T.C.
HAKKÂRİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

EDTA KOMPLEKSLEŞTİRİCİ TUZU KULLANILARAK KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE MnS İNCE FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cansu KARAKOYUN

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Cemal ULUTAŞ

HAKKÂRİ
2022

T.C.
HAKKÂRİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
HAKKÂRİ

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Cansu KARAKOYUN tarafından hazırlanan EDTA Kompleksleştirici Tuzu Kullanılarak Kimyasal Depolama Yöntemi ile MnS İnce Filmlerin Elde Edilmesi ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi başlıklı tez, 03/11/2022 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan :	Dr. Öğr. Üyesi Hasan AĞIL	Hakkari Üniversitesi	
Üye :	Doç. Dr. Cemal ULUTAŞ	Hakkari Üniversitesi	
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Nazmi SEDEFOĞLU	Osmaniye Korkut Ata Üniv.	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu yüksek lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun ……Sayılı kararıyla ……. tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Can YILMAZ

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

03/11/2022

Cansu KARAKOYUN

ÖZET

EDTA KOMPLEKSLEŞTİRİCİ TUZU KULLANILARAK KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE MnS İNCE FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cansu KARAKOYUN
Yüksek Lisans Tezi, Fizik
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemal ULUTAŞ
2022, 63 s.

Bu çalışmada, 0.2 M EDTA kullanılarak MnS ince filmleri 5-10-15 saat sürelerde kimyasal depolama yöntemi (CBD) kullanılarak 40 ^{o}C sıcaklıkta cam alttaban üzerinde hazırlandı. Filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri araştırıldı. Filmlerin karekterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD), alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM), X-ışınları analizi (EDX), UV-vis spektrofotometresi ve Hall ölçümü sistemleri kullanılarak yapıldı. XRD analizlerinden filmlerin hegzegonal fazda polikristal yapıda büyüdüğü görüldü. EDX analizlerinden filmlerin stokyometrik oluştuğu görüldü. Optiksel sabitler olan sönüm katsayısı (k), kırılma indisi (n), dielektrik sabitinin gerçek (ε_1) ve imajiner (ε_2) kısmı ile filmin yasak enerji aralıkları (E_g) daldırma sürelerine bağlı olarak olarak incelendi. Filmlerin n tipi olduğu görülmüş olup daldırma sürelerine bağlı olarak özdirençleri 4.65-13.4x10^5 (Ω cm) aralığında ölçüldü.

Anahtar Kelimeler: EDTA, Gamma MnS, İnce Film, Kimyasal Depolama Yöntemi, Yapısal Özellik, Optiksel Özellik

ABSTRACT

OBTAINING MnS THIN FILMS BY CHEMICAL BATH DEPOSITED METHOD USING EDTA COMPLEXING SALT AND THE INVESTIGATION OF THEIR PHYSICAL PROPERTIES

Cansu KARAKOYUN
Master Thesis, Physics
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cemal ULUTAŞ
2022, 63 p.

In this study, MnS thin films were prepared using 0.2 M EDTA for 5-10-15 hours on glass substrate at 40 ^{o}C using Chemical Bath Deposited Method (CBD). Structural, optical and electrical properties of the films were investigated. The characterization of the films were performed using X-ray diffraction (XRD), field effect scanning electron microscopy (FESEM), X-ray analysis (EDX), UV-vis spectrophotometer and Hall measurement systems. XRD analyzes showed that the films grew in a polycrystalline structure in the hexagonal phase. It was seen from the EDX analyzes that the films were formed stoichiometrically. The optical constants such as extinction coefficient (k), refractive index (n), real (ε1) and imaginary (ε2) parts of the dielectric constant and forbidden energy gaps (Eg) of the film were investigated depending on the immersion times. It was seen that the films were n-type and their resistivity was measured in the range of 4.65-13.4x105 (Ω cm) depending on the immersion time.

Keywords: EDTA, Gamma MnS, Thin Film, Chemical Bath Deposited Method, Structural Properties, Optical Properties.

ÖNSÖZ

Katıhal fiziği' nin çalışma alanlarından olan ince film üretimi, teknolojik ürünlerin bileşenlerinin temellerinde yer almaktadır. ''EDTA Kompleksleştirici Tuzu Kullanılarak Kimyasal Depolama Yöntemi ile MnS İnce Filimlerin Elde Edilmesi ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi'' konusunda çalışmalar yürüttüğüm süreç boyunca, bilimsel düşüncelerimin gelişmesinde büyük rol oynayan danışmanım Doç. Dr. Cemal ULUTAŞ'a, manevi desteklerini sürekli hissettiğim aileme teşekkür ederim.

Cansu KARAKOYUN

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ ii
ÖZET iii
ABSTRACT iv
ÖNSÖZ v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
ÇİZELGELER DİZİNİ xii
1. GİRİŞ 1
2. KAYNAK ÖZETLERİ 3
3. MATERYAL VE YÖNTEM 8
3.1. Kristal Yapı 8
3.2. Kristal Örgü ve Örgü Öteleme Vektörleri 9
3.2.1. Basit Kristal Örgü 9
3.2.2. Basit Kristal Örgünün Örgü Öteleme Vektörleri 9
3.2.3. Basit Olmayan Kristal Örgü 9
3.2.4. Örgü Öteleme Vektörlerinin Seçimi 10
3.3. On Dört Bravais Örgü 10
3.4. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri 12
3.5. Cisim Merkezli Kübik Yapı 14
3.6. Yüzey Merkezli Kübik Yapı 14
3.7. Sıkı Paketlenmiş Hegzagonal Yapı (hcp) 15
3.8. X-Işınları ve Özellikleri 15
3.9. Bragg Kanunu 17
3.10. Yarıiletkenler 18
3.11. Bant Teorisi 18
3.12. Elektriksel İletim 20
3.13. Katkısız Yarıiletkenler 22
3.14. Katkılı Yarıiletkenler 22
3.15. n-Tipi Yarıiletkenler 23
3.16. p-Tipi Yarıiletkenler 23

3.17. Elektriksel İletkenlik 24
3.18. Elektriksel Özdirençlerin Ölçülmesi 25
3.19. Yarıiletken İnce Filmler ve İnce Film Üretim Teknikleri 26
3.20. Kimyasal Depolama Yöntemi 28
3.21. Deneysel Çalışmalar 29
3.21.1. Kromik Asidin Hazırlanması 29
3.21.2. Alttabanların Temizliği 29
3.21.3. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması 30
3.21.4. İnce Filmlerin Elde Edilmesi 30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 33
4.1. Filmlerin Optik Özellikleri 33
4.2. Yapısal Özellikler 44
4.3. Elektriksel Özellikler 56
5. SONUÇ 57
KAYNAKLAR 59
ÖZGEÇMİŞ 63

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å:	Angström
λ:	Dalga boyu
d:	Mesafe
θ:	Saçılım açısı
n:	Tam sayı
E_f:	Fermi enerjisi
m_e^*:	Elektronun etkin kütlesi
h:	Planck sabiti
K:	Kelvin
n_i:	Elektron yoğunluğu
p_i:	Boşluk yoğunluğu
eV:	Elektron volt
μ_e:	Elektronun mobilitesi
μ_h:	Boşluğun mobilitesi
V_e:	Elektronun sürüklenme hızı
T:	Mutlak sıcaklık
nm:	Nanometre

Kısaltmalar

CBD :	Kimyasal Depolama Yöntemi
EDTA:	Etilen Diamin Tetra Asetikasit
TEA :	Thioacetamide
ITO :	İndiyum Kalay Oksit
FTO :	Flor kalay oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. İki boyutta bir uzay örgüsünün örgü noktaları 8
Şekil 3.2. Miller indisleri..... 12
Şekil 3.3. Kübik bir kristalde bazı önemli düzlemlerin indisleri, (200) düzlemi (100) ve (100) düzlemlerine paraleldir 13
Şekil 3.4. Cisim merkezli kübik yapı 14
Şekil 3.5. Yüzey merkezli kübik yapı 15
Şekil 3.6. a) Hakzagonal kristal yapı b) Hekzagonal sıkı paketlenmiş kristal yapı..... 15
Şekil 3.7. Karekteristik çizgiler 17
Şekil 3.8. Bir kristalde X-ışını kırınımı 18
Şekil 3.9. Kristalde Bant Oluşumu 19
Şekil 3.10. Valans ve iletim bandı arasındaki enerji bant aralıkları..... 20
Şekil 3.11. Katkısız yarıiletkenlerde farklı sıcaklıklarda şematik enerji bant diyagramı a) T=0 K, b) T> 0 K 22
Şekil 3.12. Enerji bant diyagramında donör enerji seviyesinin gösterimi 23
Şekil 3.13. p-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramında fermi enerji seviyesinin gösterimi 24
Şekil 3.14. Wan der Pauw metodu şematik gösterimi..... …..…….27
Şekil 3.15. İnce film üretim teknikleri 27
Şekil 3.16. Alttabanların temizliği 30
Şekil 3.17. Daldırma öncesi çözeltilerin görünümü..... 31
Şekil 3.18. Daldırma sonrası çözelti ve numunelerin görünümü 31
Şekil 4.1. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin λ-%T değişimi..... 34
Şekil 4.2. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin daldırma zamanının kalınlığa bağlı değişimi. 35
Şekil 4.3. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin λ - % R değişimi..... ….36
Şekil 4.4. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin soğurma katsayısı dalga boyu değişimi. 37

Şekil 4.5. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin sönüm katsayısı dalga boyu değişimi. 38
Şekil 4.6. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin kırılma indisi dalga boyu değişimi. 39
Şekil 4.7. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin dielektrik sabitinin reel kısımlarının dalga boyuna karşı değişimi 40
Şekil 4.8. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin dielektrik sabitinin imajiner kısımlarının dalga boyuna karşı değişimi 41
Şekil 4.9. 0.2 M EDTA kullanılarak 5 saatte elde edilen MnS filmin $(\alpha h\nu)^2$ enerji değişimi..... 42
Şekil 4.10. 0.2 M EDTA kullanılarak 10 saatte elde edilen MnS filmin $(\alpha h\nu)^2$-enerji değişimi..... 43
Şekil 4.11. 0.2 M EDTA kullanılarak 15 saatte elde edilen MnS filmin $(\alpha h\nu)^2$-enerji değişimi..... 44
Şekil 4.12. 0.2 M EDTA kullanılarak 5 saat sürede elde edilen MnS filmin kırınım deseni..... 45
Şekil 4.13. 0.2 M EDTA kullanılarak 10 saat sürede elde edilen MnS filmin kırınım deseni..... 46
Şekil 4.14. 0.2 M EDTA kullanılarak 15 saat sürede elde edilen MnS filmin kırınım deseni..... 47
Şekil 4.15. 0.2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü..... 49
Şekil 4.16. 0.2 M EDTA kullanılarak 10 saate elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü 50
Şekil 4.17. 0.2 M EDTA kullanılarak 15 saate elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü 51
Şekil 4.18. 0.2 M EDTA kullanılarak 5 saate elde edilen MnS filmin enine FE-SEM görüntüsü 52
Şekil 4.19. 0.2 M EDTA kullanılarak 10 saate elde edilen MnS filmin enine FE-SEM görüntüsü 52
Şekil 4.20. 0.2 M EDTA kullanılarak 15 saate elde edilen MnS filmin enine FE-SEM görüntüsü 53

Şekil 4.21. 0.2 M EDTA kullanılarak 5 saate elde edilen MnS filmin EDX deseni 54
Şekil 4.22. 0.2 EDTA kullanılarak 10 saatte elde edilen MnS filmin EDX deseni 54
Şekil 4.23. 0.2 EDTA kullanılarak 10 saatte elde edilen MnS filmin EDX deseni 55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Yedi kristal sistemi ve on dört Bravais örgü…….……..….10

Çizelge 3.2. On dört kafes yapı……...….....11

Çizelge 4.1. 0.2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS filmin XRD sonuçları…….…….48

Çizelge 4.2. 0.2 M EDTA kullanılarak 5-10-15 saatte elde edilen MnS filmlerin S ve Mn için Ağırlık % Atomik %60…….……..55

Çizelge 4.3. 0.2 M EDTA kullanılarak 5-10-15 saatte elde edilen MnS filmlerin elektriksel özellikleri……...56

1. GİRİŞ

İnsanlığın enerji arayışı tarih boyunca sürmüş ve son yüzyıllarda bu katlanarak devam etmiştir. Bununla birlikte yeryüzündeki enerji kaynaklarına yönelme enerji kaynaklarındaki azalma ve doğaya verilen zararlar, temiz enerji kaynaklarına ihtiyacı da beraberinde getirmiştir. Küresel ısınmanın önüne geçilmesinden birçok canlı türünün korunmasına, gıda krizlerinden iklim değişikliklerine kadar etkisi olan sera gazlarının salınımının azaltılması fosil yakıtların kullanılmasının azaltılması ile büyük oranda ilişkilidir. Güneş enerjisinin temiz, kullanılabilir ve elektronik devre sistemleri ile elektrik enerjisine dönüştürülmesi son zamanlarda giderek yaygınlaşmıştır. Bunun yanında bilişim ağının hayatımızın her alanında var olması, teknolojik aletlerin her evde her kurumda kullanım sayısı, dünyadaki insan nüfusu ile doğru orantılıdır. Teknolojik aletlerin küçülmesi, batarya ömürlerinin uzun olması, depolama alanlarının artması, hafifliği gibi beklentiler oluşmuştur. İlk bilgisayarın boyutları ile şimdiki bilgisayarların boyutları arasındaki fark entegre devre kavramı ile transistör ve diğer yarıiletken malzemeler sayesindedir. Yarıiletken malzemeler entegre devrelerin temel yapısını oluşturur. Teknolojik aletlerin bir çoğu da entegre devrelerden oluşmaktadır. Entegre devreler için üretilen yarıiletken malzemeler üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Üretilen malzemenin saflığı oldukça önemlidir. Nanometre boyutunda çalışıldığından kristal yapıdaki kusurlar malzemenin yarıiletkenlik özelliğine etki edebilir.

Maddelerin elektriksel özellikleri üzerine yapılana deneyler yarıiletkenler ile ilgili yapılan çalışmalara da ön ayak olmuştur. 19. yy başlarında yarıiletkenlerin iletkenlikleri üzerine sıcaklığın etkisi, ışığa duyarlılıkları, akımı yönlendirmeleri gibi özellikleri keşf edilmiştir. Faradayın ısıtılan bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliğinin arttığını fark etmesi ve bunun metallerin özelliklerinin tam tersi olmasıyla birlikte yarıiletken malzemelerden üretilen dirençlerin üzerine ışık düşürüldüğünde dirençlerinin düşmesi, akım doğrultma, fotoelektrik olay gibi olayların anlaşılması için 20 yy. ‘da fiziğin alt dalı olan katıhal fiziğinin çalışma alanı olarak doğmuş ve litaratürde yarıiletken malzemelerle ilgi bir çok çalışmanın yer alması sağlanmıştır. Katılarda elektron temelli iletimin yanı sıra boşluklarında

iletime katılması olayı olan Hall etkisi bazı yarı iletken malzemelerde keşfedilmiş 1938'de p-n eklemi bağlantıları tanımlanmış 1947 yılında Bell laboratuvarında transistörün keşfi duyurulmuştur.

İletkenleri; elektrik iletkenliği iyi olan, yalıtkanları; elektrik iletkenliği olmayan malzemeler olarak tanımladığımızda yarı iletkenlerin elektrik iletkenliğini iletkenler ve yalıtkanlar arasında kalan malzemeler olarak tanımlayabiliriz. Normal şartlarda yalıtkan olan bu malzemelerin iletken hale gelebilmeleri için dışarıdan uygulanan ısı, ışık, manyetik etki, elektriksel gerilim gibi çeşitli etkiler ile valans bandındaki elektronların iletim bandına geçerek malzemede iletkenliği görmemizi sağlar. Dışarıdan uygulanan bu etkiler kaldırıldığında iletkenlik özellikleri ortadan kalkarak yalıtkan hale dönerler. Bu davranışları elektronik devre elemanlarının yapısında sıkça kullanılmalarını sağlar. Yarıiletkenlerin son yörüngelerinde 4 elektron bulunur ve tüm yarı iletkenler son yörüngelerindeki elektron sayılarını 8'e tamamlama çabasındadır. Bu nedenle saf bir yarıiletken elementi diğer atomlar ile son yörüngedeki elektronlarını ortaklaşa kullanarak kovalent bağ kurar bu da oluşan yapıya kristallik özelliği verir. Yarıiletken malzemeler içerisinde bulunan ince filmler optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle diyot, foto diyot, tünel diyot, laser, güneş pili, foto detektörler ve birçok amaç için kullanılan sensörlerde de yer almaktadır.

İnce filmler GaAs, InSb, ZnO, CdS, ZnS, MnS, II-VI ayrıca I-III-VI,II-IV-V gibi üçlü bileşikler, dörtlü ve beşli hatta katkılı katkısız, tavlanmış birçok yarıiletken materyaller olarak elde edilebilmektedirler. Bunlar içerisinde MnS ince filmleri VIIB-VIA gurubu elementlerinden elde edilmektedir. MnS ince filmleri fiziksel ve kimyasal birçok yöntemle elde edildiği gibi kimyasal depolama yöntemi kullanılarak da elde edilmektedirler. Kimyasal depolama yöntemi, uygun alt tabanlar üzerinde filmi oluşturacak çözelti iyonlarının alt taban üzerine belirlenen sürede yavaş bir şekilde tutunarak birikmesine dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemde film oluşumunu çözelti sıcaklığı, ortamın pH değeri, kullanılan çözeltilerin konsantrasyonu ve kullanılan kompleksleştirici türü ve miktarı etkilemektedir. Bu çalışmada MnS filmleri EDTA kompleksleştirici tuzu kullanılarak elde edilmiş ve daldırma zamanına bağlı olarak yapısal optiksel ve elektriksel özelliklerinde meydana gelen değişimleri ayrıntılı incelenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Saf yarı kararlı γ-MnS filmleri 20 saat boyunca 60-130 °C'de sulu çözelti içerisinde Mangan Asetat ve Tiyoasetamid arasındaki tepkimelere dayanan Hidrotermal yöntem ile elde edilmiştir. γ-MnS kristalleri X-Işını Kırınımı, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), optik soğurma spektrumları ile analiz edilmiştir. SEM görüntüleri γ-MnS filminin, 60 °C'ye kadar düşük sıcaklıklarda bile iyi kristalleştiklerini göstermiştir. Elde edilen filmlerin optik bant aralığı 3.8 eV olarak hesaplanmıştır (Zhang vd., 2002).

Saf bir fazda iyi kristalize edilmiş γ-MnS filmleri, kimyasal depolama yöntemiyle cam alt tabanlar üzerine elde edilmiştir. Elde edilen γ-MnS filmlerin yapısı ve morfolojileri karakterize edilmiştir. Filmlerin 500-1000 nm büyüklüğünde asimetrik hegzegonal yapıda oluştuğu gösterülmüştür. γ-MnS filmlerin fotolüminesansı 295K' dan 30K'ya kadar incelenmiş ve sırasıyla 1.8 eV ve 1.66 eV merkezli iki emisyon bandı sergilemiştir. Fotolüminesansın sıcaklık bağımlılığı da spin-dalgaboyu fotolüminesans modeli kullanılarak gözlenmiş ve değerlendirilmiştir (Fan vd., 2003).

Saf γ-MnS filmleri, 60 °C'de kimyasal depolama yöntemiyle cam yüzeyler üzerinde elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar hem çözeltilerin HF aşındırma ile ön muamelesinin hem de reaksiyon sıcaklığının kontrolünün, kristal filmlerin oluşumunda önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Optiksel ölçümler, amorf ve γ-MnS filmlerinin bant aralıklarının sırasıyla 3.23 ve 3.16 eV olduğunu ortaya koymuştur (Fan vd., 2003).

Kristal yapılı γ-MnS ince filmler, 27°C'de kimyasal depolama yöntemi ile elde edilmiştir. MnS ince filmler X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDAX) ve optik soğurma spektroskopisi ile analiz edilmiştir. XRD ölçümleri filmlerin wurtzite fazında kristalize olduğu ve c ekseni boyunca tercihli bir yönelime sahip olduğunu göstermiştir. Kırınım diyagramında (002) fazında 2θ=28.26°' ye karşılık gelen bir pik görülmüştür. Cam yüzeyler üzerinde biriken MnS ince filmler, nanokristal tanecikli yapılardan oluşmuştur. EDAX analizi Mn:S'nin atomik ortalama yüzdelerinin 1:0.82 olduğunu, dolayısıyla filmlerin stokiyometrik oranının iyi

olduğu sonucuna varılmıştır. İnce filmlerin optik bant aralığı 3.88 eV olarak hesaplanmıştır (Gümüş vd., 2005).

Düşük sıcaklıkta solvotermal yöntemle kaya tuzu yapılı piramit benzeri tek kristalli α-MnS elde edimiştir. Mikro yapısal çalışmalar, piramidin kare tabanlı bir yüzü üzerinde büyütülen dört üçgen yüzü ortaya çıkarmıştır. Piramidin her kare tabanının kenarının uzunluğu 1 ile 3 μm arasında değişmiştir. Elektron mikroskobu MnS piramitlerinin tek kristalli yapıda olduğunu göstermiştir. Piramitlerin üçgen yüzleri ve kare tabanlı yüzleri sırasıyla α-MnS fazının (111) ve (200) düzlemleri olarak belirlenmiştir. Manyetik ölçümlerde, MnS piramitlerinin parametrik yapıda olduğu görülmüştür (Biswas vd., 2005).

Cam alttabanlar üzerinde, oda sıcaklığında (27 °C) kimyasal depolama yöntemiyle yüksek geçirgenlikli manganez sülfür (γ-MnS) ince filmler elde edilmiştir. Filmlerin geçirgenlik spektrumuna zarf yöntemi kullanılarak kırılma indisi, sönüm katsayısı, film kalınlığı hesaplanmıştır. Filmin optik bant aralığı 3.88 eV olarak hesaplanmıştır. XRD ölçümleri, MnS filmlerinin wurtzite fazında kristalize olduğunu ve c-eksen yüzeyi boyunca tercihli bir yönelim sunduğunu göstermiştir. Trisodyum sitratın kristal filmler üzerindeki etkisi belirlenmiş, filmin tane boyutunun Scherrer formülü kullanılarak 29.8 nm olarak ölçülmüştür (Gümüş vd., 2007).

Saf yarı kararlı β-MnS ince filmi kimyasal depolama yöntemi ile elde edilmiş ve daha sonra Na_2S sulu çözeltisinin içinde tavlanmıştır. Hazırlayıcı parametrelerin ve hidrotermal tavlamanın filmlerin yapısı, morfolojisi, optiksel özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlara göre, kristal β-MnS ince filmi organik bileşik olmaksızın düşük konsantrasyonlarda Mn ve S iyonlarıyla hazırlanmıştır. Elde edilmiş β-MnS ince filmi bir saat boyunca 200°C'de hidrotermal tavlamadan sonra gama fazlı MnS'ye dönüştürülmüştür. Enerji bant aralığı 3.15-3.18 eV olarak hesaplanmıştır (Shi vd., 2011).

γ-MnS ince filmleri farklı sıcaklıklarda (27 °C, 40 °C ve 70 °C) kimyasal depolama yöntemiyle cam altlıklar üzerine elde edildi. Bu filmler, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) ve optik emilim spektrumları kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen filmler (002) düzlemi boyunca 241 Å ve 318 Å arasında değişen tanecik

boyutlu hegzegonal yapılar sergilemiştir. Enerji bant aralığı 3.40-3.80 eV aralığında hesaplanmıştır. Elde edilen filmler n-tipi iletkenlik özelliği göstermiştir. γ- MnS filmlerinin elde edilme sıcaklığının yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Filmlerin elde edilmesi için en uygun sıcaklığın 70 °C olduğu belirlenmiştir (Ulutaş vd., 2013).

