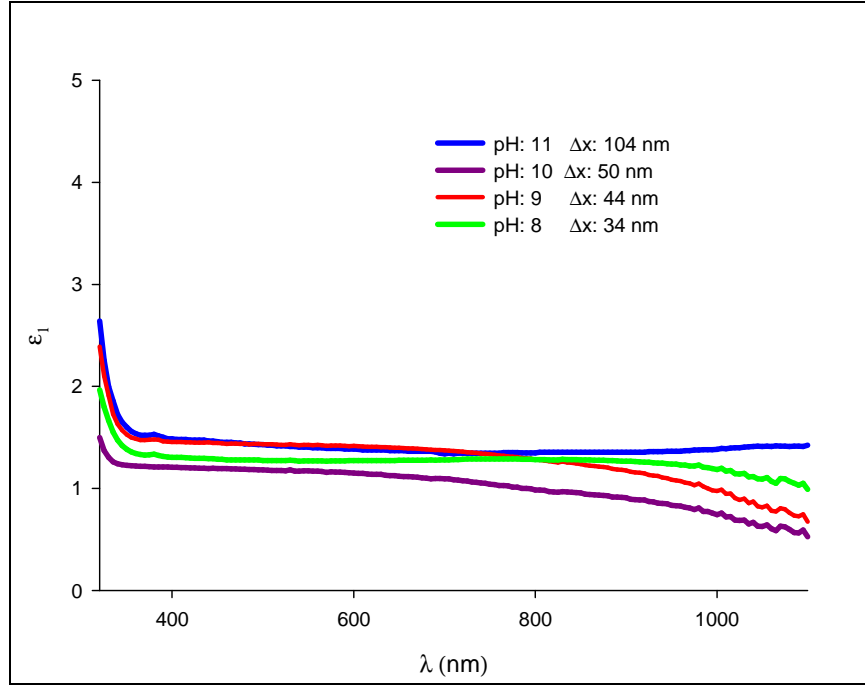
denklemleri ile ifade edilmektedir [59]. Dielektrik sabitinin reel kısmı,

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (4.12)$$

denklemleri ile ifade edilir [59]. İmajiner kısmı ise,

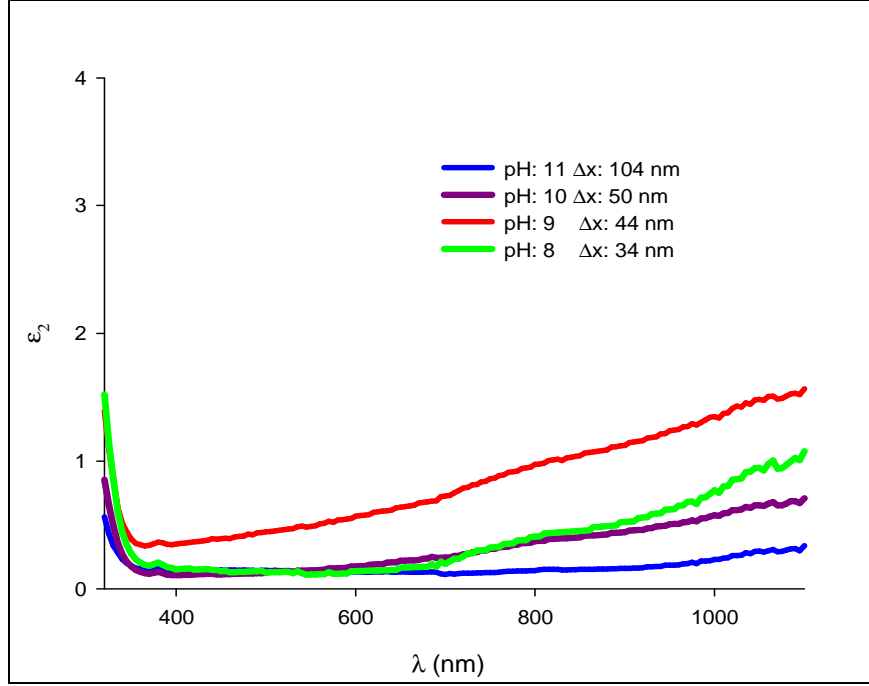
$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (4.13)$$

denklemleri ile ifade edilmektedir [59]. Her ikisi de kırılma indisi ve sönüm katsayısına bağlı olarak değişmektedir. Kompleks dielektrik katsayısında gerçekte ve imajiner kısımlar yasak enerji bant aralığı ve durum yoğunluğu ile ilgilidir.