Saf mangan sülfür ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile cam yüzeyler üzerine elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar kristal filmlerin oluşumunda alttabanların hidroflorik asit ile aşındırmanın önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Farklı kalınlıklarda elde edilen manganez sülfür ince filmlerinin yapısı ve morfolojisi X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu enerji dağılımlı X-ışını analizi, optik absobsiyon spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. XRD ölçümleri tüm filmlerin wurtize fazında kristalleştiğini göstermektedir. SEM çalışmaları 1-2 μm boyutundaki taneciklerin kristal yapıda olduğunu göstermiştir. EDAX analizleri filmdeki Mn:S oranının 1:1 stokiyometrik olduğunu göstermiştir. İnce filmlerin optik bant aralığı 2.7 eV olarak hesaplanmıştır (Swami vd., 2014).

γ-MnS ince filmleri, farklı deneysel koşullar altında cam yüzeyler üzerine CBD yöntemi ile elde edilmiştir. Filmlerin elde edilmesinde optimal deneysel koşullarının parametrelerini belirlemek için çeşitli deneysel çalışmalar yapılmıştır. Filmlerin elde edilme süresi, depolama sıcaklığı, mangan asetat konsantrasyonu MnS eldesinde parametreler olarak belirlenmiştir. Hazırlanan ince filmler, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Enerji Dağıtıcı X ışını Analizi (EDAX) ve optik soğurma spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. γ-MnS filmleri wurtize fazında hegzagonel yapıda elde edilmiş (002) düzlemi boyunca tercihli bir yönelim göstermiştir. Üretilen filmlerin stokiyometrik yapıda olmakla birlikte hegzagonal yapıda olduğunu göstermiştir. Enerji bant aralığı 3.6-3.9 eV aralığında hesaplanmıştır (Hannachi vd., 2016).

Bu çalışmada, yarı kararlı MnS filmlerin küresel partiküllü morfolojik yapılarını herhangi bir kompleks oluşturucu veya organik bileşik madde kullanmadan düşük sıcaklıkta kimyasal depolama yöntemi ile cam yüzeyler üzerine elde edilmiştir. EDAX analizi yapılarak filmleri oluşturan iyonların atomik yüzdeleri belirlenmiştir. X-ışını kırınımı ve Raman çalışmaları yarı kararlı

MnS bazlı filmlerin kristalleşme fazını kükürt kaynağı konsantrasyonunun olduğunu göstermiştir. FITIR verilerinde gözlenen titreşimler Mn-S varlığını doğrulamıştır. Mikro-Raman çalışmasında gözlemlenen geniş tepe noktaları 317 cm^{-1}, 369 cm^{-1} enine optik fonon (TO), boyuna optik fonon (LO) modlarına karşılık gelmektedir. Fotolüminesans spektrumlarında bant kenarı emisyonu 360 nm'de gözlenmiştir. MnS filmlerinin enerji bant aralığı, filmlerin kristalleşme yapılarına bağlı olarak 3.20-3.70 eV arasında hesaplanmıştır. 0.119 emu/g manyetizasyon değerinde paramanyetik davranış göstermiştir (Dhandayuthapani vd., 2015).

γ-MnS ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile cam altabanları üzerine elde edildi. EDAX analizi, filmlerin Mn ve S içerdiğini ve içinde herhangi bir safsızlık elementi olmadığını göstermiştir. Elde edilen MnS ince filminin XRD analizi, filmin hegzegonal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Örgü parametreleri a=b=3.9 ve c=6.4 Å olarak hesaplanmıştır. XRD kırınım deseninden sırasıyla Scherrer denklemi ve Hall Williamson kullanılarak kristal boyutu 8.35 nm 7.42 nm aralığında hesaplanmıştır. MnS ince filmin SEM görüntüsü, film yüzeyinin iki boyutta tanecikli yapıdan oluşan homojen dağılıma sahip olduğunu göstermiştir. Küçük taneciklerin ~1.6-2 μm boyutunda, büyük taneciklerin ~5.0-7.0 m boyutuna sahip oldukları görülmüştür. MnS ince filmin optiksel analizlerden filmin sırasıyla doğrudan ve dolaylı optik bant aralığı değerleri 3.67 eV ve 2.67 eV olarak hesaplanmıştır (Chaki vd., 2017).

Mikrokristal gama MnS ince filmi uygun maliyetli ve düşük sıcaklıklarda kimyasal depolama yöntemi ile elde edilmiştir. Wurtize yapıdaki MnS filmi X-ray kırınımı ve Raman ölçümleriyle karakterize edilmiştir. γ-MnS filmi 551 nm sarı ışık emisyonu sergilemiştir. γ-MnS filmi düşük sıcaklıklarda paramanyetik özellik sergilemiştir. Bu çalışmada elde edilen filmlerin manyeto-optiksel uygulamalar ve enerji depolaması için uygun olduğu sonucuna varılmıştır (Dhandayuthapani vd., 2017).

MnS ince filmleri 2 saat boyunca 60 °C'de kimyasal depolama yöntemi ile hazırlanmıştır. İnce filmler taramalı elektron mikroskobu ve X-ray kırınımıyla karakterize edilmiştir. β-MnS ve γ-MnS filmleri elde edilmiştir. XRD ölçümlerinde MnS ince filmlerin nano kristal yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

Taramalı elektron mikroskobu kullanarak yüzey şekilleri belirlenmiştir. EDAX çalışmalarında filmlerde Mn ve S mevcut olduğu görülmüştür. Filmin bant aralığı 3.33 eV olarak hesaplanmıştır. Elde edilen filmlerin elektriksel özellikleri aydınlık ve karanlık koşullarda I-V ölçümleri ile incelenmiştir. Filmler yarıiletken davranış göstermiştir (Sadoon vd., 2017).

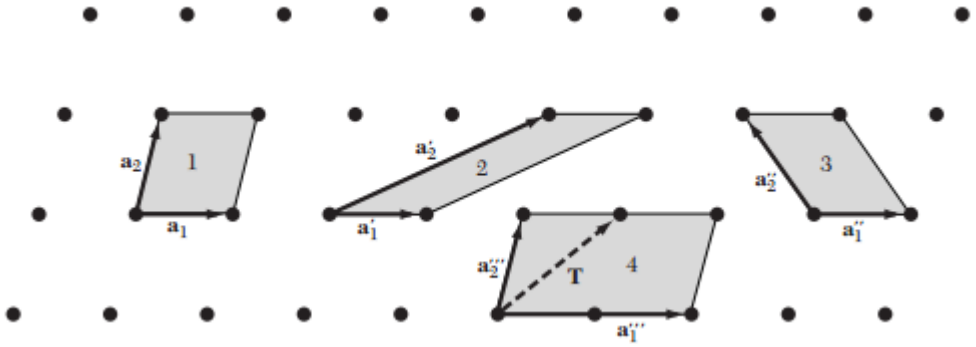
γ-MnS ince filmi, hızlı ve ucuz üretimi açışından üstün avantajlara sahip kimyasal depolama yöntemi ile cam altlıklar üzerine 40 °C'de biriktirilmiştir. MnS ince filmi azot gazı altında 100, 200, 300, 400, 500 °C sıcaklıklar altında bir saat süreyle tavlanmıştır. Farklı tavlama sıcaklıklarının yapısal ve optiksel özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. X-ışını kırınımı analizi (XRD), γ-MnS ince filminin faz değiştirdiğine ve 400, 500 °C tavlama sıcaklığında oksitlendiğini ortaya koymuştur. Tavlanmış filmin tanecik boyutu, tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak 241-280 Å arasında hesaplanmıştır. 400 ve 500 °C sıcaklıklarda tavlamadan sonra optik iletim değerinin 400-700 nm dalga boyunda (görünür bölge) azaldığı gözlenmiştir. Artan tavlama sıcaklığı, enerji bant aralığı değerinde 3.89 eV'dan 3.46 eV'a kadar azalmaya neden olduğu görülmüştür. Kırılma indisi (n) değeri, zarf yöntemi ile hesaplanmıştır. Artan tavlama sıcaklığı ile görünür bölgedeki kırılma indisi değeri 2.03'ten 2.54'e yükselmiştir (Ulutaş vd., 2018).

γ-MnS ince filmler, kimyasal depolama yöntemi ile 40 °C'de sıcaklıkta cam ve indiyum kalay oksit (ITO) yüzeyleri üzerine kaplanmıştır. XRD ölçümleri, γ-MnS filmlerinin wurtize fazında polikistal olduğunu ve c ekseni boyunca tercihli bir yönelim gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Cam ve ITO yüzeylerin üzerine bırakılan filmlerin tanecik boyutu sırasıyla 327 nm, 189 nm, enerji bant aralığı sırasıyla 3.56 eV, 3.74 eV olarak hesaplanmıştır. Cam ve ITO üzerine depolanan γ-MnS görünür bölgedeki kırılma indisi sırasıyla 2.1 ve 1.63 olarak ölçülmüştür. Hall ölçümünde filmlerin n-tipi iletkenliğe sahip olduğu ve özdirenci sırasıyla 7.1×10^{5} Ωcm, 3.04×10^{2} Ωcm olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar γ-MnS filminin opto-elektronik uygulamalarda kullanılabileceğini göstermiştir (Ulutaş vd., 2020).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kristal Yapı

Kristal atomları belirli bir periyodik düzen içindeki konumlarda bulunan katıya denir. Şekil 3.1'de iki-boyutlu bir kristal gösterilmektedir. Bu şekilde, x-ekseni üzerinde en yakın komşu iki atom arasındaki uzaklık a ve y-ekseni üzerinde en yakın komşu iki atom arasındaki uzaklık b'dir. İki boyutlu uzaydaki bu şekildeki bir kristal, periyodikliğini x- ve y- doğrularının her ikisinde birden -∞'dan +∞'a kadar sürdürür. Şekil 3.1'de verilen iki-boyutlu kristaldeki A, B, C, … konumları eşdeğerdir. Bu konumlardan herhangi birine yerleşecek bir gözlemciye kristal kesin olarak aynı görünür. Bu durum, kristalin öteleme simetrisine sahip olduğunu söyleyerek de ifade edilebilir. Eğer kristal herhangi iki atomu birleştiren bir $\vec{R}$ vektörü kadar ötelenirse, ötelenmeden sonraki kristal ötelemeden önceki ile tam olarak aynı yapıya sahip olur. Diğer bir ifade ile kristal böyle bir öteleme altında değişmez kalır. Şekil 3.1'de verilen iki boyutlu kristaller, tabakalar halinde üst üste yerleştirilerek üç-boyutlu bir kristal yapı elde edilir (Dikici, 2013).



Şekil 3.1. İki boyutta bir uzay örgüsünün örgü noktaları

Şekilde bulunan her $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, vektör çifti örgünün öteleme vektörleri olabilirler. Ancak $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, örgü öteleme vektörleri olamazlar, çünkü bu ikisinin tam katlarını toplayarak bir öteleme vektörü oluşturamayız. Alanları eşit olan 1, 2, 3 paralel kenarlarından her biri ilkel hücre olarak alınabilir fakat 4. paralelkenarın alanı ilkel hücre alanının iki katıdır (Kittel, 1996).

3.2. Kristal Örgü ve Örgü Öteleme Vektörleri

3.2.1. Basit Kristal Örgü

Kristalografi, kristalin geometrik özellikleri ile ilgilenir. Her atom, o atomun merkezine yerleştirilen geometrik bir nokta ile temsil edilir. Böylelikle kristalinkiyle aynı geometrik özelliklere sahip olan noktaların bir deseni elde edilir. Bu desene kristal örgü veya örgü denir. Kristal örgü noktalarına yerleştirilen özdeş atomlar veya atom gruplarından kristal oluşturulur.

3.2.2. Basit Kristal Örgünün Örgü Öteleme Vektörleri

Kristal örgüdeki atomların yerlerini belirlemek için, özdeş özgü noktalardan biri koordinat başlangıcı olarak seçilir. Sonra, seçilen koordinat başlangıcından çıkan, üçü aynı düzlem içinde olmayan farklı doğrultular üzerinde bulunan ve koordinat başlangıcına komşu olan üç örgü noktasına giden örgü $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ öteleme vektörleri seçilir. Bu vektörler kullanılarak basit kristaldeki herhangi bir örgü noktasının yeri

$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \tag{3.1}$$

yer vektörü ile gösterilir. Burada u, v, w tam sayı değerler alır (Dikici, 2013).

3.2.3. Basit Olmayan Kristal Örgü

Kristal örgü noktalarına, basit kristallerdekinin aksine, basit olmayan kristal örgülerde; bir atom yerine birden çok atom yerleştirilir. Örgü noktasına yerleşen bu atom grubuna temel birim veya baz denir. Her kristal örgü noktasına yerleştirilen bu temel birimler; yönelme, yerleşme ve ağırlık oranları bakımından özdeştirler.

Temel birimlerdeki atomların sayısı metaller ve asal gazlarda olduğu gibi bir olabildiği halde, bu sayının 1000'i geçtiği kristal yapılarda vardır. Verilen bir temel birimdeki ''j.'' atomun merkezinin yeri, (3.1) eşitliği ile verilen kristal örgü noktası ikinci bir başlangıç noktası seçilerek ölçülen

$$\vec{r}_j = x_j\,\vec{a} + y_j\,\vec{b} + z_j\,\vec{c} \tag{3.2}$$

vektörü ile gösterilir. Burada x_j, y_j, ve z_j katsayıları; 0 ile ± 1 arasındaki kesirli değerleri alabilir.

Seçilen bir koordinat başlangıcından herhangi bir örgü noktasına yerleştirilen bir bazın herhangi bir atomuna ulaşmak için

$$\vec{R} + \vec{r}_j = (u + x_j)\,\vec{a} + (v + y_j)\,\vec{b} + (w + z_j)\,\vec{c} \tag{3.3}$$

ötelemesini yapmak gerekir (Dikici, 2013).

3.2.4. Örgü Öteleme Vektörlerinin Seçimi

$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ yer vektöründeki çeşitli şekillerde $\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ örgü öteleme vektörlerinin seçimi yapılabilir. Fakat yapılacak seçimin, örgünün simetrisini en açık şekilde göstermesi istenir.

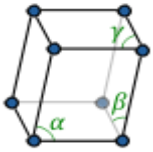
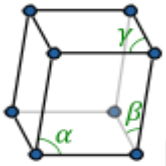
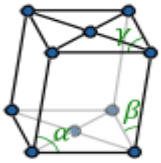
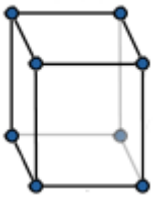
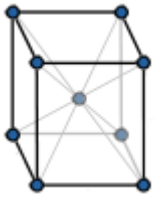
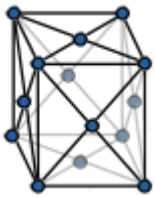
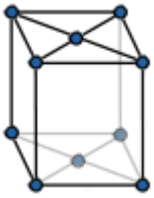
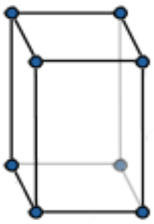
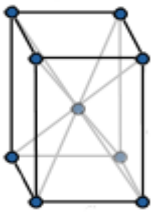
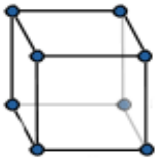
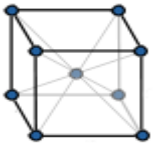
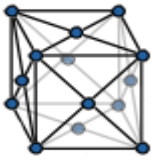
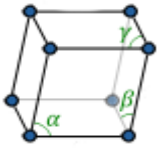
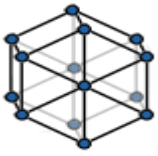
3.3. On Dört Bravais Örgü

Fransız fizikçi Auguste Bravaise göre, 7 kristal sistemin olduğunu ve bunların molekülden moleküle değişmediğini, birim hücrenin ölçülerinin değiştiğini belirtmiştir. Bu yedi kristal sistem triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal, hegzagonal olarak verilir. Kübik sistemde üç kafes vardır; basit kübik (sc), cisim merkezli kübik (bcc), yüzey merkezli kübik (fcc) yapılardır (Kittel, 1996).

Çizelge 3.1. Yedi kristal sistemi ve ondört Bravais örgü

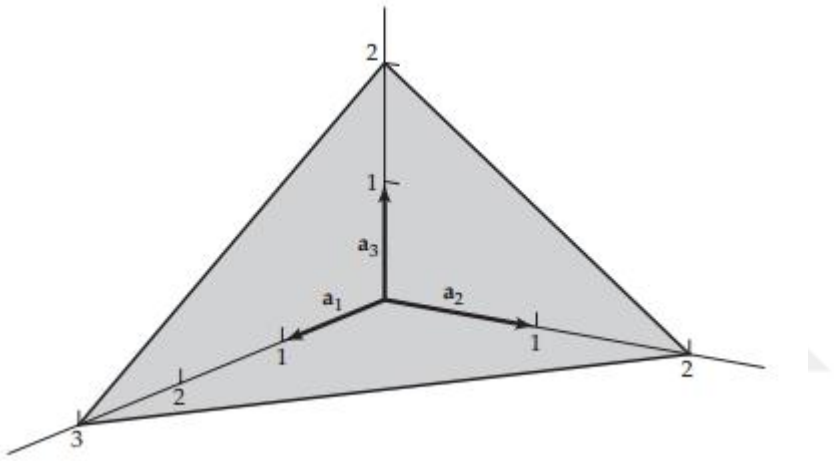
Sistem	**Örgü Sayısı**	**Fonksiyonel kısımların hücre eksenleri ve açıları**
Triklinik	1	$\mathbf{a_1 \neq a_2 \neq a_3}$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$\mathbf{a_1 \neq a_2 \neq a_3}$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$
sOrtorombik	4	$\mathbf{a_1 \neq a_2 \neq a_3}$ $\alpha = \gamma = \beta = 90°$
Tetragonal	2	$\mathbf{a_1 = a_2 \neq a_3}$ $\alpha = \gamma = \beta = 90°$
Kübik	3	$\mathbf{a_1 = a_2 = a_3}$ $\alpha = \gamma = \beta = 90°$
Trigonal	1	$\mathbf{a_1 = a_2 = a_3}$ $\alpha = \gamma = \beta < 120°, \neq 90°$
Hegzagonal	1	$\mathbf{a_1 = a_2 \neq a_3}$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$

Çizelge 3.2. On dört kafes yapı

7 Kafes	14 Bravais Kafes Yapı			
	Temel yapılar	Hacim merkezli	Yüzey merkezli	Taban merkezli
Triklinik				
Monoklinik				
Ortorombik				
Tetragonal				
Kübik				
Trigonal				
Hegzagonal				

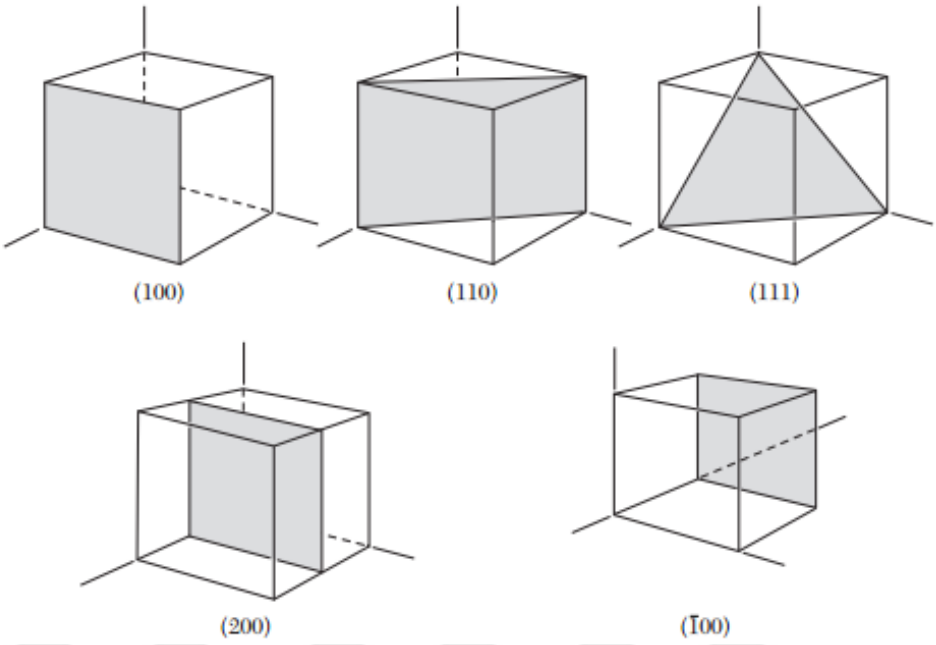
3.4. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristal düzlemlerini temsil etmek için, ismi geçen düzlemin kristal eksenleri kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıklarından faydalanılabilir. Yalnız bu durumda, kristal eksenlerine paralel önemli bazı düzlemlerin kristal eksenlerini sonsuzda kesmesinden dolayı, güçlüklerle karşılaşılır. Sonsuz büyüklüklerle her zaman işlem yapılmaması, bu gösterimin bir miktar değiştirilmesi gerektiğini göstermektedir. Bunun için, verilen bir düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların koordinat başlangıcına olan uzaklıklarını kullanmak yerine, bu uzaklıkların terslerinden türetilen büyüklükler kullanılarak miller indisleri tanımlanır.



Şekil 3.2. Miller indisleri

Şekildeki düzlem $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ eksenlerini sırasıyla 3 $\vec{a}_1$, 2 $\vec{a}_2$, 2 $\vec{a}_3$ de keser. Bu sayıların tersleri $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ olur. Aynı oranlara sahip en küçük üç tam sayı 2, 3, 3 olduğundan düzlemin indisleri olur (Kittel, 1996)



Şekil 3.3. Kübik bir kristalde bazı önemli düzlemlerin indisleri, (200) düzlemi (100) ve ($\bar{1}$00) düzlemlerine paraleldir (Kittel, 1996)

Aşağıdaki sıralamada herhangi bir kristal için şekilde gösterilen P düzleminin Miller indislerini bulurken takip edilmesi gerekenler sıralanmaktadır.

1. Kristal örgüde seçilen birim hücre ilkel birim hücre olsun veya olmasın, *P* düzleminin $\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ örgü öteleme vektörlerine paralel olarak seçilen kristal eksenlerini kestiği noktaların yerleri, sırasıyla; *a*, *b* ve *c* örgü sabitleriyle ifade edilir ve sırasıyla *x*, *y* ve *z* ile gösterilir. Bu durumda *x*, *y*, ve *z* sırasıyla *a*, *b* ve *c*'nin belirli bir katıdır.
2. *x/a, y/b, z/c* oranları alınır.
3. *x/a, y/b, z/c* oranlarının tersi alınır, *a/x, b/y, c/z* oranları elde edilir.
4. *a/x, b/y, c/z* oranlarının ortak çarpanı araştırılır. Böyle bir ortak çarpan bulunabilirse, oranlar bu ortak çarpanla çarpılarak en küçük tam sayılar grubu elde edilir.
5. Bu tam sayılar gurubu, *P* düzleminin Miller indisleridir. *P* düzlemi, Miller indisleri cinsinden, (*h, k, l*) gösterimi ile temsil edilir.

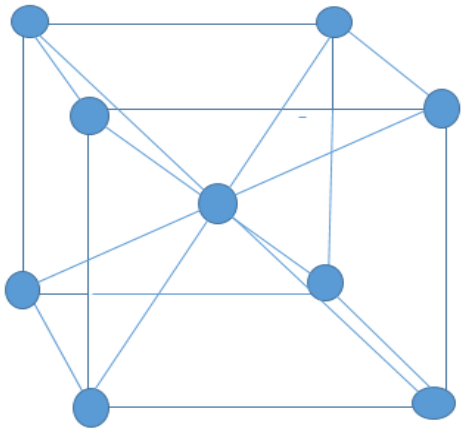
(*h, k, l*) Miller indisleri, bir tek düzlemi temsil etmesinin yanı sıra, bu düzleme paralel bütün düzlemleri de temsil eder. Bu gösterimi kullanmamak için iyi bir sebep vardır. Örnek olarak, x-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratıldığı

bilinmektedir. Kırınım, x-ışınlarının çok büyük sayılardaki birbirine paralel düzlemler tarafından saçılması sonucunda oluşur. Miller indisleri, işte bu birbirine paralel düzlemlerin tamamını temsil eder.