Şekil 4.13. CrSe ince filmlerin dielektrik sabitinin reel kısımlarının dalga boyuna göre değişimi.

Şekil 4.13'te CrSe ince filmlere ait dielektrik sabitlerinin reel kısımlarının dalga boyuna göre değişim grafiği verilmiştir. Görünür bölge civarında pH: 8; 9; 10; 11'de üretilen ince filmlerin sırasıyla ε_1 değerleri $\varepsilon_1 = 1,3309; 1,4743; 1,2175; 1,522$ nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.14. CrSe ince filmlerin dielektrik sabitlerinin imajiner kısımlarının dalga boyuna göre değişimi.

Şekil 4.14'te CrSe ince filmlerin dielektrik sabitlerinin imajiner kısımlarının dalga boyuna göre değişim grafiği verilmiştir. Görünür bölge civarında pH: 8; 9; 10; 11'de büyütülen ince filmlerin sırasıyla ϵ_2 değerleri $\epsilon_2 = 0,871; 0,3345; 0,1215; 0,1491$ olarak belirlenmiştir. Üretilen filmlerin pH değerleri, film kalınlıkları ve çözelti konsantrasyonları optik özellikleri önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Bu çalışmada CBD metodu ile üretilen CrSe ince filmleri için incelemiş olduğumuz optik özellikleri literatürde bulunamadığından sonuçlarımız karşılaştırılamamıştır.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada amorf cam alttabanlar üzerine 40 °C' de 3 saatte pH değerlerine bağlı olarak CrSe ince filmleri kimyasal banyo depolama (CBD) metodu ile büyütülmüştür. Kimyasal banyo depolama yöntemi; ucuz, hazırlaması kolay ve gerekli aletleri herhangi bir kimya laboratuvarında bulanabilecek bir yöntem olmasına rağmen, alttaban üzerinde çalışılan malzemeyi oluşturmak için reaksiyonun yavaş olmasını sağlayacak şartların oluşması gerekir. Reaksiyonun hızını ayarlamak için farklı öncüller, çözelti sıcaklığı, alttaban sıcaklığı ve pH değerleri kontrol edilmelidir. Bu çalışmada depolama zamanı ve depolama sıcaklığı sabit tutularak sadece çözelti pH değerlerine bağlı olarak (pH: 8, 9, 10 ve 11'de) CrSe ince filmler büyütülmeye çalışıldı. İncelemeler sonucunda yapısal kusurların en aza indiği, iyi kristallenmelerin olduğu ve yüzeyin homojen olduğu filmler pH: 10 değerinde elde edilmiştir. Üretilen CrSe ince filmlerin yapısal özellikleri ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Ayrıca absorpsiyon katsayısı, kırılma indisi, sönüm katsayısı, geçirgenlik, yansıma, enerji bant aralıkları ve dielektrik sabitleri gibi filmlerin optik özellikleri incelenmiştir.

Farklı pH değerlerinde elde edilen filmlerin SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda alttaban üzerindeki kümeleşme ve yapışma oranı azaldıkça filmlerin kristal yapıdan uzaklaşıp amorf yapıya yaklaştığı görülmüştür. Ayrıca AFM ile ölçülen filmlerin kalınlık (Δx) değerleri, çözelti sıcaklığı, çözelti pH değerleri ve depolama zamanının optik özellikleri oldukça etkilediği deneyler sonucunda gözlenmiştir. Bundan sonra ise üretilen bu filmlerin elektriksel özellikleri, manyetik özellikleri ve yüzey enerjileri ölçülerek literatüre katkı sağlanabilir. Bu tip yarıiletken ince filmler kastedilen metotla üretilerek sensör, dedektör, mikroelektronik endüstrisi, güneş panelleri ya da güneş pilleri için kullanım alanları genişletilebilir.