Birim hücre dönme simetrisine sahipse, bu simetriden dolayı, örgüde birbirine paralel olmayan birçok düzlem eşdeğer hale gelir. Örnek olarak; kübik bir kristalin (100), (010) ve (001) düzlemleri farklı yönelimlere sahip olmalarına rağmen, kristalografik olarak eşdeğerdirler. {100} gösterimi ile, eksi işaretli Miller indisleri dahil olmak üzere, eş değer 6 düzlem birden temsil edilir. Böylece de gösterim kısaltılmış olur (Dikici, 2013).

3.5. Cisim Merkezli Kübik Yapı

α-Fe, ile Li, Na, K, Rb, Cr, Mo ve Cs gibi alkali metaller, cisim merkezli kübik (bcc) yapıda kristalleşirler. Şekil 3.4'te birim hücresi verilen cisim merkezli kübik yapıda birim hücre başına iki atom düşer. Bunlardan bir tanesi birim hücrenin merkezindeki atomdur. Her bir köşe atomu sekiz komşu birim hücre tarafından ortaklaşa kullanıldığından, hücrenin köşelerindeki sekiz atomdan birim hücreye bir atomluk katkı gelir. Böylece, birim hücre başına düşen atom sayısı iki olur. Şekildeki birim hücre ilkel birim hücre değildir (Dikici, 2013).

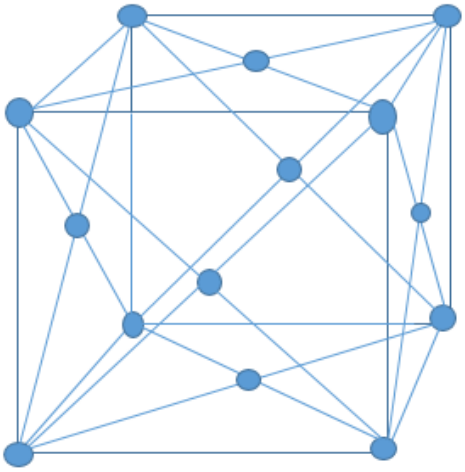


Şekil 3.4. Cisim merkezli kübik yapı

3.6. Yüzey Merkezli Kübik Yapı

Au, Ag, Cu, Al, Co(β), Fe(γ), Ni(β), Pb ve Pt; yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda kristalleşir. Bu yapıda birim hücre başına dört atom düşer. Bunlardan biri birim hücrenin sekiz köşesindeki sekiz atomdan gelir. Geriye kalan üç atom ise altı yüzün merkezindeki altı atomdan kaynaklanır. Şekildeki hücre ilkel birim

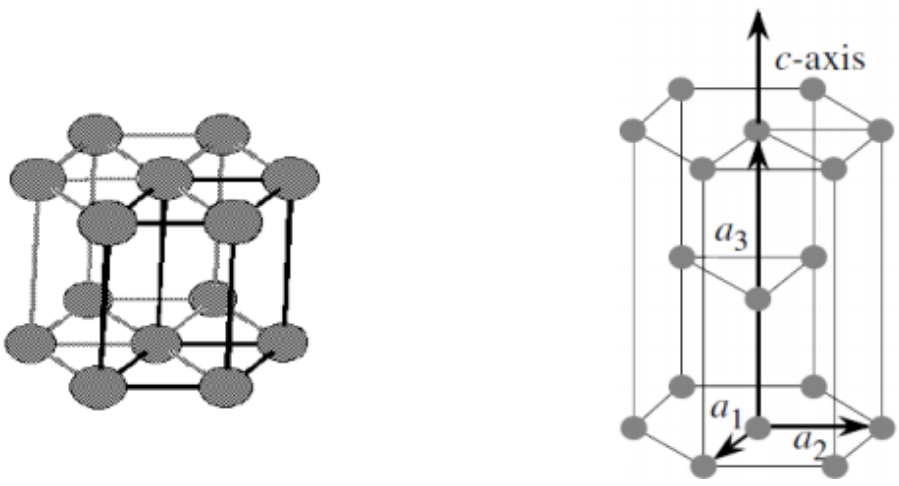
hücre değildir (Dikici, 2013).



Şekil 3.5. Yüzey merkezli kübik yapı

3.7. Sıkı Paketlenmiş Hegzagonal Yapı (hcp)

Zn, Mn, Be, α-Ti hekzagonal sıkı pakete sahiptir. Bu yapıda dört kristal ekseni vardır. Üçü birbirine eşit (a_1, a_2, a_3) ve yatayla aralarındaki açı 60°'dir. Dördüncü eksen diğerlerine dik ve farklı büyüklüktedir. Birim hücresinde 6 tane özdeş atom bulunur. Hegzagonal yapı yedi simetri düzlemine sahiptir (Kittel, 1996).



Şekil 3.6. a) Hagzagonal kristal yapı b) Hegzagonal sıkı paketlenmiş kristal yapı (Singh., 2003)

3.8. X-Işınları ve Özellikleri

X-ışınları kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlardır. Boşluk altında hızlı

elektronlarla metal hedeflerin bombardıman edilmesi ile elde edilirler. Hızlı elektronların metal hedeflerle etkileşmesi sırasında, metal atomları tarafından X-ışınları elektronların yavaşlatılması ve kor elektronlarının uyarılması ile ortaya çıkarlar. Bundan dolayı, X-ışınlarının iki tür spektrumu vardır; üst üste binmiş olarak oluşan bu spektrumdan, birisi sürekli, diğeri de hedef metalin bir tür kimliğini ortaya koyacak şekilde keskin çizgi şeklindedir. Sürekli spektrum '' beyaz ışınım'' olarak da tanımlanır ve enerjisi, hedef metalin atom ağırlığı ile ve elektronları hızlandırmada kullanılan yüksek gerilimin büyüklüğünün karesi ile orantılı olarak artar. Ancak belirli hızlandırma gerilimleri aşıldığında hedef metalin karakteristiğini ortaya koyan ışınım ortaya çıkar, bunun için hızlandırma gerilimi atomun iç yörünge elektronlarından birisini yerinden sökecek kadar yüksek olmalıdır. Şekil 3.7'de molibden ile 35000 volt hızlandırma gerilimi altında elde edilen X-ışınları spektrumu görülmektedir. Sürekli spektrum üzerinde görülen keskin pikler molibdenin Kα ve Kβ çizgilerine karşılık gelirler. Bu şekilde, X- ışınlarının oluşumu sırasında ortaya çıkan ışınımın frekansı;

$$eV = h\nu \tag{3.4}$$

bağıntısı ile bulunabilir. Burada, e elektron yüküne, V uygulanan hızlandırma gerilimine, h Planck sabitine, ν'de ortaya çıkan ışınımın frekansına karşılık gelmektedir. c, ışık hızı olmak üzere λ dalga boyu ile frekans arasındaki,

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \tag{3.5}$$

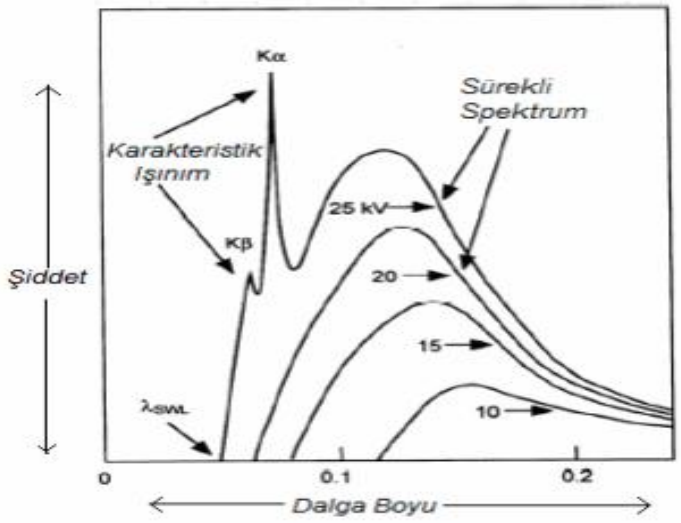
bağıntısı kullanılarak, ışınımın dalga boyu,

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{12{,}4}{E(\text{keV})} \tag{3.6}$$

olarak bulunur. Kristalografik çalışmalarda kullanılan X-Işınları için enerji düzeyi (E); 10-50 keV büyüklüğündedir.

X-Işınları atom üzerinden geçerken, atomun elektronlarını etkiler ve onların bir tür titreşim hareketi yapmasına neden olur. Herhangi bir yük titreşince aynı bir radyo anteni gibi elektromagnetik ışınım yaymaya başlar. Böylece ortaya çıkan ışınım, gelen yani kendisinin kaynağını oluşturan ışınımla aynı frekansa sahiptir ve uyumlu(coherent) özellik gösterir, dolayısı ile, uyumlu olamayan özelliğe sahip olacak şekilde Compton saçılımı ile ortaya çıkan ışınımdan farklıdır. Daha sonra bütün elektronlardan çıkan ışınımlar bir araya gelir ve bir noktadan çıkıyormuş gibi kabul edilebilecek bir ışınım oluştururlar. Bu olay pek

çok atom için düşünülürse, her bir atomdan çıkan ışınımlar üst üste binerek kırınım olayını gerçekleştirirler (Durlu, 1992).



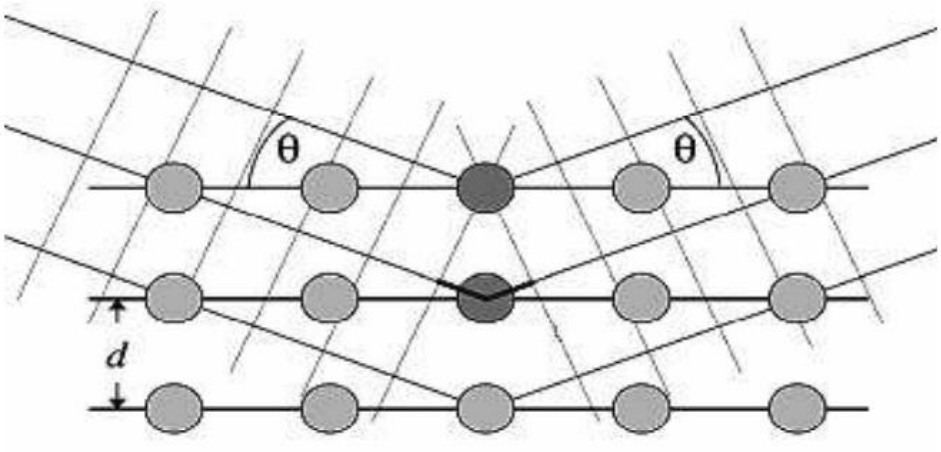
Şekil 3.7. Karekteristik çizgiler (Uyanık, 2011)

3.9. Bragg Kanunu

Kristal yapılarda atomlar belirli bir düzen içindedir. Fotonların, nötronların ve elektronların kırınımı yoluyla kristal yapılarını, kristalin doğrularını, örgü sabitlerini inceleyebiliriz. Kırınım kristal yapıya ve dalga boyuna bağlıdır. Bragg bir kristalden kırılan ışınları basit bir açıklama ile sunmuştur. Basit bir formülle doğru sonuçlar elde edilmiştir. Kristal üzerine gelen ışınlar kristaldeki paralel atom düzlemlerinden, her bir düzlemi gümüşlenmiş bir ayna gibi varsayarak ışığı yansıtır. Aynalardaki gibi gelen ışığın gelme açısı ile yansıyan ışığın yansıma açısı eşittir. Kristaldeki yansımalar paralel olduğundan kırınıma uğrayan ışınlar bulunur atom düzlemleri yapıcı olarak buna müdahale eder. Saçılmalar elastik kabul edilerek yansımalarda X-ışınlarının enerjisi değişmez. d aralıklı paralel kafes düzlemlerini düşünelim, saçılma kağıt düzleminde meydana gelir. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi komşu atomlardan yansıyan ışınlar için yol farkı 2d sin θ dır, burada θ düzlemlerden ölçülür. Bragg kırınımı:

$$n\lambda=2d\sin\theta \qquad (3.7)$$

eşitliği ile verilir. Ardışık düzlemlerden yansıyan ışınların yapıcı girişimi dalga boyunun tam katlarıdır. Bagg yasası yalnızca $\lambda \leq 2d$ dalga boylarını karşılar



Şekil 3.8. Bir kristalde X-ışını kırınımı (Uyanık, 2011)

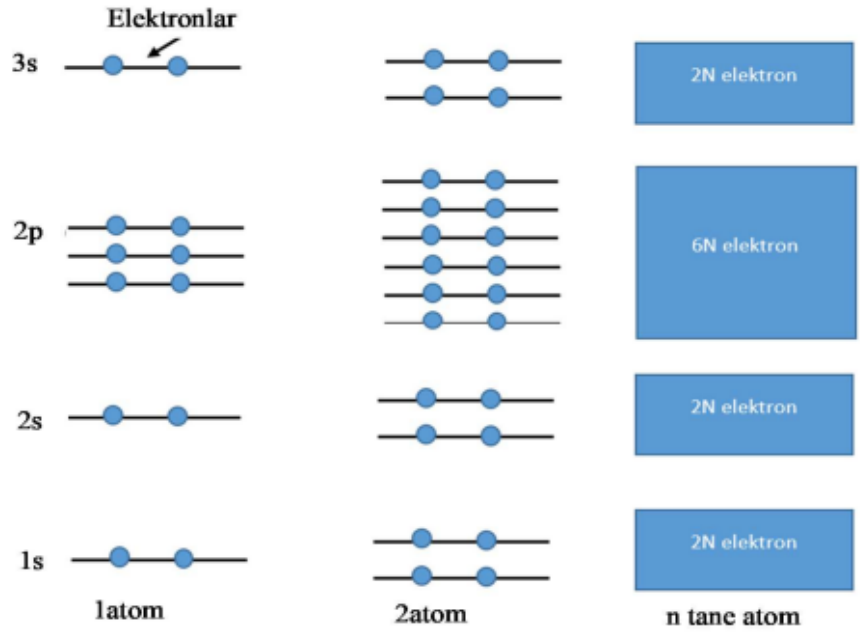
3.10. Yarıiletkenler

Elektriksel iletkenliği bakımından yalıtkanlar ile iletkenler arasında kalan katılardır. Yarıiletkenlerin safsızlığı ve sıcaklığı değiştirilerek iletkenliği değiştirilebilir. Sıcaklıklarını ve safsızlıklarını arttırdığımızda özdirençleri küçülür bu metallerin tersi bir durumdur. Periyodik tablonun IV grup elementleri son yörüngelerinde 4 elektron bulundururlar. Bu gruptaki elementleri III ve V grup elementleri ile katkıladığımızda bu bileşiklerden yarıiletken malzemeler elde edilebilir. II-VI, I-III-VI, II-IV-V grup elementleri ile de yarıiletken malzemeler oluşturulabilir.

3.11. Bant Teorisi

Bir katının enerji bantları çok sayıda atomun bir katıyı oluşturmak için bir araya gelmesi sonucunda oluşur. Bir atomda elektronlar farklı yörüngelerde bulunur. Bu yörüngeler alt yörüngelere ayrılır. Farklı yörüngelerde bulunan elektronların enerjileri faklıdır. Temel yörüngeler 1,2,3… gibi tam sayılar ile gösterilirken alt yörüngeler s, p, d, f harfleri ile gösterilir. Alt enerji yörüngeleri sırasıyla 1, 3, 5, 7 enerji seviyesi içerir. Pauli dışarlama ilkesine göre iki elektron aynı kuantum sayılarına sahip olamaz. En düşük enerjili seviyeden başlayarak enerji seviyeleri işgal edilecektir. Bu da elektronların birbirinden farklı olan belirli enerji seviyelerinde bulunabilecekleri ve atomda izinli bölünmüş enerji seviyeleri katılarda enerji bantlarına dönüşür bu izinli bantlar yasak enerji aralıklarıyla ayrılır. Art arda gelen izinli ve yasak enerji bantlarının oluşması bir katının bant yapısını oluşturur. Her kristal kendisine ait bir bant yapısına sahiptir bu da

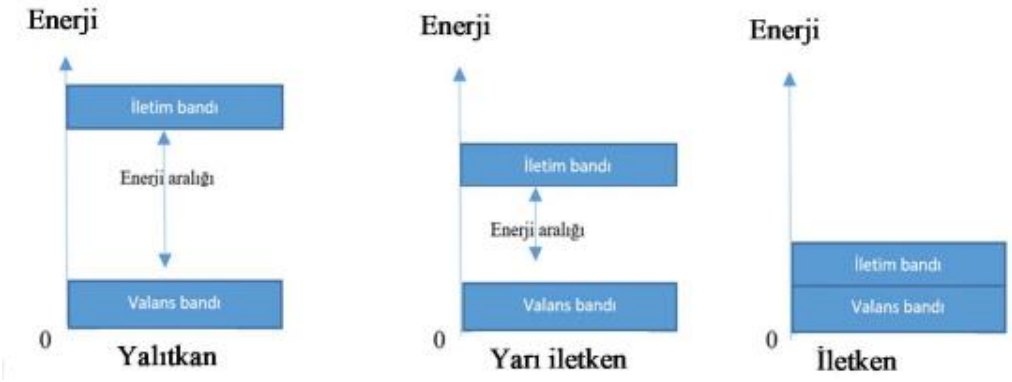
katıların yapısal özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir yer kaplar.



Şekil 3.9. Kristalde bant oluşumu (Önal, 2020)

Sodyum (Na) metalinin atom numarası 11'dir. Elektron dizilimi $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ şeklindedir. Atom sayısının artışı ile enerji seviyesi bantlar halinde büyür.

Yalıtkanlarda yasak enerji aralığı oldukça fazladır (4 ev üstündedir) bu durum valans bandındaki bir elektronu iletkenlik bandına geçirebilmek için 4 eV 'den fazla enerji verilmesini gösterir. Yarıiletkenlerde yasak bant aralığı 4 eV'un altındadır ısı, ışık, manyetik, elektrik etki ile valans bandından iletim bandına elektronlar geçebilir. İletkenlerde ise valans bandı ile iletkenlik bandı arası boşluk yok denecek kadar azdır. Küçük bir enerji ile valans bandındaki elektronlar iletim bandına geçerek iletime katkıda bulunur. Mutlak sıcaklıkla bir iletkenin özdirenci 10^{-10} ohmcm iken bir yalıtkanın özdirenci 10^{22} ohmcm gibi bir değerde olabilir.



Şekil 3.10. Valans ve iletim bandı arasındaki enerji bant aralıkları (Önal, 2020)

3.12. Elektriksel İletim

Metallerde özdirenç başlıca fonon saçılmasından ileri gelmektedir. Yarıiletkenlerde ise metallerdeki durumun tamamen tersidir. Bir yarıiletkenin en belirgin karakteristiği sıcaklık arttığı zaman özdirencinin azalmasıdır. Yarı iletkenlerin özdirençleri yabancı madde konsantrasyonu arttıkça azalır iken metallerde ise saflık arttıkça özdirenç küçülür.

Yarıiletkenlerin özdirençleri, genellikle iyi iletkenlerle iyi yalıtkanın arasındadır. Örneğin;

İyi iletkenlerde $\rho \sim 10^{-6}$ Ω cm

Yarıiletkenlerde $\rho \sim 10^{-2}$ Ω cm - 10^{-9} Ω cm

İyi yalıtkanlarda $\rho \sim 10^{14}$ Ω cm - 10^{22} Ω cm dir.

Bu değerler kesin sınır teşkil etmezler ve bir maddenin yarıiletken sınıfına girebilmesi için sadece özdirencinin büyüklüğünün verilen değerde olması yeterli değildir.

Katıların bant teorisi yarıiletkenlerin iletkenlik özelliklerini kalitetif olarak izah etmektedir. Eğer en yüksek bant tamamen dolu ve bu bantla daha yüksekteki boş bant arasındaki yasak enerji aralığı küçükse madde yarıiletken olur. Boş banda iletkenlik bandı ve onun altındaki dolu banda valans bandı denir. Bir elektrona valans bandının üst seviyesinden, bir Bloch elektronu gibi davranacağı, iletkenlik bandının alt seviyesine çıkmaya yetecek kadar enerji verilmezse elektriksel iletkenlik sağlanamaz. Bu aktivasyon enerjisi yasak enerji aralığının bir ölçüsüdür ve termal, optik veya mekanik eksitasyonla sağlanabilir. Eğer yasak

enerji aralığı oldukça genişse, çok alçak sıcaklıklarda yalıtkan gibi davranır. Yasak aralığın küçük olması halinde ise termal eksitasyon bir elektronu bir valans bandı halinden bir iletkenlik bandı haline geçirebilir. Bu halde valans bandında bir boşluk kalır ve iletkenlik bandına Bloch elektronu katılmış olur. Elektrik alandan etkilendiklerinde boşluk ve elektronun ikisi de iletkenliğine katkıda bulunurlar. Sıcaklığın yükselmesiyle Bloch elektronları ve boşlukların sayıları hızla artar ve bu da yarıiletkenlerin başlıca özelliklerinden biri olan iletkenliğin sıcaklıkla artmasını açıklar. Bir boşluğun hareketi şu şekilde meydana gelir: boşluk boş bir elektronik hali gösterdiğinden, valans bandındaki diğer bir elektron bu boş hali işgal etmek üzere hareket edip kendi yerinde bir boşluk bırakabilir. Bu olay aynı şekilde devam edeceğinden boşluğun elektronların hareketinin zıt yönünde ortalama bir sürüklenme hızı vardır. Yani boşluk, pozitif bir yük taşıyıcı gibi uygulanan elektrik alanı yönünde hareket eder. Elektrik iletkenliği her tip taşıyıcının konsantrasyon ve mobilitelerine bağlıdır. μ mobilitesi yük taşıyıcının uygulanan birim alan etkisindeki hızı olarak tarif edilir. O halde Ohm kanunu, skaler iletkenlik ve q yük taşıyıcısı cinsinden

$j = \sigma\varepsilon = nqv$j (3.8)

olarak yazılabilir.

$\sigma = n\ q\ \frac{v}{\varepsilon} = n\ q\ \mu$ (3.9)

elde edilir. Burada n yük taşıyıcıların yoğunluğu, **v** sürüklenme hızlarıdır. Mobilite, **v** ile ε nin paralel olmaları halinde pozitif, anti paralel olmaları halinde negatif olan bir sayıdır. Boşluk ve elektronların hareket etmeleri halinde

$\sigma = n\ q\ \frac{v}{\varepsilon} = n\ q\ \mu$ bağıntısı açık olarak (3.10)

$\sigma = n_h\,(1+e)\ \mu_h + n_e(-e)\mu_e = e(n_h\ \mu_h - n_e\ \mu_e)$ (3.11)

şeklinde yazılır. Boşluklara ait mobilite pozitif, elektronlara ait mobilitede negatif bir sayı olduğundan

$\sigma = n_h\,(1+e)\ \mu_h + n_e(-e)\mu_e = e(n_h\ \mu_h - n_e\ \mu_e)$ (3.12)

ifadesindeki terimler birbirine eklenerek mobilite yük taşıyıcılarının efektif kütlelerine bağlıdır.

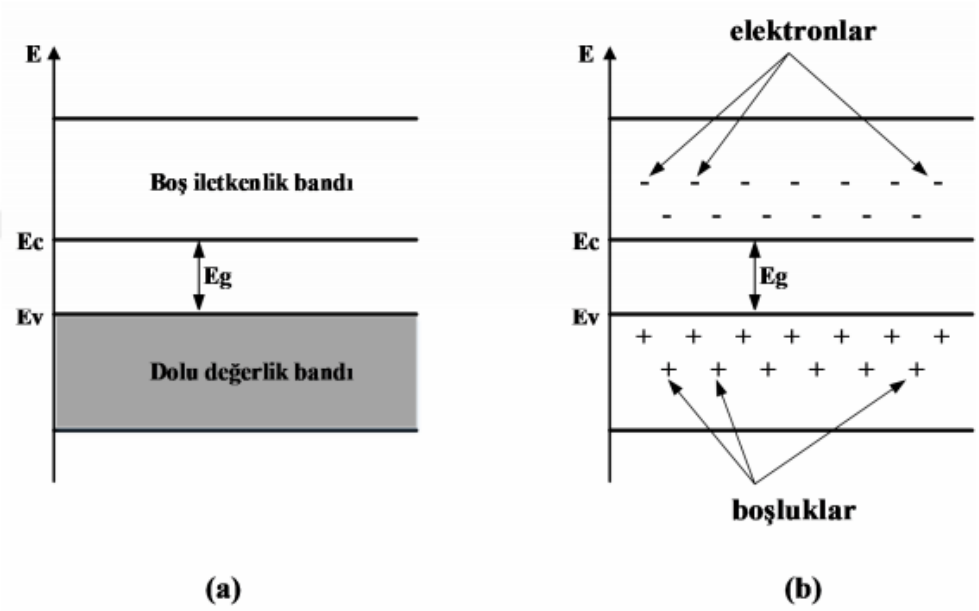
v $= -\frac{e\varepsilon\tau}{m^*}$ buradan (3.13)

$\mu = \frac{v}{\varepsilon} = -\frac{e\tau}{m^*}$ elde edilir. (3.14)

m^* pozitif ise yük taşıyıcılar elektron gibi davranır ve μ negatif olur, fakat m^* negatif ise mobilite pozitif olur ve taşıyıcılar boşluk gibi davranırlar. İki cins taşıyıcı birlikte mevcut oldukları zaman elektrik iletkenliğine bağlı katkıları, taşıyıcının işaret, kütle veya mobilitesine bağlı olan deneylerle tespit edilebilir (Anderson, 1981).

3.13. Katkısız Yarıiletkenler

Bu yarıiletkenler saf halde bulunurlar, mutlak sıcaklıkta yük taşıyıcıları yoktur. Valans bandındaki elektronlara enerji verildiğinde iletim bandına çıkabilirler. Valans bandından iletim bandına geçen elektronların yerinde boşluklar oluşur. Bu boşluklar sayıca valans bandına çıkan elektronlara eşittir ($n_i=n_p$) ve işaret olarak pozitif kabul edilir.



Şekil 3.11. Katkısız yarıiletkenlerde farklı sıcaklıklarda şematik enerji bant diyagramı a) T=0 K, b) T> 0 K (Uzun, 2012)

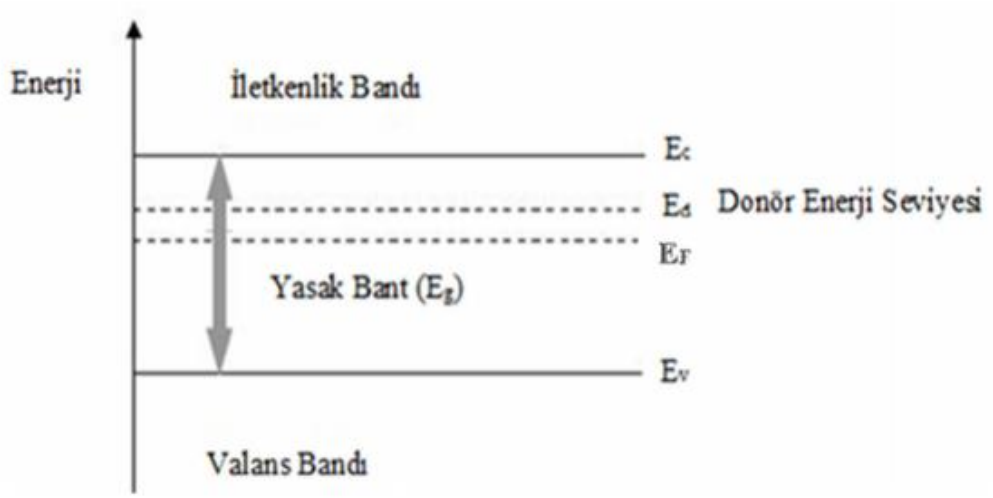
3.14. Katkılı Yarıiletkenler

Saf yarıiletkenlere katkılama yapılarak özellikleri değiştirilebilir. Silisyumun saflık seviyesi oldukça yüksektir. Silisyuma Bor (B), Arsenik (As), Fosfor (P) katkılama yapılabilir. Katkılanan Bor, Fosfor ve Arsenik gibi atomlar kristale fazladan elektron veren veya elektron alan atomlardır. Bunlar katkı veya kirlilik (safsızlık) atomları olarak adlandırılır. Katkılama yapılan atomun elektron

ve boşluk eşitliği bozulur. İstenilen katkılama yapılarak elektronlara veya boşluklara sahip yarıiletkenler elde edilir. Katkılama yapılarak malzemenin elektriksel iletkenliği gibi birçok özelliği değiştirilebilir. Katkı maddelerini alıcı (donör) ve verici (akseptör) olarak ikiye ayırabiliriz.

3.15. n-Tipi Yarıiletkenler

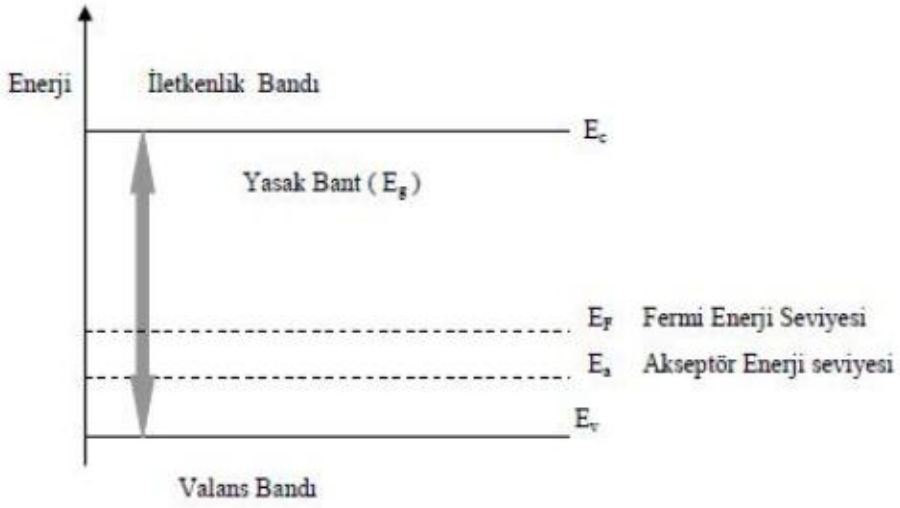
IV. grup elementleri (Si, Ge) katkılanarak n-tipi yarıiletken elde edebiliriz. Silisyum son yörüngesinde 4 elektron bulunduran bir elementtir. Son yörüngesinde 5 elektron bulunduran fosfor ile katkılanır ise fosfor elementinin bir elektronu kristal içerisinde fazladan bulunur. Kristal içerisinde dörtlü kovalent bağlar tamamlandığında kristal içerisinde fazladan bulunan elektronlar iletime katılırlar. Bu şekilde elektronlarla iletim sağlanan yarıiletkenlerde negatif yük taşıyıcıları yoğun olduğundan n-tipi yarıiletkenler olarak tanımlanırlar.



Şekil 3.12. Enerji bant diyagramında donör enerji seviyesinin gösterimi (Boz, 2011)

3.16. p-Tipi Yarıiletkenler

Silisyum yarıiletkenine III. grup atomlarından Bor (B) atomları katılırsa, son yörüngesinde 3 elektronu bulunan B atomu Si atomunun son yörüngesindeki atomlardan bir elektron alarak bağ oluşturur. Böylece silisyumun bir elektronu eksik kalacağından bu durumda elektron eksikliği yani boşluk fazlalığı olacağından iletime boşluklar katkıda bulunur bu tip yarıiletkenlere p-tipi yarıiletkenler denir.



Şekil 3.13. p-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramında fermi enerji seviyesinin gösterimi (Boz, 2011)

3.17. Elektriksel İletkenlik

Elektrik-elektronik uygulamalarında malzemelerin elektriksel davranışlarını tayin etmek önemlidir. Aynı şekilde yalıtkan malzemelerin bakır iletkenlerin bağlantı noktalarında etkin bir şekilde izolasyon sağlaması da önem arz etmektedir. Dolayısıyla malzemelerin elektriksel özelliklerinin bilinmesi uygulamada değerlidir.

Metallerin çok sayıda serbest elektrona sahip olması iyi iletken olduklarını gösterir. Metallerde iletkenliğin oluşması için, valans bandı ile iletim bandının iç içe geçmiş olması, valans elektronlarının da serbest halde olmalarından dolayı dışarıdan herhangi bir enerji verilmesine ihtiyaç duyulmaz. Elektronlar bir elektrik alan altında iletkenlik bandında akarak iletkenliğe katkıda bulunurlar.

Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik metallerde olduğu gibi yalnız iletim bandındaki elektronlarla sağlanmaz. Elektriksel iletkenliğin sağlanması için valans bandındaki bir elektrona, yasak enerji aralığını aşarak iletim bandına çıkmasını sağlayacak kadar enerji verilmelidir. Aksi durumda yalıtkan olarak davranır. Yasak enerji aralığının değeri gerekli uyarma enerjisine denktir. Bu enerji; ısısal, optiksel veya mekanik yollardan sağlanabilir. Yasak enerji aralığını aşacak şekilde uyarılan elektronlar, valans bandının üst seviyelerinde boşluklar bırakarak iletim bandının alt seviyelerine çıkarlar. İletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki boşluklar dışarıdan uygulanacak bir elektrik alandan

etkileneceği için serbest elektrik yükü taşıyıcıları olarak elektrik iletimine katkı sağlarlar. Sıcaklığın yükselmesi ile elektron ve boşluk sayıları artarak elektrik iletimine katılırlar. Bu durum yarıiletkenlerin önemli bir özelliği olan elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla artmasıyla açıklanır (Önal, 2020).

Elektrona bir elektrik alan uygulandığında elektronların elektrik alanla zıt yönlü olarak sürüklenir. Bu hareket sürüklenme akımı denilen bir elektrik akımı üretir ve bu akım, belirli katıların elektriksel iletkenlik kavramının temelini oluşturur. Elektronlar ve boşluklar yüklü parçacıklar olduğu için bir elektrik alanın etkisi altında kaldıklarında yarıiletken içerisinde düzenli bir şekilde hareket halinde olurlar. Bu akımın büyüklüğü bir katının iyi bir iletken olup olmadığını belirler ve iletkenlik doğrudan katı içerisindeki hareketli elektrik yük taşıyıcıların yoğunluğuyla doğru orantılıdır (Razeghi, 2002).

Mobilite birim elektrik alan başına taşıyıcıların sürüklenme hızı olup birimi $cm^{-1}V^{-1}s^{-1}$ olarak verilir. Aşağıdaki denklemlerde elektronlarla boşlukların mobilitesi verilmiştir.

$$\mu_e = \frac{V_e}{E} \tag{3.15}$$

$$\mu_h = \frac{V_h}{E} \tag{3.16}$$

μ_e : iletkenlik bandındaki elektronları mobilitesi

μ_h : boşlukların mobilitesi

V_e : elektronun sürüklenme hızı

V_h: boşluğun sürüklenme hızı

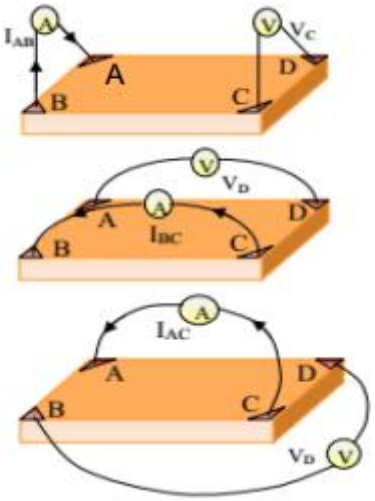
E : elektrik alanın büyüklüğü (Kittel, 1996)

Elektronlar ve boşluklar elektrik alanda birbirinin tersi yönde hareket ederler.

3.18. Elektriksel Özdirençlerin Ölçülmesi

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için iki proplu, dört proplu ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken belirli bir bölgesinde elektrik potansiyel farkının ölçülmesi bu yöntemlerin temelidir.

Wan der Pauw metodunda, dört adet ohmik kontak üzerinden işlem yapılmaktadır. Şekil 3.14'de gösterildiği gibi iki kontak arasına akım (I) uygulanırken diğer iki kontaktan gerilim (V) değerleri ölçülmektedir. Düzlemsel levha şeklinde olan örneklerin ölçümleri yapılabilmektedir.



Şekil 3.14. Wan der Pauw metodu şematik gösterimi (Kahveci, 2017)

Şekilde görüldüğü üzere A, B, C ve D noktalarına atılan ohmik kontaklar üzerinden akım uygulanarak gerilim ölçümleri yapılmakta ve direnç değerleri hesaplanmaktadır. $R_{AB,CD}$ direnci; A, B noktaları arasına akım uygulanırken C, D noktaları arasında oluşan gerilim sonucunda hesaplanan direnci ifade etmektedir. Böylece direnç değerleri:

$$P=\frac{\pi d}{ln2} f\left[\frac{R_{AB,CD}}{2}\right]\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (3.17)$$

ifadesi ile hesaplanabilmektedir. Bağıntıda d film kalınlığı, f ise şekilsel düzeltme faktörüdür.

R_s tabaka özdirencinin $R_{AB,CD}$ ve $R_{BC,DA}$ ile olan ilişkisi de,

$$R_s=\frac{\rho}{d} \quad (3.18)$$

Olarak ifade edilir. Hall mobilitesinin hesaplanmasında, tabaka yoğunluğu (n_s),

$$n_s=\frac{IB}{qV_H} \quad (3.19)$$

şeklinde tanımlanır ve I akımı, B manyetik alan, q temel yük ($1{,}602\times10^{-19}$ C), V_H Hall gerilimini ifade etmektedir. Hall mobilitesi (μ) de,

$$\mu=\frac{V_H}{IBR_S}=\frac{1}{qR_sn_s} \quad \text{şeklinde tanımlanır.} \quad (3.20)$$

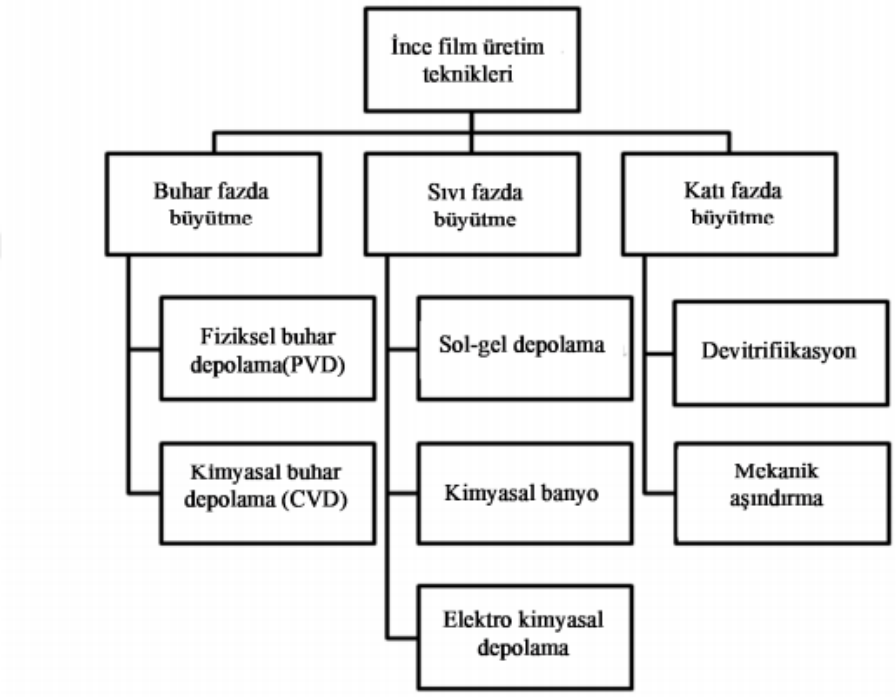
Özdirenç ölçümlerinde Wan der Pauw metodu kullanılmıştır (Kahveci, 2017).

3.19. Yarıiletken İnce Filmler ve İnce Film Üretim Teknikleri

İnce filmler, temel olarak bir cam altlık ve altlık üzerine çeşitli yöntemlerle ince bir tabaka şeklinde oluşturulan ve kalınlığı nm-μm arasında değişebilen

yapılardır. Kullanılan cam altabanların temizliği, fiziksel ve kimyasal yapısı filmin cam altlığa tutunma derecesini önemli ölçüde etkileyen etkenlerdir. Fotovoltaik, sensör, optoelektronik ve mikroelektronik alanlarda ince filmler kullanılmaktadır.

İnce filmler ilk olarak, cam ve seramik üzerine süsleme amaçlı olarak kullanılmıştır. Sonrasında gümüş tuzları kullanarak cam yüzeyler üzerine gümüş filmleri üretilmiştir. 19. yy sonrasında bilimsel çalışmalardaki gelişmeler, ince filmler de yeni ve farklı üretim yöntemleri ortaya çıkarmıştır. İnce film ilk olarak ‘‘elektroliz’’ tekniğiyle 1838 yılında üretilmiştir. 1852 yılında Bunsen ‘‘kimyasal reaksiyon’’ adındaki yöntemle, Faraday ‘‘asal gaz içerisinde buharlaştırma’’ yöntemiyle, Nahrwold ve Kundt ise ‘‘Joule ısıtma’’ yöntemiyle ince film üretmişlerdir. Vakum cihazlarının üretilmesine kadar olan süreçteki yapılan çalışmalar yalnızca laboratuvar ortamında kalmış; vakum cihazlarındaki gelişmelerin sonrasında üretilen ince filmlerin üretim teknikleri, yüzey yapılarının özellikleri, kimyasal özellikleri incelenebilmiş ve değişimler yapılabilmiştir. İnce film üretim teknikleri alt grupları şekildeki tabloda verilmiştir (Sönmezoğlu ve ark., 2012).



Şekil 3.15. İnce film üretim teknikleri (Sönmezoğlu ve ark., 2012)

Elektronik devre elemanlarının temelini oluşturan ince filmler 20. yy başlarından itibaren yapılan bilimsel çalışmaların hız kazanmasıyla birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. İnce filmler birçok yöntemler kullanılarak elde edilmektedir. Bu yöntemlerden biri de kimyasal depolama yöntemidir. Bu çalışmada kimyasal depolama yöntemini kullanıldı.

3.20. Kimyasal Depolama Yöntemi

Sıvı fazda bir büyütme yöntemidir. İlk olarak gümüş filmlerin üretilmesiyle kullanılmaya başlanan kimyasal depolama yöntemi, zaman içerisinde ince film üretiminde kullanılmaktadır. Bu teknik, uygun bir alt taban üzerinde çözelti halinde bulunan bir bileşiğin kontrollü çökeltilmesini içerir. Bu yöntemde, üretilecek film için gerekli olan iyonlar tuzların karıştırılmasıyla çözelti içerisinde oluşturulur. Filmlerin elde edilmesi alttabanın çözeltiye daldırılmasıyla oluşur. Alttaban olarak camdan, ITO, titanyum, FTO, çelik gibi çeşitli malzemeler kullanılır. Bu yöntem ile homojen, düşük kristal kusurlu filmler, ucuz maliyetli ve basit bir sistemle elde edilmiş olur. Daldırma sürelerine bağlı olarak filmlerin kalınlıkları istenilen seviyeye getirilebilir. Bu yöntem temelinde iyon reaksiyonunun yavaşlatılması prensibine dayanır. Çünkü tepkimenin yavaşlatılmasıyla büyük parçacıkların çökelmesinin engellenmesi, mümkündür. Çözelti içerisindeki metal, sülfür veya hidroksil iyonları uygun komleksleştirici maddeler sayesinde kontrol altına alınabilirse, kimyasal denge kurulur ve çökelme oluşur. Kompleksleştirici madde kullanılması ile yavaşça homojen çökelme elde edilebilir. İlave edilen kompleksleştirici maddenin çözelti içerisinde ayrışması, metalik iyonların serbest kalmasını yavaşlatır ve çözeltinin kendiliğinden çökelmesini engeller. Bu şekilde oluşum sürati kontrol edilerek katı bileşiğin oluşumu sağlanır (Bal, 2019).

Bu yönteme olan ilginin artmasının sebebi reaksiyonların kontrol edilebildiği, malzeme kaybının minimum düzeyde tutulduğu ve süreç sonunda filmlerdeki kristaller genellikle nanokristal yapıda olmalarındandır. Kimyasal depolama yönteminin diğer yöntemlerden avantajlı tarafları aşağıda sıralanmıştır:

- Sıcaklık, çözeltinin pH değeri, çökelme süresi, kullanılan malzemelerin derişimi gibi parametrelerle üretilen film kontrol edilebilir.
- Düşük maliyetli, erişilebilir ve basit bir yöntemdir.

- Fotovoltaik piller başta olmak üzere birçok alana kullanımlarına olanak sağlar.
- Düşük sıcaklıklarda uygulanabilir.
- Kısa sürede birçok numune hazırlamak mümkündür.

Isıtıcı, manyetik karıştırıcı, pH metre, termometre, beher, cam joje, cam alt tabanlar ve çözeltiler kullanılarak ince film üretiminde elde edilebilir. Homojen çözelti elde etmek için manyetik karıştırıcı kullanılmaktadır. Cam alttabanların yerine farklı malzemeler kullanılabilir yalnız çözelti ile tepkimeye girip çözünme, aşınma yapmaması gerekir. Çözelti içerisindeki iyonlar kullanılan kompleksleştirici tuzlar ile kimyasal dengeye ulaşılabilir ise alt taban üzerinde tutunmalar gerçekleşir. Kompleksleştirici maddenin etkisi filmin oluşması için çok az veya çok fazla olmamalıdır. İnce filmin çökelmesini etkileyecek şekilde kimyasal tepkimeyi kontrol etmektir. EDTA, TEA, NH_3 vb maddeler kompleksleştirici madde olabilir. Taneciklerin alt taban üzerinde homojen tutunması için cam alt tabanların behere dik bir şekilde yerleştirilmesi gerekir. Daldırma işlemi yapıldıktan sonra uygun sıcaklık altında ve belirlenen sürede numunelerin elde edilmesi sağlanır.

3.21. Deneysel Çalışmalar

3.21.1. Kromik Asidin Hazırlanması

10 g $K_2Cr_2O_7$($Na_2Cr_2O_7$), 10 ml saf su içerisinde çözüldükten sonra 200 ml derişik H_2SO_4 yavaş yavaş ve dikkatlice ilave edildi. Alttaban temizliğinde ve beherlerin temizlenmesinde kullanıldı.

3.21.2. Alttabanların Temizliği

Kullanılan cam alttabanlar, öncelikle sıcak suya deterjan ilave edilerek köpürtüldü ve yıkandı ardından şalelere yerleştirilip saf sudan geçirildi. Üzerine kromik asit ilave edilerek 5 dk bekletilip tekrar saf sudan geçirildi, ardından üzerine propanol eklenerek 5 dk bekletildi son olarak saf sudan geçirilerek etüv içerisinde 100 ^oC sıcaklıkta kurutuldu.