KAYNAKLAR

1. Kılınç, T., “Zn_{1-x}Fe_xS ince filmlerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, 40-50 (2006).
2. Uyar, T., Aksoy, S. ve İnam, R., “Genel Kimya”, *Palme Yayınevi*, İstanbul, 750 (2006).
3. Malte, B., Jon, T., Enno, M., Ragnar, K., Wolfgang, B., Dietrich, H. and Wolfgang, J., “A study of the reactivity of elemental Cr/Se/Te thin multilayers using X-ray absorption spectroscopy”, *Journal of Solid State Chemistry*, 179: 3330-3337 (2006).
4. Koyoma, M., Hoppa, N., Tamura, M., Horada, J., Mihara, T., Furuta, A., Nakatake, M., Sato, H., Taniguchi, M. and Ueda, Y. “Photoemission and ultraviolet inverse-photoemission studies of CrSe with NiAs-type crystal structure”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 78: 83-86 (1996).
5. Çağlar, Y., “CdZnSSe yarıiletken filmlerinin bazı elektriksel ve optik özellikleri”, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 10-20 (2001).
6. Güneri, E., “Kimyasal depolama yöntemiyle elde edilmiş SnS ince filmlerinin yapısal elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 15-25 (2009).
7. Kınıkoğlu, N. G., “Malzeme Bilimi ve Mühendisliği”, *Yıldız Teknik Üniversitesi Yayını*, İstanbul, 890 (2001).
8. Kırmızıgül, F., “CdO ince filmlerinin püskürtme yöntemiyle hazırlanması”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 35-45 (2008).
9. İnternet: Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi “Optoelektronik”, www.acikders.org.tr/pluginfile/1050/mod_resource/content/Bölüm-1 (2013).
10. Aksoy, Ç., “(In₁₀Ga₉₀)Se yarıiletken kristalinin ve amorf ince filmlerinin doğrusal olmayan optik soğurma özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 65-75 (2011).
11. Göde, F., “Kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen ZnS yarıiletken filmlerin yapısal optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 55-65 (2007).

12. Ateş, A., Yıldırım, M. and Gurbulak, B, “ Absorption measurement and urbach’s rule in InSe and InSe: Ho 0,0025, InSe: Ho 0,025 single crytals”, *Opt. Mater.* 28: 488-493 (2006).
13. Metin, H., “Çok tabanlı yarıiletken ince film aygıtlarının üretimi ve modellenmesi”, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 25-30 (2002).
14. Erat, S., “Kimyasal depolama yöntemiyle elde edilen CdSe ince filmlerinin optik özellikleri ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin, 145 (2007).
15. Hass, G. and Thun R. E., “ Physics of thin films advances in research and development”, *Acedemic Press*, USA, 5: 341 (1969).
16. Sze, S. M., “Physics of Semiconductor Devices”, *John Wiley & Sons Inc.*, USA, 870 (1981).
17. Baydar, T., “GaS ince filmlerin CBD yöntemiyle büyütülmesi ve özelliklerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kars, 120 (2011).
18. Pejova, B. and Grozdanov I., “Structural and optical properties of checically deposited thin films of quantum-sized bismuth (III) sulfide” *Materials Chemistry and Physics*, 99: 39-49 (2006).
19. Nair, M. and Nair P., “Simplified chemical deposition technique for good quality SnS thin films”, *Semiconductor Science Tecnology*, 6: 132-134 (1991).
20. Nasr, T. B., Kamouna, N. and Guasch C., “Structure, surface composition and electronic properties of zinc sulphide thin films”, *Materials Chemistry and Physics*, 96: 84-89 (2005).
21. Adachi, Y., Izaki, K., Koike, K., Marita, H., Koneko, T., Kimura, H. and Inoue, A., “Electrical resistivitant magnetic property for Cr₂Se₃ and its Te-substitution system”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310: 1849-1850 (2007).
22. Galanakis Pauliasis, S. G., “Role of defects on the electronic and magnetic properties of CrAs, CrSe and CrSb zinc-blende compounds”, *Journol of Magnetism and Magnetic Materials*, 321: 1084-1091 (2009).
23. Garcive, V. M., Nair, M. T. S., Nair, P. K. and Zingora, R. A., “Preparation of highly photosensitive CdSe thin films by a chemical bath deposition tecnique”, *Semicond. Sci. Technol.* , 11: 427-432 (1996).