Şekil 3.16. Alttabanların temizliği

3.21.3. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Az miktarda asit veya baz ilavesiyle pH'ı değişmeyen çözeltilere tampon çözeltiler denir. Bu çözeltilerin başka bir özelliği de seyreltilmekle pH'nın değişmemesidir. Tampon çözeltiler analitik kimyadan ötürü çok önemlidir. Çünkü böyle çözeltiler içinde karbonat, kromat, hidroksil ve sülfür iyonları istenen derişimler de tutulabilir (Gümüş, 1998). Çalışmamızda 7 gr NH_4Cl + 57 ml Amonyak + Saf Suyu 100 ml'ye tamamlanarak elde edilmiştir.

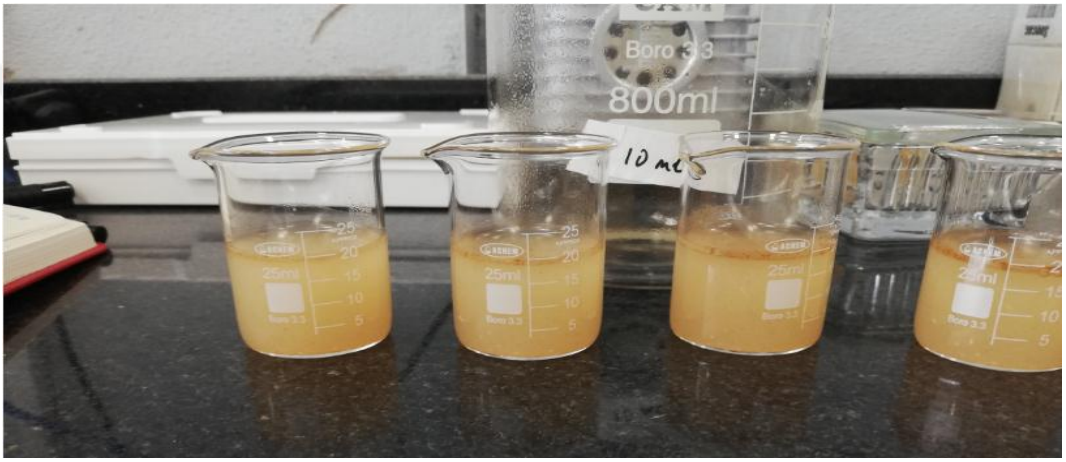
3.21.4. İnce Filmlerin Elde Edilmesi

MnS filminin hazırlık aşamasında 1 M mangan asetat [$Mn(CH_3COO)_2$], 0.2 M etilen diamin tetra asetik asit [$(C_{10}H_{16}N_2O_8)$], 1M thioasetamit [(CH_3CSNH_2)], 1M amaonyak/amonyum klorür tampon çözelti [(NH_3/NH_4CI)] (pH=10.6) ve saf su kullanılarak 80 ml hacminde çözelti (pH=9.9) hazırlanmıştır. Bu çözelti temiz bir cam behere konularak, manyetik karıştırıcı ile homojen ve bal rengini alana kadar karıştırılmıştır ve 20 ml'lik 4 behere dağıtılmıştır. Temizlenmiş olan 76 mm× 26 mm boyutlarında cam alttabanlar bu beherler içine dik konumda daldırılmıştır. Böylece film üzerinde oluşacak düzensiz parçacık çökelmesi ile film kalitesinin bozulmasının önlenmiştir. 20 ml'lik beherler 40 °C'ye sabit olarak ayarlanmış etüv içerisine konularak her bir daldırma süresi 5 saat olacak şekilde ardışık üç daldırma yapılmıştır. Daldırma sonrası filmler saf sudan geçirilerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Cam alt tabanların iki yüzü üzerinde biriken

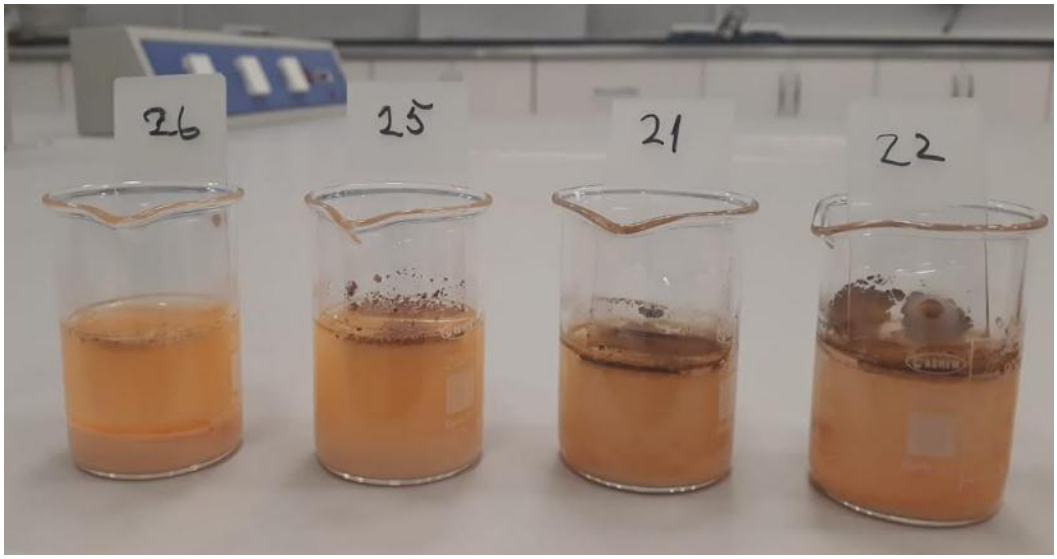
ince filmlerin fiziksel özelliklerini incelemek için tek yüzü seyreltik kromik asitle temizlenmiştir.

20 ml çözeltiden elde edilen MnS ince filmleri için hazırlanan çözelti bileşenleri:

a) 2,5 ml 1 M $Mn(CH_3COO)_2$
b) 2,5 ml 0,2 M $C_{10}H_{16}N_2O_8$
c) 2,5 ml 1 M NH_3/NH_4CI
d) 2,5 ml 1 M CH_3CSNH_2
e) 10 ml Saf Su



Şekil 3.17. Daldırma öncesi çözeltilerin görünümü



Şekil 3.18. Daldırma sonrası çözelti ve numunelerin görünümü

MnS filminin oluşmasındaki reaksiyonlar:

$Mn(CH_3COO)_2 + EDTA \rightarrow Mn(EDTA)^{+2} + 2CH_3COO^-$ (3.21)

$CH_3CSNH_2 + 3OH^- \rightarrow C_2H_3COO^- + NH_3 + S^{-2} + H_2O$ (3.22)

$Mn(EDTA)^{+2} + CH_3CSNH_2 + 3OH^- \rightarrow MnS + EDTA + CH_3CONH + 2H_2O$ (3.23)

Çözelti içerisinde gerçekleşen reaksiyonlarda; EDTA kompleksleştirici tuzu Mn^{+2} ile kompleks oluşturarak çözelti içerisine düzenli olarak Mn^{+2} iyonları verir. Tampon çözeltisi ortamda hidroksit iyonu (OH^-) oluşturarak tiyoasetamitten (CH_3CSNH_2) S^{-2} iyonu oluşturmaktadır. Çözelti içerisindeki Mn^{+2} iyonu ile S^{-2} iyonu birleşerek MnS ince filmini oluşturur. Kompleksleştirici miktarı MnS filmin düzenli yapıda ve homojen olarak elde edilmesinde çok önemlidir. Eğer kompleksleştirici yeterli miktarda olmazsa film oluşumu hızlı olacak ve çökelme meydana gelecektir. Kompleksleştirici miktarı fazla olursa ortama yeterince Mn^{+2} iyonu olamayacağından dolayı film oluşamayacaktır. Uygun miktarda kompleksleştiricinin olması stokiyometrik oranda film oluşumunu sağlayacaktır. Yapılan bu çalışmada cam altabanlar üzerine düzenli olarak dağılmış stokiyometrik MnS ince filmler elde edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Filmlerin Optik Özellikleri

Bu çalışmada 0,2 M EDTA tuzu kullanılarak 5-10-15 saatte γ-MnS ince filmleri elde edilmiştir. Filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri ve soğurma değerleri UV-visible spektofotometresi kullanılarak 300-1100 nm aralığında yapılmıştır. Filmlerin optik sabitlerini hesaplamak için aşağıda verilen bağıntılar kullanılmıştır.

$$T = (1 - R^2)\, exp(-A) \tag{4.1}$$

$$\alpha = -\frac{1}{t} In(T) \tag{4.2}$$

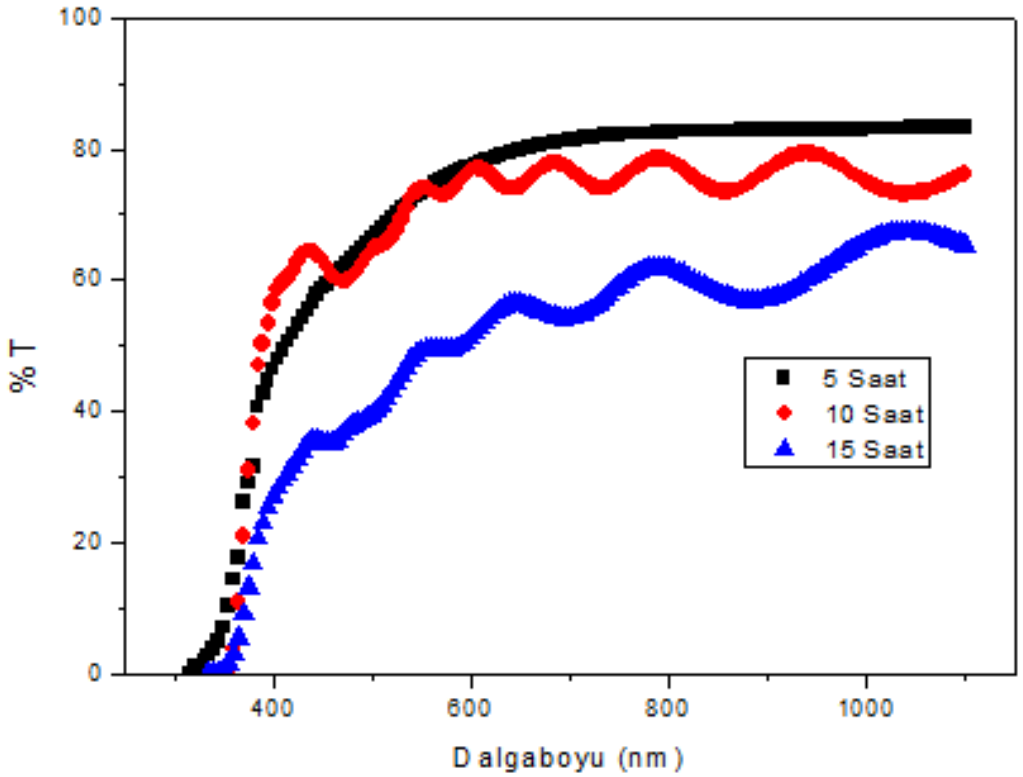
$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \tag{4.3}$$

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1+R)^2} - k^2} \tag{4.4}$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \tag{4.5}$$

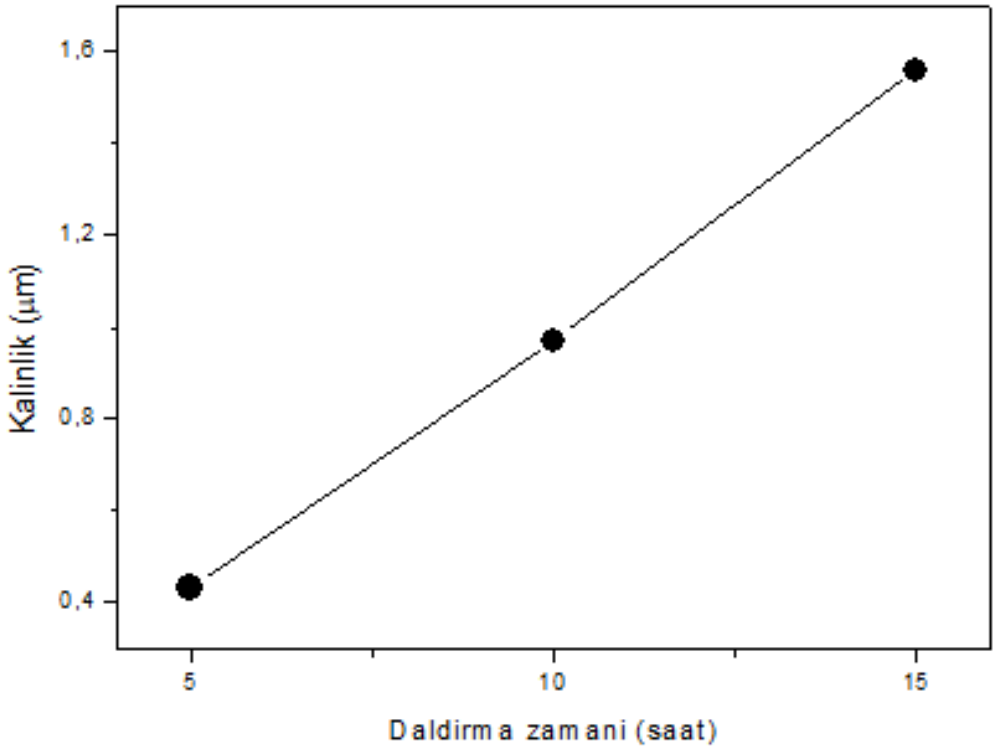
$$\varepsilon_2 = 2nk \tag{4.6}$$

Verilen bağıntılar sırası ile filmin yansıma, soğurma katsayısı, sönüm katsayısı, kırılma indisi, dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısımlarını hesaplamak için kullandığımız bağıntılardır. Şekil 4.1'de filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği verilmiştir.



Şekil 4.1. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin λ-%T değişimi

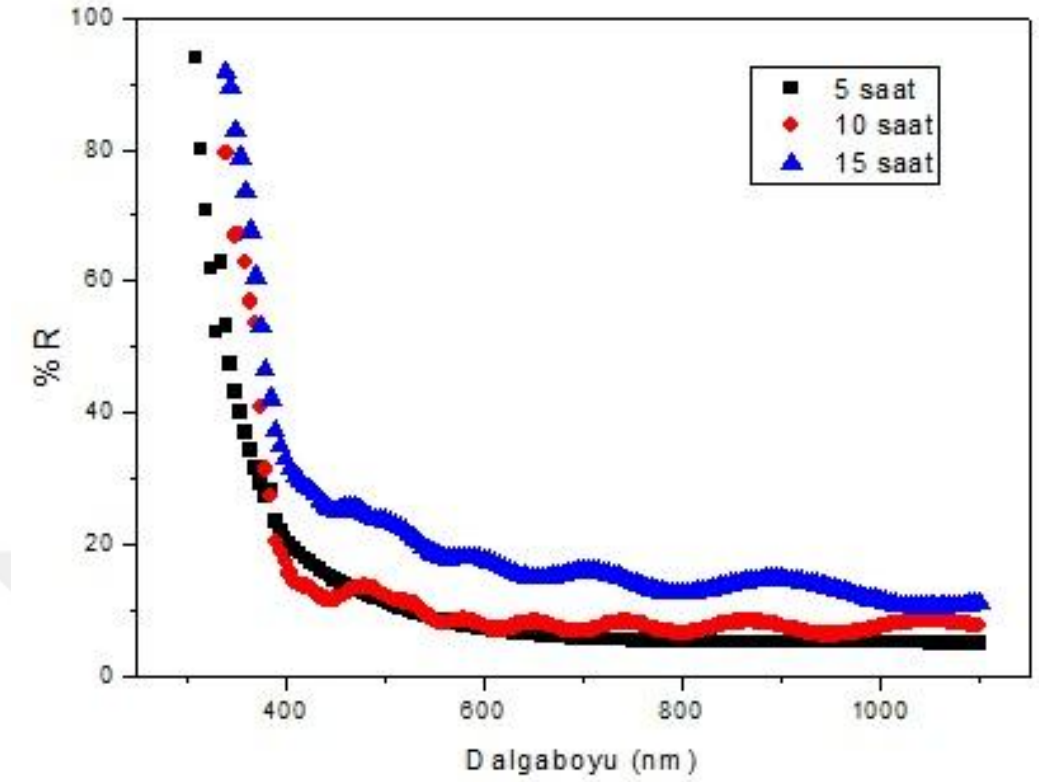
0,2 M EDTA kullanılarak 5 saate elde edilen filmin oda sıcaklığındaki ortalama geçirgenlik değeri % 71 iken, 10 saate % 69 a, 15 saat sonunda % 45 e, kadar azalmıştır. Daldırma süresi artıkça filmlerin görünür bölgede (400-700 nm) optiksel geçirgenlikleri azalmıştır. Daldırma süresine bağlı olarak film kalınlığı artmıştır. Kalınlığın artması ışığın yüzeyden geçmesini azaltacağından dolayı geçirgenlik değeri azalmıştır.



Şekil 4.2. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin daldırma zamanının kalınlığa bağlı değişimi

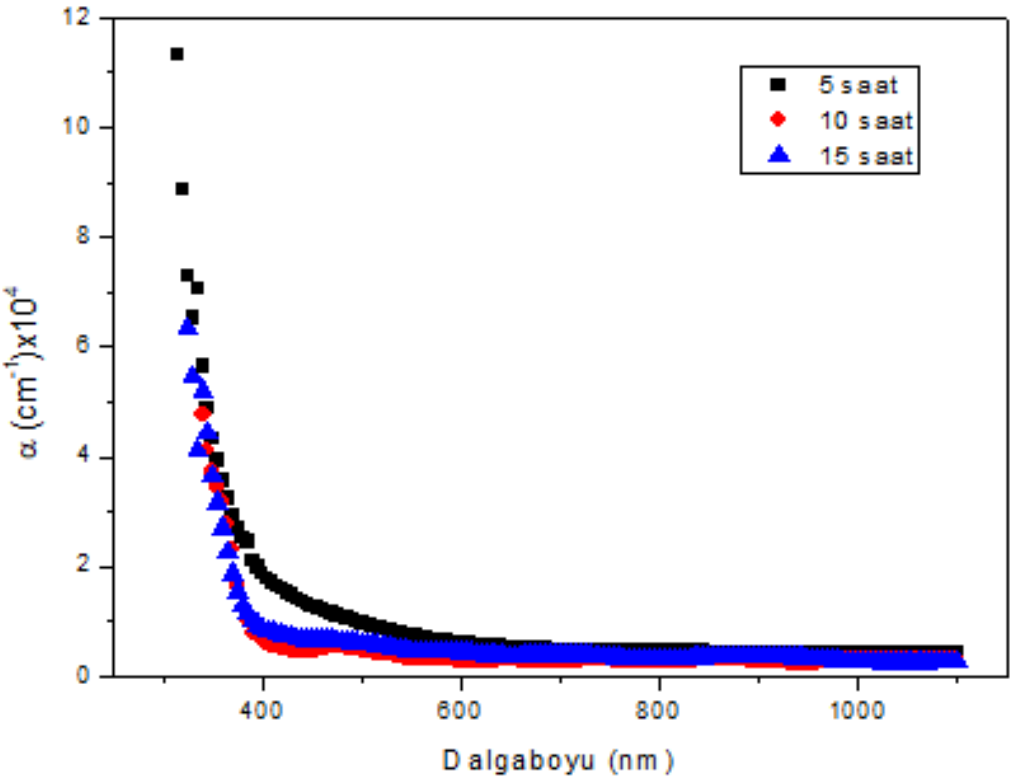
Şekil 4.2.de daldırma zamanının film kalınlığına bağlı değişimi verilmiştir. Buna göre 5 saat daldırma süresi sonunda film kalınlığı 431,8 nm, 10 saat daldırma süresinde 971,3 nm ve 15 saat daldırma süresinde 1,56 µm kalınlığa ulaşmıştır. Her daldırma sonunda filmler aynı koşullarda yeniden daldırıldığından daldırma zamanına bağlı olarak film kalınlığı düzenli olarak artış göstermiştir. Filmlerin kalınlığının hesaplanması zarf ve tartım yöntemi ile yapılmış ardından FESEM ölçümleri ile teyit edilmiştir. Tartım yöntemi ve zarf yöntemi ile kalınlık ölçülmesi (Budak, 2021) yayında ayrıntılı verilmiştir. FESEM görüntüleri ile bu kalınlık değerleri teyit edilmiştir.

(4.1) nolu bağıntıdan yararlanarak filmlerin yansıma katsayıları hesaplanmıştır. Bağıntıda T geçirgenlik değerini, A soğurma değerini göstermektedir. Görünür bölgede (400-700 nm) 5 saat daldırma sonunda elde edilen filmin oda sıcaklığındaki ortalama yansıma değeri % 10 iken, 10 saat daldırmada % 11 e, 15 saat daldırmada % 20 ye, kadar artmıştır.



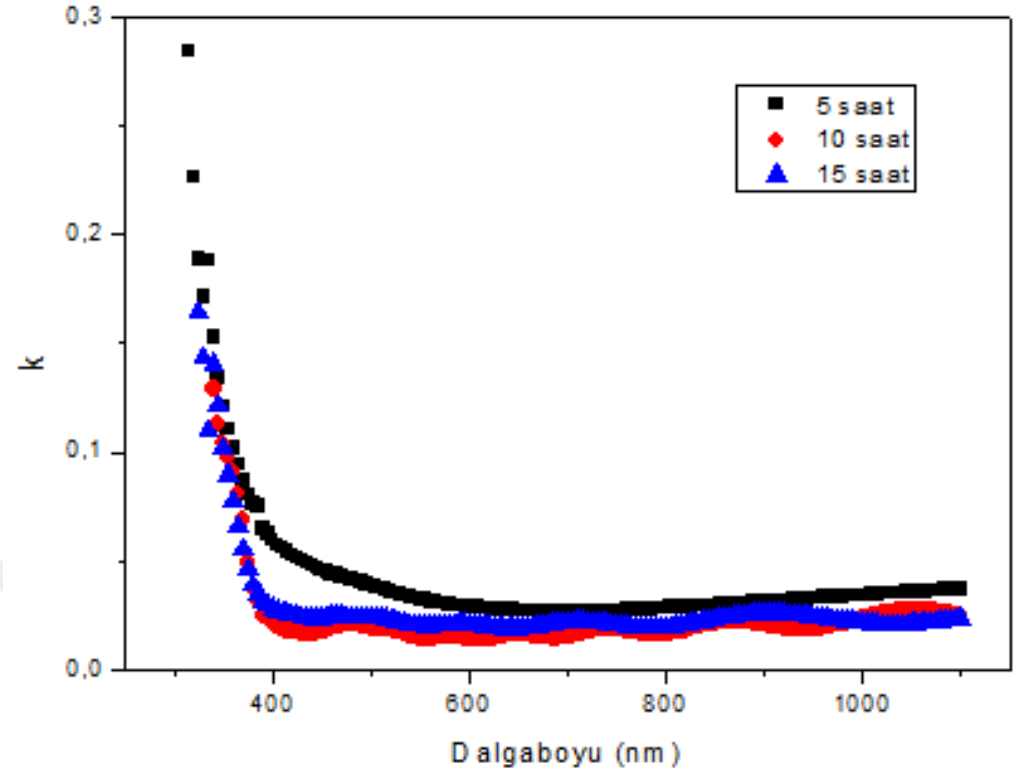
Şekil 4.3. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin λ - % R değişimi

Kimyasal depolama yöntemi kullanılarak 40 ^{o}C de 0,2 M EDTA kompleksleştirici tuzu kullanılarak filmler cam alttabanlar üzerine 5-10-15 saat sürelerde elde edildi. (4.2) nolu eşitlik kullanılarak soğurma katsayısı hesaplanmıştır. Burada, T normalize edilmiş oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri, t film kalınlığını göstermektedir. Şekil 4.4'te soğurma katsayısının dalga boyuna karşı değişimi verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen γ-MnS filmlerin soğurma katsayısı değerleri 10^{4} cm^{-1} boyutunda olduğu görülmektedir.



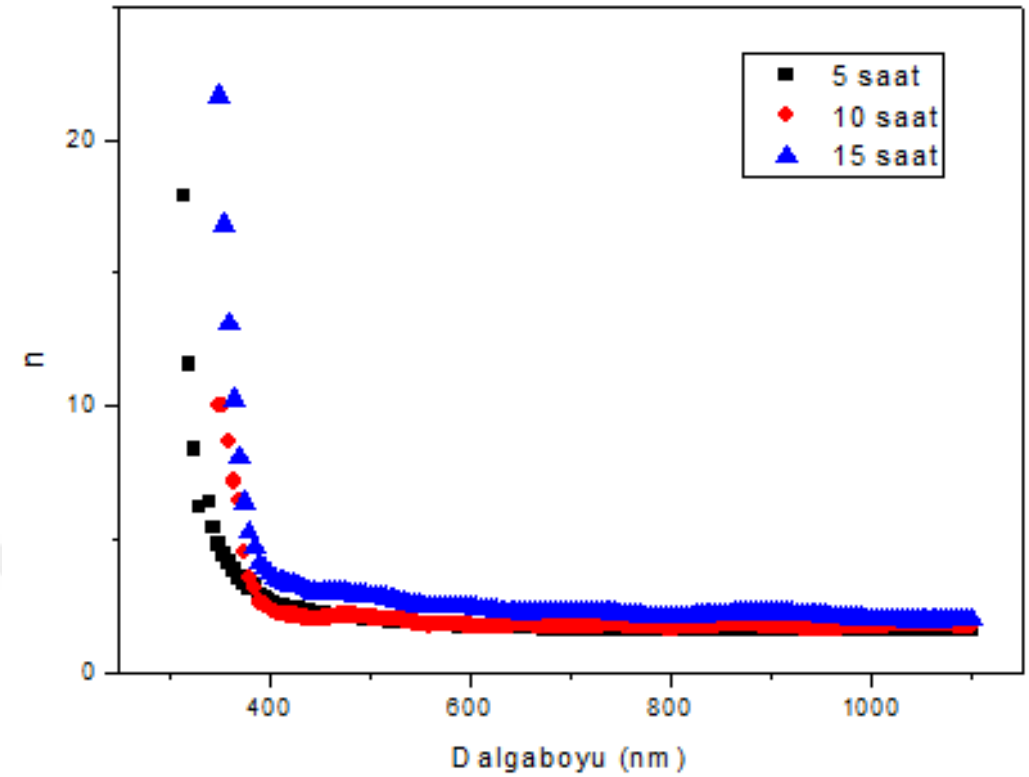
Şekil 4.4. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin soğurma katsayısı dalga boyu değişimi

Soğurma katsayısı (α) ile sönüm katsayısı (k) ile arasındaki ilişki (4.3) nolu bağıntıda verilmiştir. Daldırma zamanına bağlı olarak sönüm katsayısının (k) dalga boyuna karşı grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir. 5-10-15 saat daldırma sonunda elde edilen γ-MnS filmlerin sönüm katsayısı değerleri λ=550 nm de sırasıyla 0.014, 0.019 ve 0,032 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.5 ten görüldüğü gibi düşük dalga boylarında yüksek sönüm yüksek dalga boylarında düşük sönüm gözlenmektedir. Daldırma zamanının artması ile sönüm katsayısı değerinde artış meydana gelmiştir.



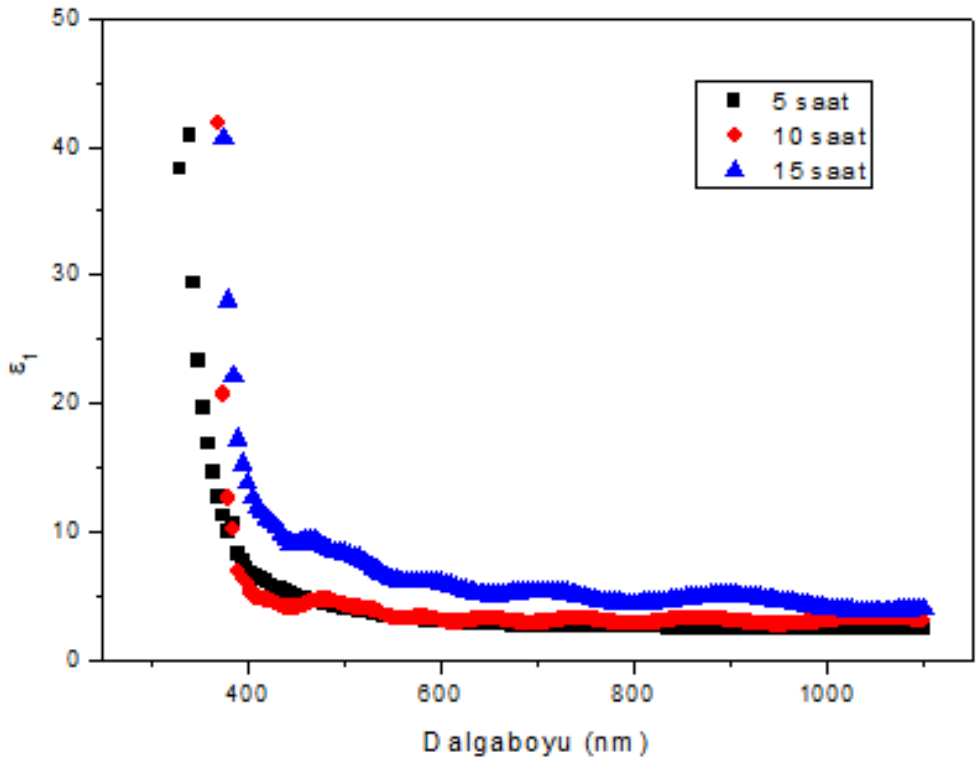
Şekil 4.5. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin sönüm katsayısı dalga boyu değişimi

Eşitlik (4.4) kullanılarak filmlerin kırılma indisi değerleri hesaplanmıştır. Bağıntıdan R filmin yansıma katsayısı ve k sönüm katsayısı değerlerini göstermektedir. Şekil 4.6 'da 0.2 M EDTA kullanılarak 5-10-15 saat sürelerde elde edilen filmlerin kırılma indislerinin dalga boyuna karşı grafiği verilmiştir. Filmlerin 400-700 nm arasında ortalama kırılma indisi değerleri hesaplanmıştır. Buna göre 0.2 M EDTA kullanılarak 5-10-15 saat sürelerde elde edilen MnS filmlerin kırılma indisi değerleri sırası ile yaklaşık olarak 1,92, 1,93 ve 2,6 olarak hesaplanmıştır. Kalınlığa bağlı olarak filmlerin taneleri arasındaki boşlukların daha küçük olması ve yoğunluğun yüksek olmasından dolayı ışığın hızı azalmış dolayısıyla kırılma indisi artış göstermiştir (Ulutaş vd., 2022). Yapılan SEM analizleri bunu desteklemektedir. Hesaplanan bu değerler literatürde hesaplanan γ-MnS kırılma indisi ile uyum içerisindedir (Hannachi vd., 2017, Sandra vd., 2003).

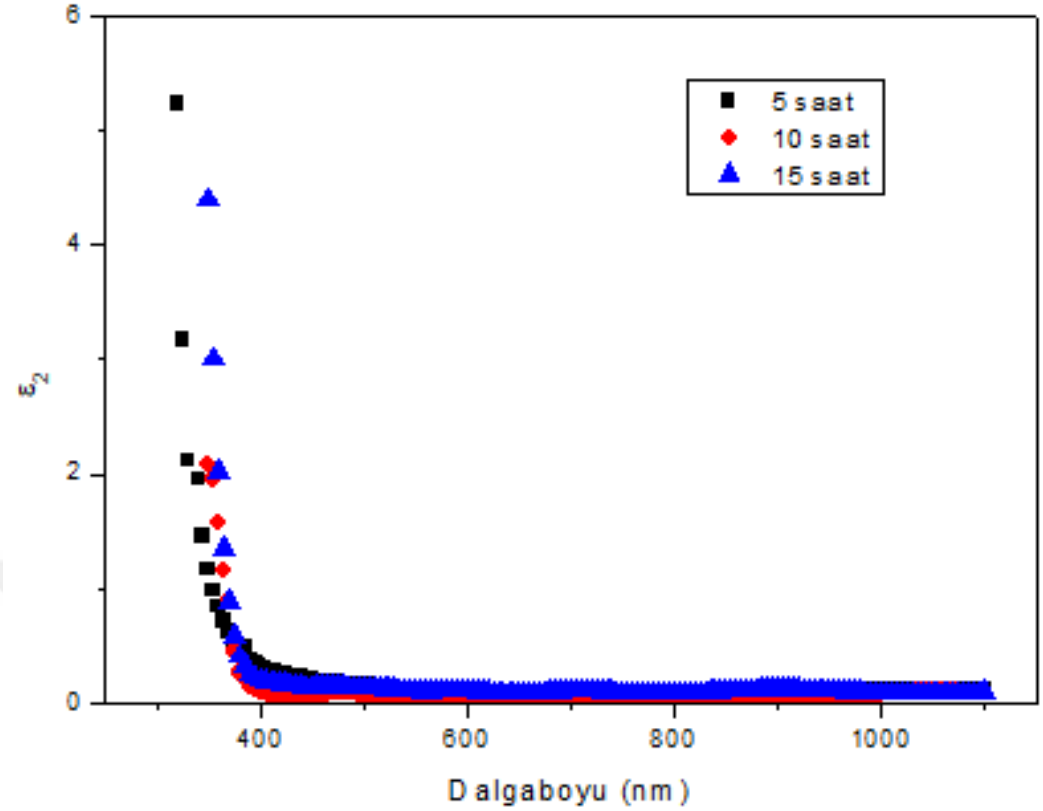


Şekil 4.6. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin kırılma indisi dalga boyu değişimi

(4.5) ve (4.6) nolu eşitliklerden yararlanarak dielektrik sabitinin gerçek ve imajiner kısımları hesaplanmıştır. Burada n kırılma indisi ve k sönüm katsayısı değerini göstermektedir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 de filmlerin sırasıyla dielektrik sabitinin gerçek ve imajiner kısımlarının dalga boyuna karşı değişimini göstermektedir. 0,2 M EDTA kullanılarak 5-10-15 saat sürelerde elde edilen γ-MnS filmlerin görünür bölgede reel kısmı ε_1 değeri sırasıyla 3,33, 3,53, 6,55 ve imajiner kısmı ε_2 değeri 0,099, 0,052, 0,097 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin dielektrik sabitinin reel kısımlarının dalga boyuna karşı değişimi



Şekil 4.8. 0,2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin dielektrik sabitinin imajiner kısımlarının dalga boyuna karşı değişimi

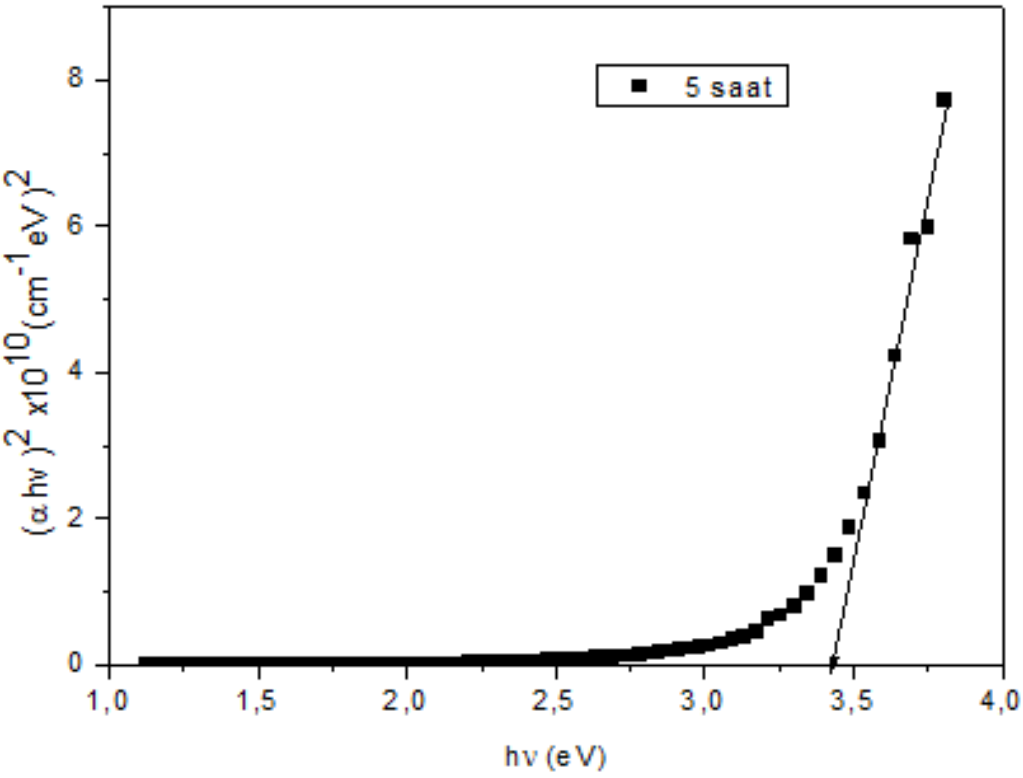
0.2 M EDTA kullanılarak 5-10-15 saat sürelerde elde edilen MnS filmlerin enerji bant aralığı (E_g) değeri aşağıdaki eşitlik yardımı ile verilir,

$$\alpha h\nu = K\left(h\nu - E_g\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (4.7)$$

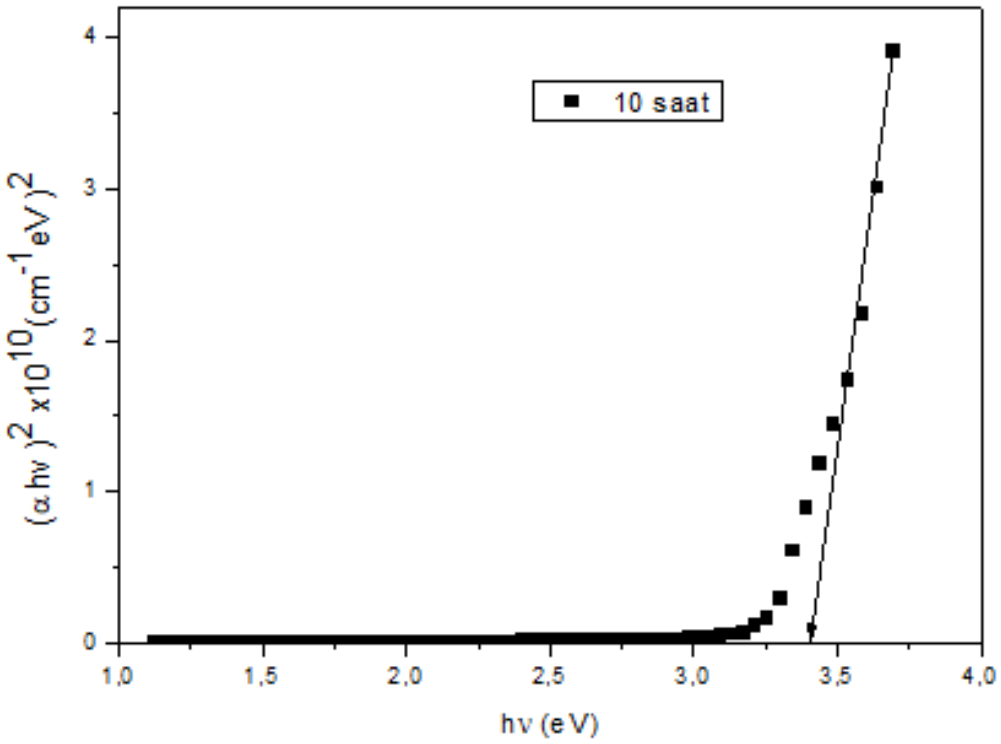
Burada, K sabit bir değeri, α soğurma katsayısını, h Planck sabitini ve ν foton frekansını göstermektedir. MnS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri $(\alpha h\nu)^2$ 'nin hν foton enerjisine karşılık grafiğinden yararlanılarak elde edildi. $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiğinde grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$'da kestiği nokta belirlenerek enerji bant aralığı (E_g) değerleri hesaplandı (Ulutaş, 2016).

Şekil 4.9, 4.10, 4.11' dan $(\alpha h\nu)^2$ nin enerjiye (hν) karşı grafiği görülmektedir. 5-10-15 saat sürelerde elde edilen filmlerde yasak bant aralığı sırasıyla 3.43 eV, 3.40 eV ve 3,38 eV olarak hesaplanmıştır. Daldırma zamanına bağlı olarak yasak bant aralığı azalmıştır. Yasak bant aralığı değerleri literatürde verilen değerler ile uyumludur (Hannachi vd., 2016, Ulutaş vd., 2022). MnS film

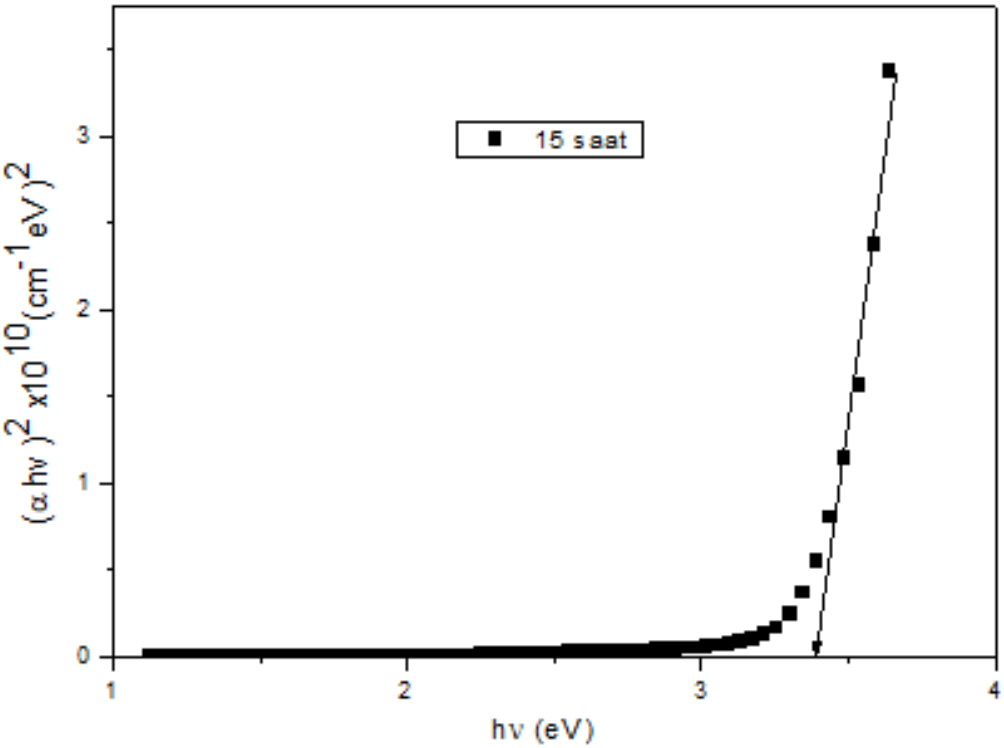
kalınlığının artmasıyla enerji bant aralığı değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Enerji bant aralığındaki bu azalmanın nedeni Moss-Burstein kayması ile açıklanabilir. Bir yarıiletkendeki Moss-Burstein kayması, iletim bandı kenarının alçalması ve değerlik bandı kenarının simetrik olarak yukarı itilmesi ile ilişkilidir (R Sivakumar vd., 2007).



Şekil 4.9. 0.2 M EDTA kullanılarak 5 saatte elde edilen MnS filmin $(\alpha h\nu)^2$ enerji değişimi



Şekil 4.10. 0.2 M EDTA kullanılarak 10 saatte elde edilen MnS filmin $(\alpha h\nu)^2$-enerji değişimi



Şekil 4.11. 0.2 M EDTA kullanılarak 15 saatte elde edilen MnS filmin $(\alpha h\nu)^2$-enerji değişimi

4.2. Yapısal Özellikler

0.2 M EDTA kullanılarak 5-10-15 saat daldırma sürelerinde MnS ince filmleri Kimyasal Depolama Yöntemi kullanılarak cam alttabanlar üzerinde elde edildi. X ışınları desenleri 20-80 derece arasında alındı. Filmlerin X-ışını kırınım desenleri kullanılarak filmlerin hangi formda bir araya geldiği, düzlemler arası uzaklık (d), kristal yönelimi, Miller indisleri (hkl) gibi yapısal özellikler incelendi.

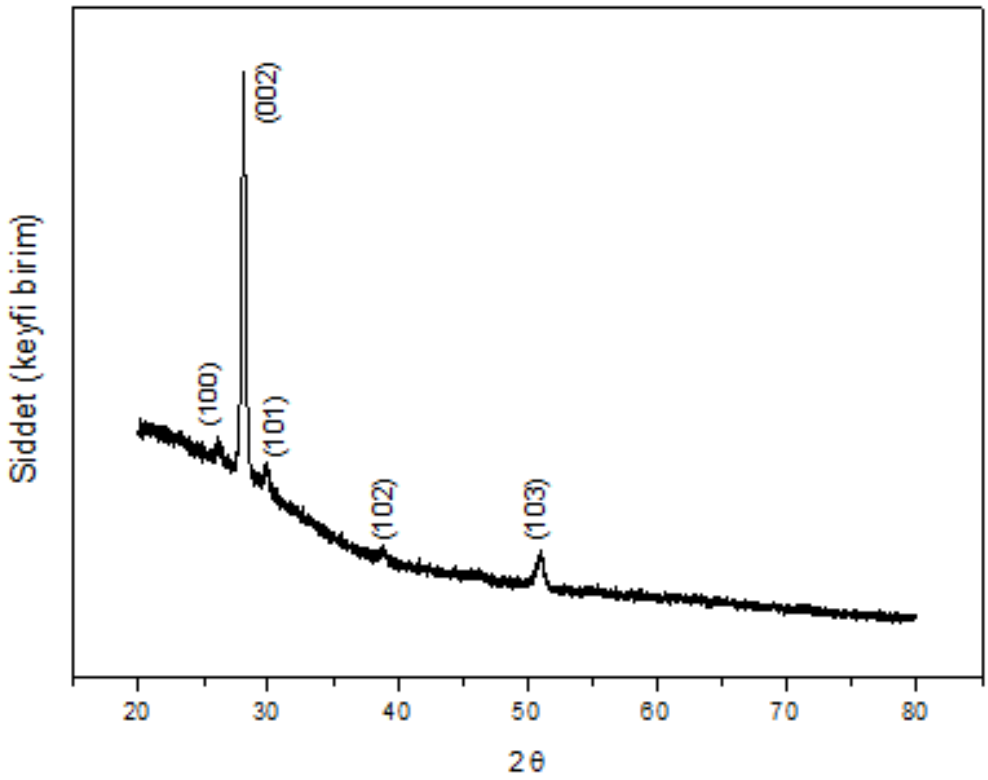
Şekil 4.12 de 5 saat daldırma süresi sonunda elde edilen MnS filmin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. $2\theta = 26{,}19^o$, $2\theta = 28{,}08^o$, $2\theta = 29{,}84^o$, $2\theta = 50{,}88^o$ de pikler görülmektedir. Bu piklere karşılık gelen (hkl) düzlemleri sırasıyla (100), (002), (101), (102) ve (103) şeklindedir.