24. Portillo-Moreno, R., Rubin-Falfan, M., Perez-Alvarez, J. A., Zeleya-Agel, O. and Bonos-Lopez, L., "Phase transformation on CdSe thin films under annealing in Ar+Se₂ atmosphere", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61: 1751-1754 (2000).
25. Asogwa, P. U., "Growth and characterization of CuS-Sb₂S₃ heterojunction thin films", *The Pacific Journal of Science and Technology*, 10: 812-816 (2009).
26. Kumar, S. A. and Chen, S., "Nanostructured zinc oxide particles in chemically modified electrodes for biosensor applications", *Analytical Letters*, 41: 141- 158 (2008).
27. Tang, Y., Luo, L., Chen, Z., Jiang, Y., Li, B., Jia, Z. and Xu, L., "Electrodeposition of ZnO nanotube arrays on TCO glass substrates", *Electrochemistry Communications*, 9: 289-292 (2007).
28. Lopez, M., Garcia, A., Aguilera, M. L. and Resendiz, V. M., "Improved efficiency of the chemical bath deposition method during growth of ZnO thin films", *Materials Research Bulletin*, 38: 1241-1248 (2003).
29. Hung, C. and Whang, W., "Low temperature solution approach toward highly aligned ZnO nanotip arrays", *Journal of Crystal Growth*, 268: 242-248 (2004).
30. Ramammoorthy, K., Arivanandhan, K., Sankaranayanan, K. and Sanjeeviraja, C., "Highly textured ZnO thin films: a novel economical preparation and approachment for optical devices, UV lasers and green LEDs", *Materials Chemistry and Physics*, 85: 257-262 (2004).
31. Lin, C., Chen, H. and Chen, S., "Synthesis and optoelectronic properties of arrayed p- type ZnO nanorods grown on ZnO film/Si wafer in aqueous solutions", *Chemical Physics Letters*, 404: 30-34 (2005).
32. Liu, M. and Kim, H. K., "Ultraviolet detection with ultra-thin epitaxial ZnO films treated with oxygen plasma", *Applied Physics Letters*, 84: 173-177 (2004).
33. Shinde, V. R., Lokhande, C. D., Mane, R. S. and Han, S., "Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect", *Applied Surface Science*, 245: 407-413 (2005).
34. Yi, S., Choi, S., Jang, J., Kim, J. and Jung, W., "Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition", *Journal of Colloid and Interface Science*, 313: 705-710 (2007).
35. Zhang, H., Feng, J., Wang, J. and Zhang, M., "Preparation of ZnO nanorods through wet chemical method", *Material Letters*, 61: 5202-5205 (2007).

36. Lokhande, C., Patil, P., Ennaoui A. and Tributsch, H., "ZnSe thin films by chemical bath deposition method", *Solar Energy Materials and Cells*, 55: 379-393 (1998).
37. Andrade, E. and Garcia, V., " Ion beam analysis of copper selenide thin films prepared by chemical bath deposition", *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research*, 161-163: 635-640 (2000).
38. Chaparro, A., Maffiotte, C., Gutierrez, M. and Herrero, J., "Morphological and compositional study of CBD-ZnSe thin films by microscopy techniques and angle resolved XPS, *Thin Solid Films*, 358: 22-29 (2000).
39. Chaparro, A., Gutierrez, M. and Herrero, J., "Quartz-crystal microbalance study of the growth of Zn(Se,O) thin-films in a chemical bath", *A Sequential Electrolesschemical Proceses, Electrochimica Acta*, 47: 977-986 (2001).
40. Lakshmi, M. and Binduk, K., " Reversible Cu_{2-x}Se Cu_3Se_2 phase transformation in copper selenide thin films prepared by chemical bath deposition", *Thin Solid Films*, 386: 127-132 (2001).
41. Rupa, P. and Teny, J., "Observation of phase transitions in chemical bath deposited copper selenide thin films through conductivity studies", *Thin Solid Films*, 473: 208-212 (2005).
42. Dhannam, M., Manoj P. K. and Prabhu, R. P., "High temperature conductivity in chemical bath deposited copper selenide thin films", *J. Cryst. Growth*, 280: 425-435 (2005).
43. Cao, B., Cai, W., Li, Y., Sun, F. and Zhang, L., "Ultraviolet-light-emitting ZnO nanosheets prepared by a chemical bath deposition method", *Nanotechnology*, 16: 1734-1738 (2005).
44. Kenanakis, G., Vernardou, D., Koudoumas, E., Kiriakidis, G. and Katsarakis, N., "Ozone sensing properties of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique", *Sensors and Actuators B*, 124: 187-191 (2007).
45. Minemoto, T., Mizuta, T., Takakura, H. and Hamakawa, Y., "Antireflective coating fabricated by chemical deposition of ZnO for spherical Si solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91: 191-194 (2007).
46. Vernardaou, D., Kenanakis, G., Couris, S., Koudoumas, E., Kymakis, E. and Katsarakis, N., "pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth" *Thin Solid Films*, 515: 8764-8767 (2007).
47. Bube, R. H., "Photoconductivity of Solids", *Wiley*, New York, (1960).
48. Johansson, J., "Growth of conductive copper sulfide thin films by atomic layer deposition", *J. Mater. Chem.*, 1022-1026 (2002).