Bu piklerden sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d-aralığı Bragg Kırınım yasasından yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$n\lambda = 2dsin\theta \quad (4.8)$$

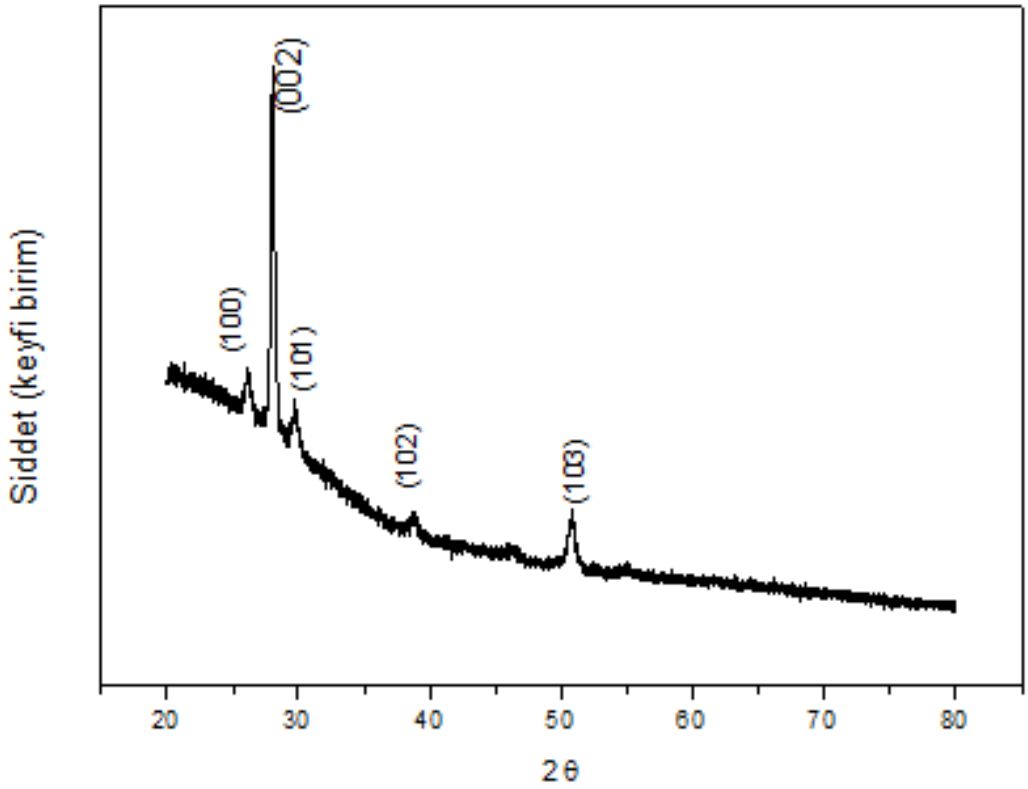
Hesaplanan bu değer γ-MnS nin standart PDF (No: 040–1289) kartı ile karşılaştırılmıştır ölçülen ve referans değerler Çizelge 1. de verilmiştir. 5 saat

sonunda elde edilen filmin γ-MnS formunda olduğu görülmüştür. Filmin (002) düzlemi boyunca yönelime sahip olan pikin pik şiddeti yüksek olmakla birlikte çeşitli şiddetlerde dört pik gözlenmiştir. Bu da filmin polikristal yapıda elde edildiğini göstermektedir.



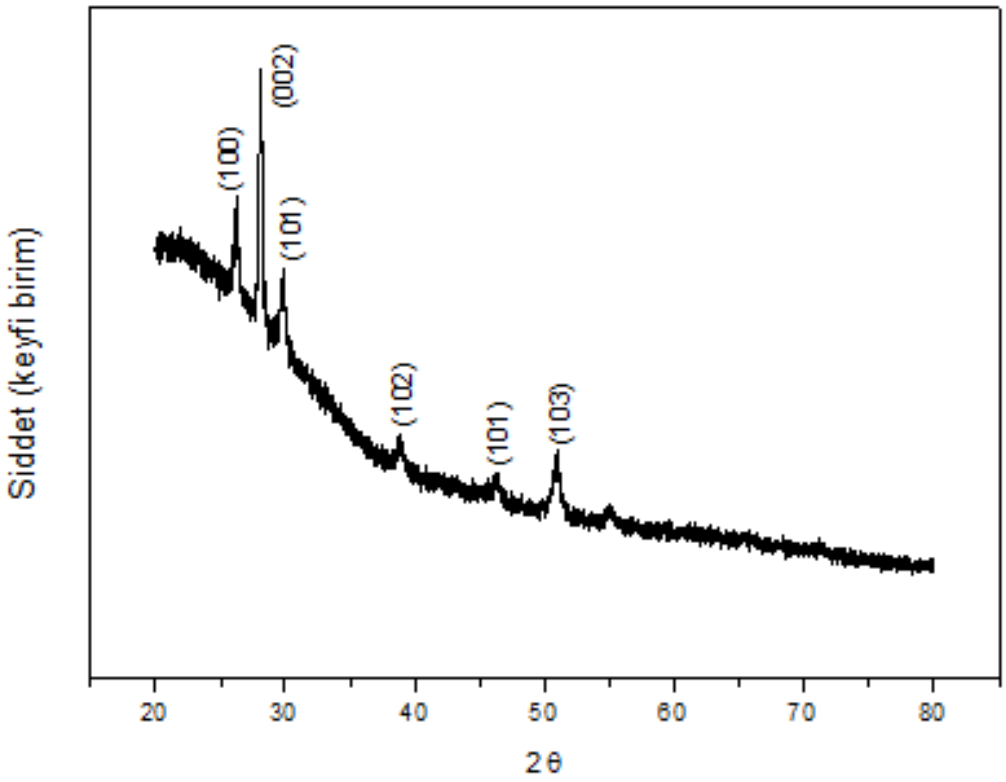
Şekil 4.12. 0.2 M EDTA kullanılarak 5 saat sürede elde edilen MnS filmin kırınım deseni

10 saat daldırma süresinde hazırlanan γ-MnS filmin XRD deseni Şekil 13' de verilmiştir. $2\theta = 26{,}13^{o}$, $2\theta = 28{,}03^{o}$, $2\theta = 29{,}73^{o}$, $2\theta = 50{,}73^{o}$ de pikler görülmektedir. Bu piklere karşılık gelen (hkl) düzlemleri sırasıyla (100), (002), (101), (102) ve (103) şeklinde bulunmuştur. Kalınlığın artması sonucunda baskın olan (002) pikinin pik şiddeti azalmış bununla birlikte diğer piklerin pik şiddetinde artışlar meydana gelmiştir. Beş saat sonunda polikristal yapıda elde edilen film aynı yapı üzerinde büyümeye devam etmiştir.



Şekil 4.13. 0.2 M EDTA kullanılarak 10 saat sürede elde edilen MnS filmin kırınım deseni

15 saat daldırma sonucunda elde edilen filmin kırınım deseninden 2θ = 28.09^{o} deki keskin pike ilaveten 2θ =26.19, 2θ = 29.80 2θ =50.86 de pikler gözlenmiştir. Bu piklere karşılık gelen (hkl) düzlemleri sırasıyla (100), (002), (101), (102) ve (103) düzlemleridir. 10 saat daldırma sonucunda elde edilen filmin XRD deseninde görülen değişim bu daldırmada da devam etmiştir. Baskın olan (002) pikinde azalma devam ederken diğer piklerin pik şiddetindeki artış devam etmiştir. Alınan FESEM görüntüleri ve EDX analizleri kristal yapıdaki bu değişimi desteklemektedir.



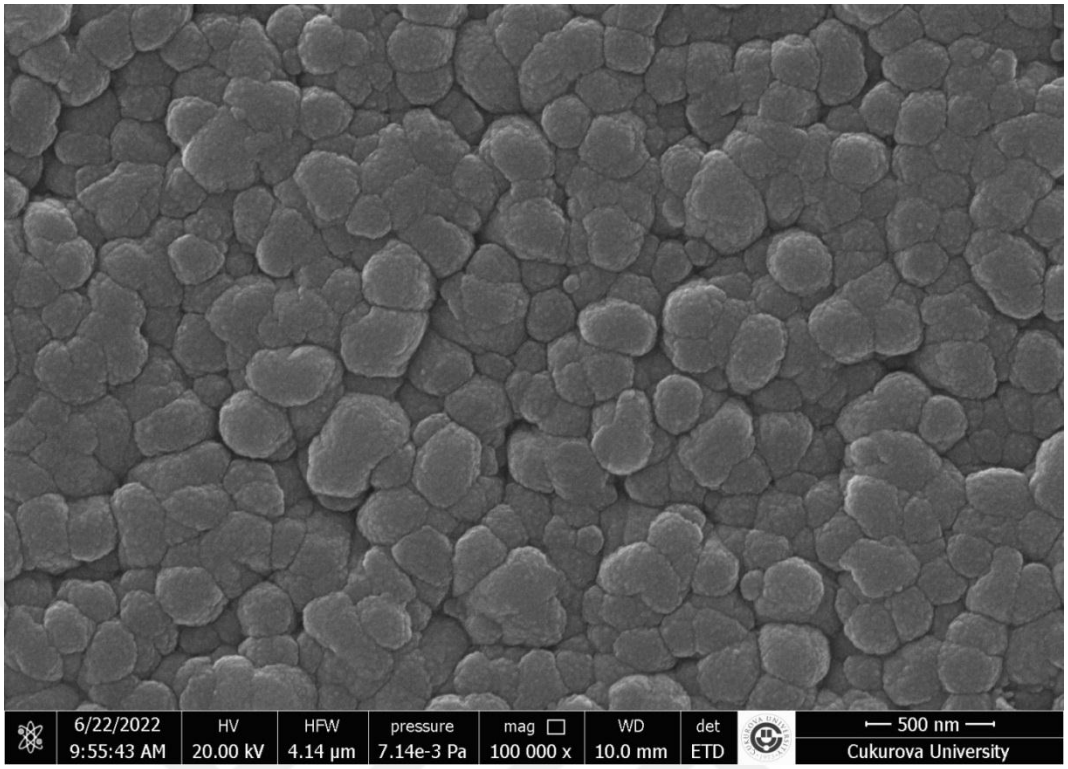
Şekil 4.14. 0.2 M EDTA kullanılarak 15 saat sürede elde edilen MnS filmin kırınım deseni

5-10-15 saat sürelerde elde edilen MnS filmin kırınım desenleri sonucunda elde edilen filmlere ait gözlenen kırınım açıları, atom düzlemleri arasındaki d-aralıkları ve pik şiddeti standart değerler ile karşılaştırılması Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi elde edilen filmler γ-MnS formu ile uyum içerisindedir.

Çizelge 4.1. 0.2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS filmin XRD sonuçları

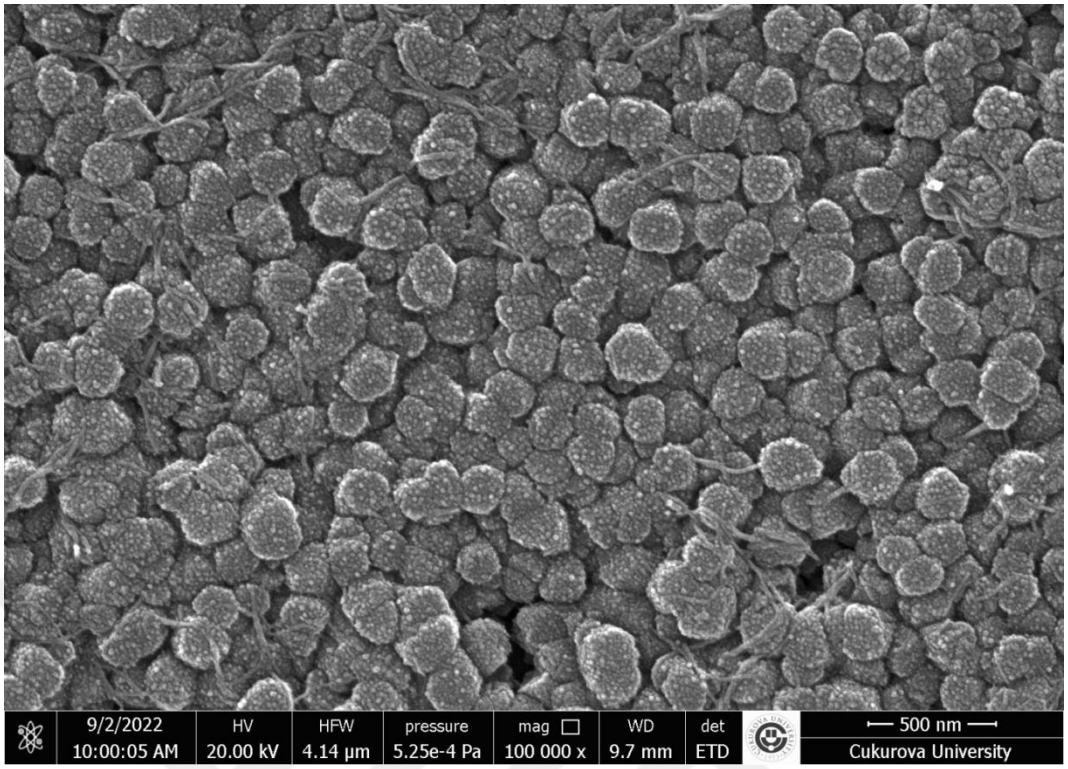
γ-MnS Filmin daldırma süreleri	**Standart Data**		**Observed Data**		**Height [cts]**	**(hkl)**
	2θ (deg.)	**d (Å)**	**2θ (deg.)**	**d (Å)**		
5 saat	25,81	3,44	26,19	3,39	195.07	(100)
	27,63	3,22	28,08	3,17	4870.07	(002)
	29,34	3,04	29,84	2,99	276.35	(101)
	49,98	1,82	50,88	1,79	363.64	(102)
10 saat	25,81	3,44	26.13	3.40	328.80	(100)
	27,63	3,22	28.03	3.18	3492.67	(002)
	29,34	3,04	29.73	3,00	399.29	(101)
	49,98	1,82	50.73	1.79	459.45	(102)
15 saat	25,81	3,44	26.19	3.39	642.83	(100)
	27,63	3,22	28.09	3.17	1670.38	(002)
	29,34	3,04	29.80	2,99	451.74	(101)
	49,98	1,82	50.86	1,79	379.08	(102)

FESEM ölçümleri alınarak filmlerin yüzey analizleri yapılmıştır. Bu analizler Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Labaratuvarı PANalytical EMPYREAN XRD FEI Quanta 650 Field Emission FESEM cihazı kullanılmıştır.



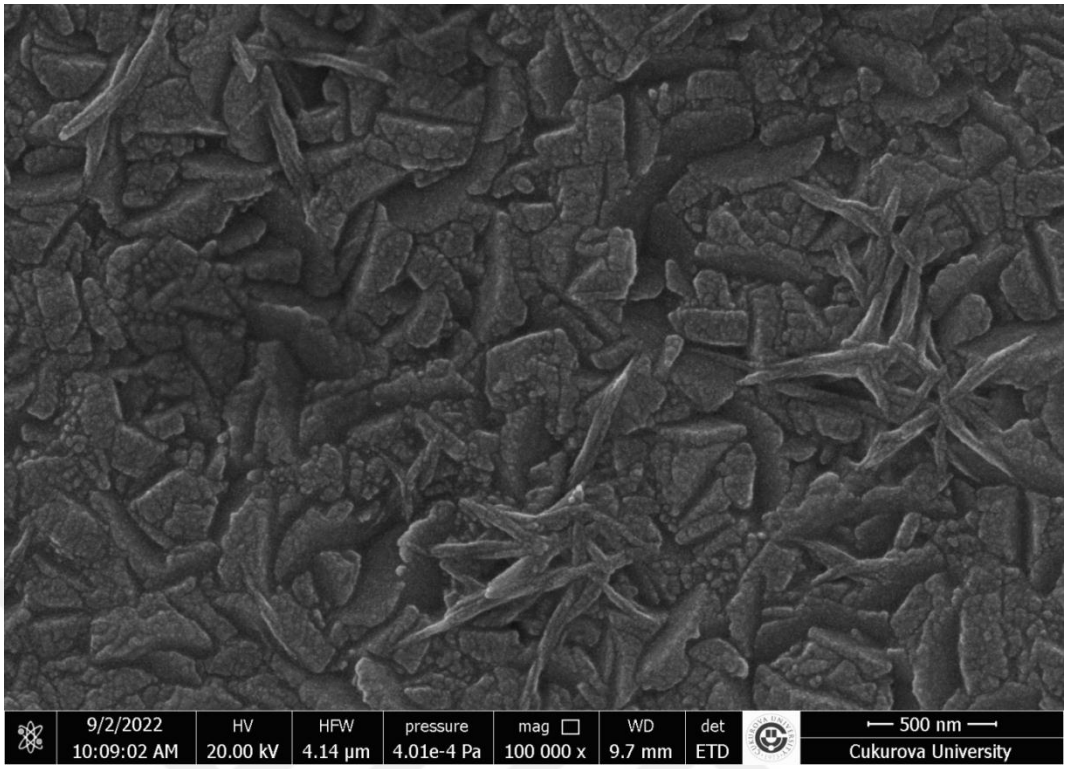
Şekil 4.15. 0.2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü

Şekil 4.15'de 0.2 M EDTA kullanılarak 5 saate elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü verilmiştir. Film tüm yüzeye homojen olarak dağılmış ve çok iyi tutunmuştur. Film tüm yüzeyi kaplamış olup tanecikler arasında boşluk bulunmamaktadır. Tanecikler yaprak şeklinde bir görünüme sahip olup tanecik boyutları ortalama olarak 212.3 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.16. 0.2 M EDTA kullanılarak 10 saate elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü

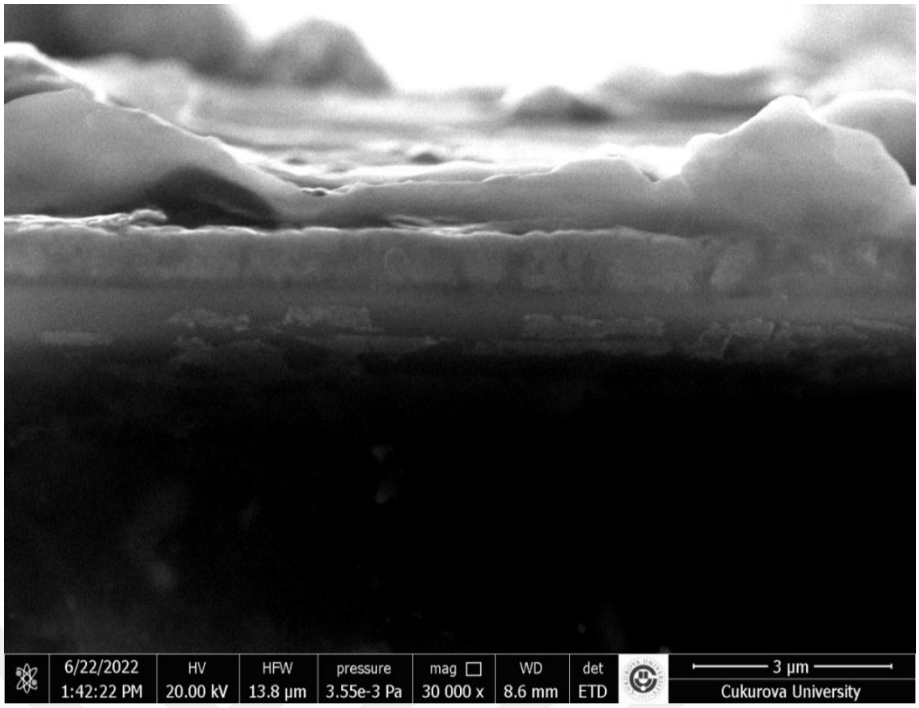
Şekil 4.16'da 0.2 M EDTA kullanılarak elde edilen γ-MnS filmin FE-SEM görüntüsü verilmektedir. 5 saate elde edilen filmde gözlenen düzenli adacıklar 10 saatte elde edilen filmde de gözlenmiştir. FESEM görüntüsünden yaprak şeklinde adacıklara ek olarak az miktarda iplik şeklinde kristalleşmenin meydana geldiğini göstermiştir. XRD analizleri polikristalleşmeyi desteklemektedir. 10 saatteki daldırmada da tanecikler tüm yüzeye homojen olarak dağılmış olup tüm yüzeye iyi tutunmuştur. Tanecik boyutu ortalama 208.3 nm olarak hesaplanmıştır.



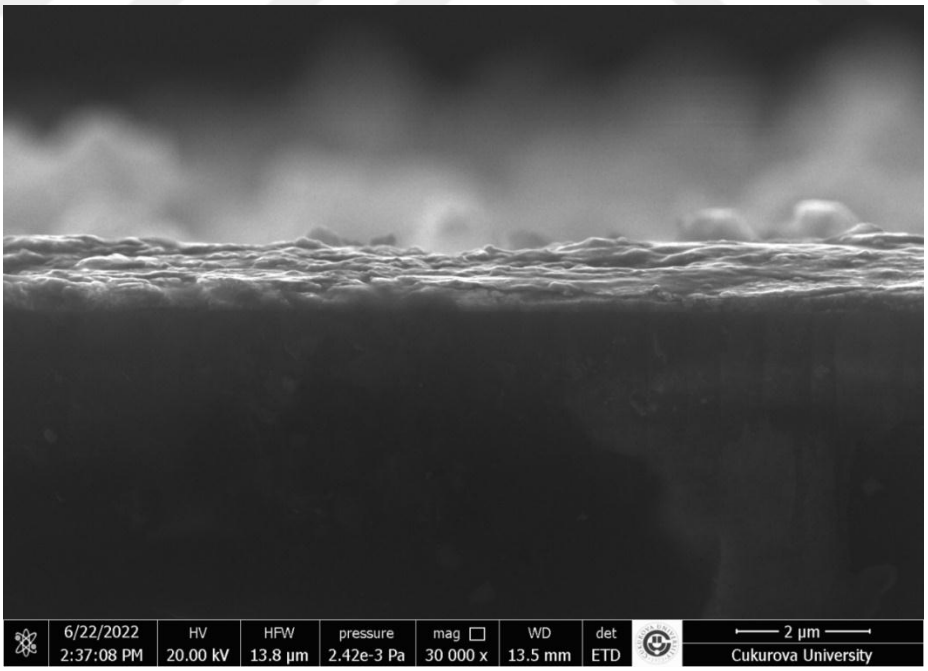
Şekil 4.17. 0.2 M EDTA kullanılarak 15 saate elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü

Şekil 4.17'de 0.2 M EDTA kullanılarak 15 saate elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü verilmiştir. FE SEM görüntüsünden MnS filmin cam alttabana iyi tutunduğu, tanecikler arasında boşlukların bulunmadığı ve filmin yüzeye homojen olarak dağıldığı görülmektedir. 5 ve 10 saate elde edilen filmlerin görüntülerinde gözlenen yaprak şeklinde yapıların değişerek farklı şekillerde kristal yapılara dönüştükleri görülmüştür. 10 saate gözlenen iplik şeklinde yapıların daha belirgin hale geldikleri görülmüştür. XRD analizlerinden baskın olan (002) pik şiddeti azalırken diğer yönelimlerdeki pik şiddetlerinde artış meydana gelmişti. FE-SEM görüntüsü bu sonucu desteklemektedir.

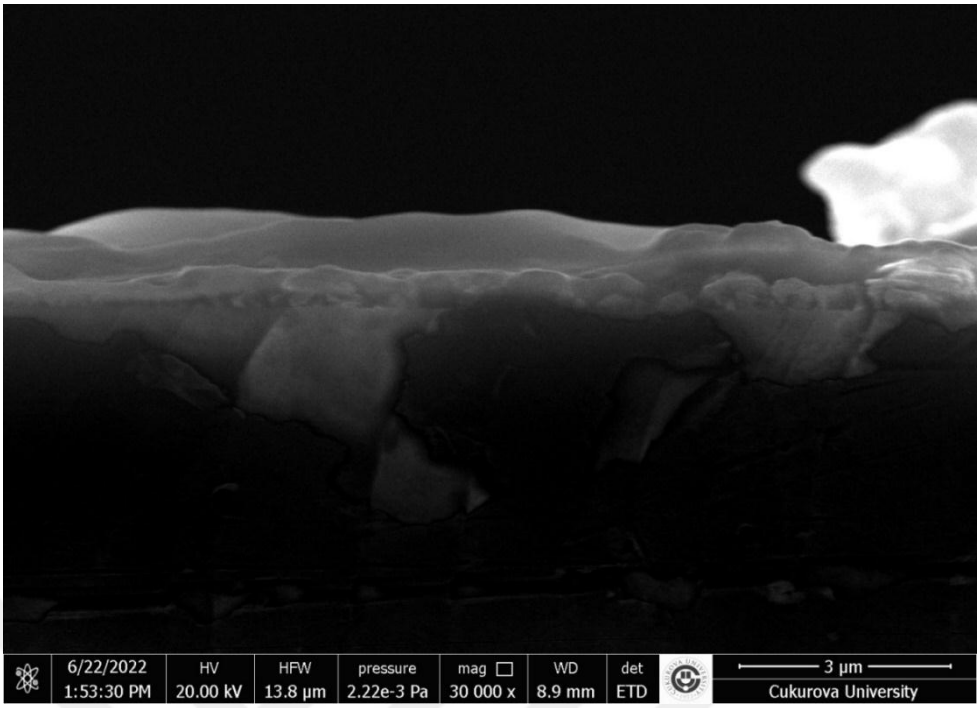
Şekil 4.18, 4.19, 4.20 de MnS filmlerin enine kesitinden (cross sectıon) görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden yaralanarak film kalınlıkları ölçülmüştür. Bu görüntülerden elde edilen kalınlık değerleri ile zarf yöntemi kullanılarak elde edilen film kalınlıkları uyumludur.



Şekil 4.18. 0.2 M EDTA kullanılarak 5 saate elde edilen MnS filmin enine FE-SEM görüntüsü

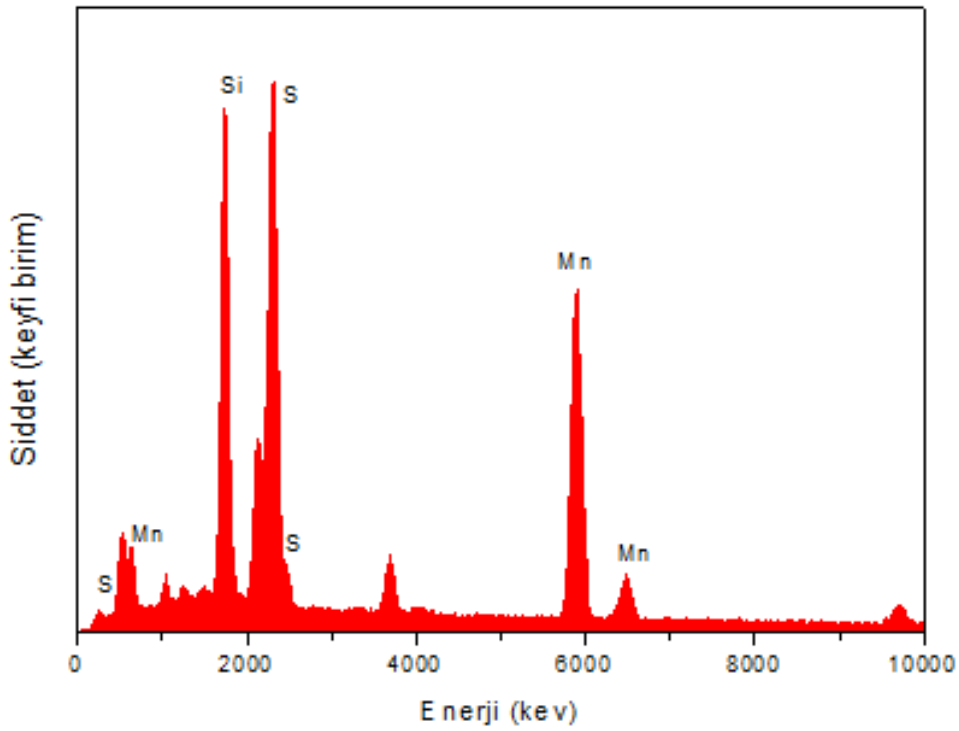


Şekil 4.19. 0.2 M EDTA kullanılarak 10 saate elde edilen MnS filmin enine FE-SEM görüntüsü

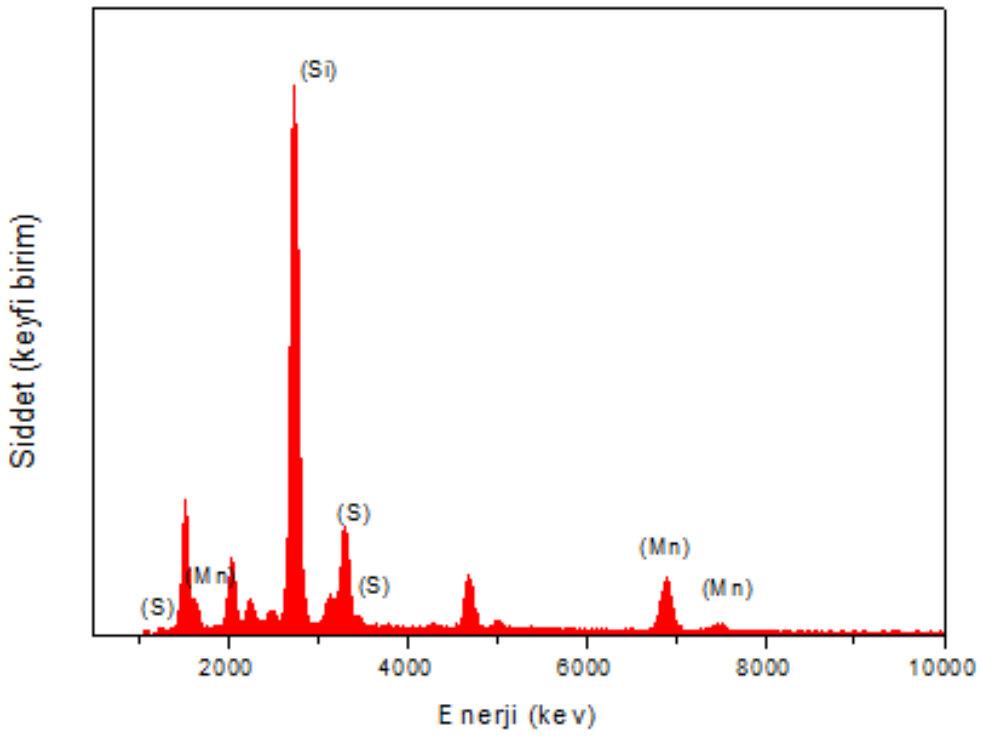


Şekil 4.20. 0.2 M EDTA kullanılarak 15 saate elde edilen MnS filmin enine FE-SEM görüntüsü

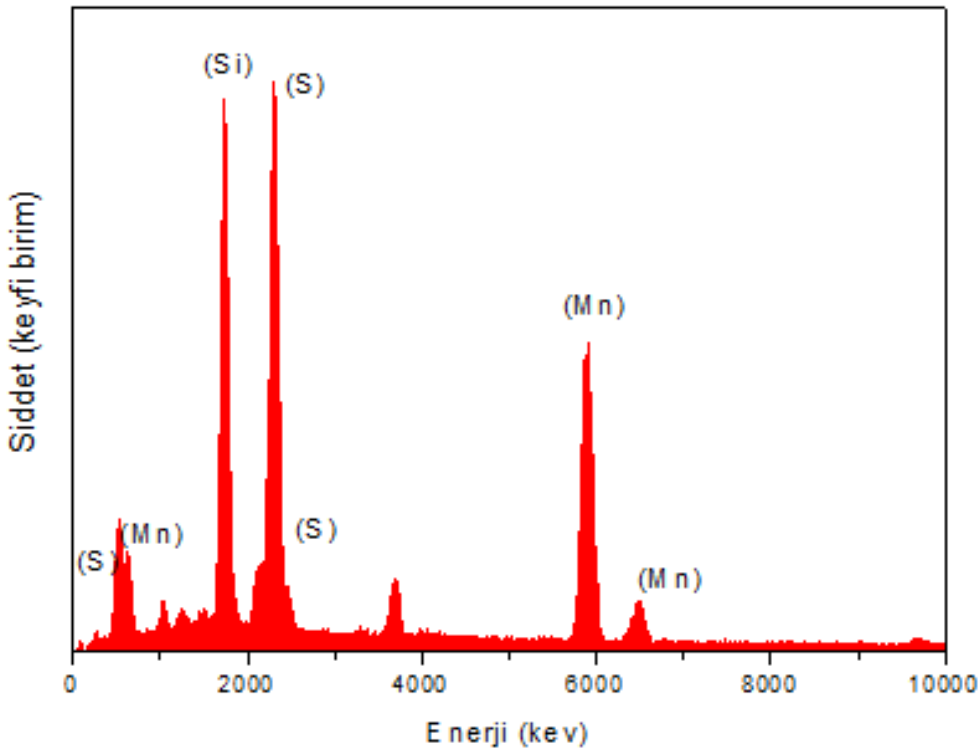
EDAX analizi yapılarak 0.2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS filmlerini oluşturan Mn ve S elementlerinin atomik yüzdeleri bulundu. Şekil 4.21, 4.22, 4.23'de MnS filmlerin EDX desenleri ve bu filmlere ait filmleri oluşturan Mn ve S elementlerinin ağırlık % ve atomik % değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.21. 0.2 M EDTA kullanılarak 5 saatte elde edilen MnS filmin EDX deseni



Şekil 4.22. 0.2 EDTA kullanılarak 10 saatte elde edilen MnS filmin EDX deseni



Şekil 4.23. 0.2 EDTA kullanılarak 10 saatte elde edilen MnS filmin EDX deseni

Çizelge 4.2. 0.2 M EDTA kullanılarak 5-10-15 saatte elde edilen MnS filmlerin S ve Mn için Ağırlık % Atomik %

MnS filmlerin Daldırma Zamanı (Saat)	**Element**	**Ağırlık %**	**Atomik %**
5	S	30.01	42.35
	Mn	69.99	57.65
10	S	33.36	46.17
	Mn	66.64	53.83
15	S	36.09	49.18
	Mn	63.91	50.82

5 saate elde edilen filmi oluşturan elementlerin atomik yüzdeleri oranı % Mn ve % S ortalama olarak 1:0.73, 10 saatte elde edilen filmde bu oran 1:0.85 ve

15 saatte elde edilen filmde 1:0.96 olarak ölçülmüştür. Tüm daldırmalarda film düzenli yapıda iyon iyon etkileşimi ile oluşmuştur. Filmler stokyometrik olarak elde edilmiştir.

4.3. Elektriksel Özellikler

Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Yarıiletken İnce Film Labaratuvarında bulunan Hall measurement systemi (HS-3000 Manual Ver 3.5) ile 40 °C de 0.2 M EDTA kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin taşıyıcı mobilitesini (μ) ve öz dirençlerini (ρ) ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde filmler n-tipi özellik göstermiştir. Çizelge 4.3'de filmlere ait elektriksel değerler verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi özdirenç değerleri 4.65-13.4x10^5 (Ωcm) aralığında ölçülmüştür. Ölçülen öz direnç değeri literatürde verilen (Lokhande vd., 1991) değerlerinden düşük, (Ulutaş vd., 2020) değerleri ile uyum içerisindedir. Film kalınlığına bağlı olarak özdirenç değeri artmıştır.

Çizelge 4.3. 0.2 M EDTA kullanılarak 5-10-15 saatte elde edilen MnS filmlerin elektriksel özellikleri

Daldırma süresi(Saat)	**Taşıyıcı Konsantrasyon** $(\frac{1}{cm^3})$	**Mobilite** $cm^2(Vs)^{-1}$	**Elektriksel Özdirenç (Ωcm)**
5	6,54x10^{11}	7,4	4.65x10^5
10	3,48x10^{11}	14,7	12x10^5
15	3,05 x10^{11}	28,7	13.4x10^5

5. SONUÇ

γ-MnS ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile 40 ^{0}C'de 0,2 M EDTA kullanılarak 5-10-15 saat sürelerde elde edilmiştir. Elde edilen γ-MnS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri, UV-visible Spektofotometresi kullanılarak 300-1100 nm aralığında yapılmıştır. 0,2 M EDTA kullanılarak 5 saate elde edilen filmin oda sıcaklığındaki ortalama geçirgenlik değeri % 71 iken, 10 saate % 69 a, 15 saat sonunda % 45 e, kadar azalmıştır. Buna karşın ortalama yansıma değerleri 5 saat daldırma sonunda % 10 iken, 10 saat daldırmada % 11 e, 15 saat daldırmada % 20 ye, kadar artmıştır.

MnS filmlerin soğurma katsayısı değerleri 10^4 cm^{-1} boyutunda hesaplanmış olup; 5-10-15 saat sürelerde elde edilen MnS filmlerin sönüm katsayıları λ=550 nm' de sırasıyla 0.014, 0.019 ve 0,032 olarak hesaplanmıştır.

Görünür bölgede (400-700 nm) filmlerin kırılma indisi değerleri yaklaşık olarak 1.92, 1.96 ve 2,6 olarak hesaplanmıştır. Daldırma zamanının artması ile film kalınlığı artmış buna bağlı olarak kırılma indisi değeri artmıştır. Kalınlık değerindeki artışla birlikte kırılma indisinin arttığı görülmüştür. Filmlerin dielektrik sabitlerinin reel kısımları ε_1 değeri sırasıyla 3,33, 3,53, 6,55 ve imajiner kısmı ε_2 değeri 0,099, 0,052, 0,097 olarak hesaplanmıştır.

Daldırma süresine bağlı olarak elde edilen γ-MnS filmlerin yasak enerji aralığı sırasıyla 3.43 eV, 3.40 eV ve 3,38 eV olarak hesaplanmıştır. Daldırma süresine bağlı olarak yasak enerji aralığı azalmıştır.

MnS filmlerin X-ışını kırınım desenlerinden (100), (002), (101), (102) (103) düzlemleri boyunca yönelime sahip dört pik gözlenmiştir bu piklerden (002) piki baskın pik konumunda olup daldırma sürelerine bağlı olarak şiddeti azalmış buna bağlı olarak diğer pik şiddetlerinde artış meydana gelmiştir. Yapılan XRD analizlerinden filmlerin γ-MnS formunda oluştuğu görülmüştür.

Filmlerin FE-SEM görüntülerinden cam alttabana iyi tutunduğu, tanecikler arasında boşlukların bulunmadığı ve filmin yüzeye homojen olarak dağıldığı görülmektedir. 5 ve 10 saate elde edilen filmlerin görüntülerinde yaprak şeklinde yapıların meydana geldiği buna karşın 15 saat daldırma süresi sonucunda elde edilen filmin görüntüsünde ise yaprak şeklindeki görüntüye ek olarak iplik

şeklinde yapıların oluştuğu görülmüştür.

Filmlerin EDX analizlerinden 5 saate elde edilen filmi oluşturan elementlerin atomik yüzdeleri oranı % Mn ve % S ortalama olarak 1:0.73, 10 saatte elde edilen filmde bu oran 1:0.85 ve 15 saatte elde edilen filmde 1:0.96 olarak ölçülmüştür. Tüm daldırmalarda film düzenli yapıda iyon iyon etkileşimi ile oluşmuştur. Filmler stokyometrik olarak elde edilmiştir.

Yapılan bu ölçümler sonucunda filmler n-tipi özellik göstermiştir. Filmlerin mobilite değerleri 7.4-28.7 $cm^2(Vs)^{-1}$ elektriksel öz dirençler 4.65-13.4x10^5 (Ωcm) ve taşıyıcı konsantrasyonu 6.54-3.05x10^{11} aralığında ölçülmüştür.

Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda MnS ince filmlerin n tipi özellik göstermiş ve yüksek geçirgenliğe sahip malzeme olmasından dolayı p-n eklem diyotlarda ve heteroeklem malzemelerde kullanılabilir. Kimyasal depolama yönetmi ile MnS filmlerin eldesinde EDTA kompleksleştirici tuzunun etkisi farklı konsantrasyonlarda çalışılabilir.

KAYNAKLAR

Anderson, E.E.1981. Katıhal Fiziğine Giriş. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, 219-221 s., İzmir.

Bal, İ. 2019. Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemiyle Üretilen CdS İnce Filmlerin Optiksel, Yapısal Özelliklerinin ve Morfolojisinin Nanokarakterizasyonu, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 29-30 s., Eskişehir.

Budak, Z. 2021. Farklı Konsantrasyonlarda Tri Sodyum Sitrat Tuzu Kullanılarak Elde Edilen MnS İnce Filmlerin Yapısal Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin Araştırılması. Hakkari Üniversitesi Lisanüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 64s., Hakkari.

Boz, O. H. 2011. Günümüz Alternatif Enerji Kaynağı: Fotovoltaik Güneş Pilleri. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 40-41 s., Balıkesir.

Biswas, S., Kar, S., Chaudhuri, S. 2005. Solvotermal Synthesis of α-MnS Single Crystals. **Journal of Crystal Growht**, 284: 129-135.

Chaki, S.H., Chauhan, S.M., Tailor, J.P., Deshpande, M.P. 2017. Synthesis of Manganese Sulfide(MnS) Thin Films by Chemical Bath Deposition and Their Characterization. **Journal of Materials Research and Technology**, 6(2): 123-128.

Dhandayuthapani, T., Sivakumar, R., Sanjeeviraja, C., Gopalakrishnan, C., Arumugam, S. 2017. Microstructure, Optical and Magnetic Properties of Micro-crystalline γ-MnS Film Prepared by Chemical Bath Deposition Method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 72: 67-71.

Dikici, M. 2013. Katıhal Fiziği. Seçkin Yayınevi, 26-46 s., Ankara.

Durlu, T.N. 1992. Katıhal Fiziğine Giriş. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, 22-23 s., Ankara.

Dhandayuthapani, T., Girish, M., Sivakumar, R., Sanjeeviraja, C., Gopalakrishnan, R. 2015. Tuning the Morphology of Metastable MnS Flims by Simple Chemical Bath Deposition Technique. **Applied Surface Science**, 353: 449-458.

Fan, D.B., Yang, X.D., Wang, H., Zhang, Y.C., Yan, H. 2003. Photoluminescence of MnS Thin Flim Praperad by Chemical Bath Deposition. **Physica B**, 337:165-169.

Fan, D.B., Wang H., Zhang, Y.C., Cheng, J., Wang, B., Yan, H. 2003. Preparation of Crystalline MnS Thin Flims by Chemical Bath Deposition. **Materials Chemistry and Physics**, 80: 44-47.

Gümüş, C. 1998. ZnS:Mn İnce Film Elektrolüminans Çalışması, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 145 s., Adana.

Gümüş, C., Ulutaş, C., Esen. R., Özkendir, O.M., Ufuktepe, Y. 2005. Preparation and Characterization of Crystalline MnS Thin Films by Chemical Bath Deposition. **Thin Solid Flims**, 592: 1-4.

Gümüş, C., Ulutaş, C., Ufuktepe, Y. 2007. Optical and Structural Properties of Manganese Sulfide Thin Flims. **Optical Materials**, 29: 1183-1187.

Hannachi A., Hammami S., Raouafi N. ve Maghraoui-Meherzi H. 2016. Preparation of manganese sulfide (MnS) thin films by chemical bath deposition: Application of the experimental design methodology**. Journal of Alloys and Compounds**, 663: 507-515.

Hannachi A. ve Maghraoui-Meherzi, H. 2017. Growth of different phases and morphological features of MnS thin films by chemical bath deposition: Effect of deposition parameters and annealing**. Journal of Solid State Chemistry**. 247: 120-130

Kahveci, E. 2017. Galyum Katkılı Çinko Oksit İnce Filmlerin Karakterizasyonu ve Üretim Parametrelerinin İnce Filmlere Olan Etkilerinin İncelenmesi. Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 29-30 s. , Ankara.

Kittel, C.1996. Katıhal Fiziğine Giriş. University of California, 10-11 p., Berkeley.

Lokhande, C.D. 1991. Chemical Deposition of Metal Chalcogenite Thin Films. **Materials Chemistry and Physics.** 27: 1

Önal, M. 2020. Güneş Pilleri İçin Kimyasal Banyo Biriktirme Yöntemi İle Üretilen ZnO, CdS, PbS, İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Enerji Sistemleri Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2-9 s., Bilecik.

Razeghi, M. 2002. Fundamentals of Solid State Engineering. Boston, 273-274 p., America.

Sadoon, A., Sharma, R. 2017. Studies and Characterization of Nanostructured MnS Thin Film Prepared by Chemical Bath Deposition Technique. **International Journal of Pure and Applied Physics**, 13(2): 241-248.

Sandra, A. M. H., Sandovala, S.J., Pereza, R.C., Delgado, G.T.,Chao, B.S., Sandovala, O. J. 2003. Preparation and Characterization of Polycrystalline MnS Thin Films byTthe RF-sputtering Technique Above Room Temperature. **Journal of Crystal Growth**, 256: 12-19

Shi, Y., Xue, F., Li, C., Zhao, Q., Qu, Z. 2011. Preparation and Hydrothermal Annealing of Pure Metastable β-MnS Thins Flims by Chemical Bath Deposition. **Materials Research Bulletin**, 46: 483-486.

Singh, J. 2003. Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures, Cambridge University Press, 559 p., Cambridge.

Sivakumar, R. Sanjeeviraja, C. Jayachandran, M. Gopalakrishnan, R. Sarangi, S. N. Paramanik, D. Som, T. 2007. Modification of WO_3 Thin Films by MeV N^+-ion Beam İrradiation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 19: 18.

Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S. 2012. İnce Film Üretim Teknikleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi (Elektronik Dergi),28(5):389-404.Erişim https://dergipark.org.tr/tr/pub/erciyesfen/issue/25563/269660]

Swami, V.I., Manikshete, A.H. 2014. Preparation and Characrterisation of Crystalline Manganese Sulphide Thin Flims. **Journal of Applied Physics**, 6: 38-42.

Turton, R. 2005. Katıların Fiziği (Çeviri: Y.K. Yoğurtçu). 3. Baskı. Bizim Büro Basımevi Yayın Dağıtım.

Ulutaş, C., Güneri, E., Kırmızıgül, F., Altındemir, G., Gode, F., Gümüş, C. 2013. γ-MnS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition: Effect of Bath Temperature on Their Physical Properties. **Materials Chemistry and Physics,** 138(2013):817-822.

Ulutas, C., Gunes, M., Gumus, C. 2018. Influence of Post-Deposition Annelling on the Structural and Optical Properties of γ-MnS Thin Film. **Optik**, 164(2018): 78-83.

Ulutas, C., Erken, O., Gunes, M., Gumus, C. 2020. The Effects of Substrate on the Physical Properties of Gamma -MnS Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition. **Physics B**, 588(2020): 412175.

Ulutaş, C., Erken, O., Guneş, M., Özkendir, O. M., Gümüş, C. 2022. Investigation on the Electronic and Physical Properties of gamma- MnS Films as a Function of Thickness. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 140(2022): 106412.

Uyanık, C. 2011. X-Işınları Kristalografisi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 9-15 s., Edirne.

Uzun, Ş. 2012. Sol-gel Yöntemiyle Büyütülen İndiyum Katkılı Çinko Oksit Filmlerin Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, AnkaraÜniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 6 s., Ankara.

Zhang, Y.C., Wang, B., Yan, H., Yoshimura, M. 2002. Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of Pure Metastable γ-Manganese Sulfide (MnS) Crystallites. **Journal of Crystal Growth**, 243:214-217.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Cansu KARAKOYUN

Doğum Yeri ve Tarihi :

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi : Hakkari Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

Yabancı Diller :

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

A) Bildiriler

-

-

-

İLETİŞİM

E-Posta Adresi :

Tarih : 03/11/2022