49. İnternet: Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, “UV-Visible Spektrofotometresi”, www.balikesir.edu.tr/~hnamli/oya/uvvis/cihazcalisma.php (2013).
50. Bettinger, J. S., et. al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 318: 65-73 (2007).
51. Islam, M. A., Hossain, M. S., Aliyu, M. M., Chelvanathan, P., Huda, Q., Karim, M. R., Sopian, K. and Amin, N., “Comparison of structural and optical properties of CdS thin films grown by CSVT, CBD and sputtering techniques”, *Energy Procedia*, 33: 203-213 (2012).
52. Mageswari, S., Dhivya, L., Palanivel, B. and Murugan, R., “ Structural, morphological and optical properties of Na and K dual doped CdS thin films”, *Journal of Alloys and Compounds*, 545: 41-45 (2012).
53. Bilgin, V., Köse, S., Atay, F. ve Akyüz, I., “ The effect of substrate temperature on the structural and some physical properties of ultrasonically sprayed CdS films”, *Materials Chemistry and Physics*, 94: 103-108 (2008).
54. Raviçhandroz, K. and Philominathon P., “ Investigations on microstructural and optical properties of CdS films fabricated by alow-cost, simplified spray technique using perfume atomizer for solar cell applications”, *Solar Energy*, 82: 1062-1066 (2008).
55. Rimili, A., Ouachtari, F., Bouound, A., Louardi, A., Chtouki, I., Elidrissi, B. and Erguig, H., “ Structural, optical and electrical properties of Ni-doped CdS thin films prepared by spray pyrolysis”, *Journal of Alloys and Compounds*, 557: 53-59 (2013).
56. Swanepoel, R., “Determination of thickmness and optical constant of amorphous silican”, *Journal Physics Energy*, 16: 1214-122 (1983).
57. Ashour, A., “Physical properties of spray pyrolysed CdS thin films”, *Turkish Journal of Physics*, 27: 551-558 (2003).
58. Tauc, J., “Amorphous and Liquid Semiconductors”, *Plenum Press*, New York, 159-220 (1974).
59. Bendramdane, N., Murad, W. A., Misho R. H., Zione, M. and Kebbab, Z., *Mater. Chem. Phys.*, 48: 119 (1997).
60. Abdolazadeh Ziabari, A. and Ghodsi, E. F., “ Growth, characterization and studying of sol-gel derived CdS nanocrystalline thin films incorporated in polyethyleneglycol: Effect of past-heat treatment”, *Solar Energy & Solar Cells*, 105: 249-262 (2012).

ÖZGEÇMİŞ

Elif KARAŞ, 1988 yılında Trabzon'da doğdu; ilk ve orta öğrenimini Vakfıkebir'de tamamladı. Trabzon Vakfıkebir Lisesi'nden mezun olduktan sonra 2007 yılında Karabük Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümünde öğrenime başlayıp 2011 yılında iyi derece ile mezun oldu. Halen; 2011 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında başlamış olduğu yüksek lisans programını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Esentepe Mahallesi Taşkent Kredi
Yurtlar Kurumu B1 Blok D:11 / KARABÜK

Tel : (554) 379 6178

E-posta : karas.elif@hotmail.com