T.C.
HAKKARİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

FARKLI KONSANTRASYONLARDA TRİ SODYUM SİTRAT TUZU KULLANILARAK ELDE EDİLEN MnS İNCE FİLMLERİN YAPISAL, OPTİKSEL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Zeynel BUDAK

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Cemal ULUTAŞ

HAKKÂRİ

2021

T.C.

HAKKARİ ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜMÜDÜRLÜĞÜNE

HAKKARİ

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Zeynel BUDAK tarafından hazırlanan Farklı Konsantrasyonlarda Tri Sodyum Sitrat Kullanılarak Elde Edilen MnS İnce Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin Araştırılması başlıklı tez,..…/…../…….. tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan :	.....	.....	
Üye :	.....	.....	
Üye :	.....	.....	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisanstezi, Enstitü Yönetim Kurulunun ……Sayılı kararıyla …….tarihinde onaylanmıştır.

Doç. 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.

..../..../2021

Zeynel BUDAK

ÖZET

FARKLI KONSANTRASYONLARDA TRİ SODYUM SİTRAT TUZU KULLANILARAK ELDE EDİLEN MnS İNCE FİLMLERİN YAPISAL, OPTİKSEL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Zeynel BUDAK

Yüksek Lisans Tezi, Fizik

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemal ULUTAŞ

2021, 108

Bu çalışmada γ-MnS ince filmleri, 40^0C'de 0,5 M, 1 M, 1,5 M Tri-Sodyaum Sitrat kullanılarak Kimyasal Depolama Yöntemi ile cam alttabanlar üzerine elde edilmiştir. Tri-Sodyum Sitrat konsatrasyonuna bağlı olarak elde edilen filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. γ-MnS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri, UV-visible spektofotometresi kullanılarak 300-1100 nm aralığında ölçülmüştür. Buna göre görünür bölgede (400-700 nm) 0,5 M TSS kullanılarak elde edilen filmin oda sıcaklığındaki ortalama geçirgenlik değeri % 71, 1 M kullanımında % 64 ve 1.5 M kullanımda % 61 olarak ölçülmüştür. Ayrıca optiksel sabitler olan yansıma değeri (R), soğurma katsayısı (α), sönüm katsayısı (k), kırılma indisi (n), dielektrik sabitinin gerçek (ε_1) ve imajiner (ε_2) kısmı ile filmlerin yasak enerji aralığı (E_g) hesaplanmıştır. Filmlerin yapısal karakterizasyonu X-ışını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), Enerji Dağıtıcı X- Işını (EDAX) kullanılarak, elektriksel karektarizasyonu Hall Ölçümü Sistemi kullanılarak yapılmıştır.0.5 M TSS kullanılarak elde edilen filmin amorf yapıda oluştuğu, TSS konsantarasyonu artışına bağlı olarak c ekseni boyunca (002) düzleminde hegzagonal yapıda kristalleşen filmlerin kristallik özelliğinin arttığı gözlenmiştir. Filmler n-tipi özellikler göstermiş olup elektriksel özdirençleri TSS konsantrasyonundaki artışa bağılı olarak $10.03x10^5$, $9.6x10^5$ ve $4.1x10^5$ (Ωcm) olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Depolama Yöntemi, MnS İnce Film, Tri-Sodyum Sitrat, Optiksel Özellikler, Yapısal Özellikler, Elektriksel Özellikler

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF MnS THIN FILMS OBTAINED USING TRI SODYUM CITRATE IN DIFFERENT CONCENTRATIONS

Zeynel BUDAK

Master Thesis, Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cemal ULUTAŞ

2021,108

In this study, γ-MnS thin films were obtained on glass substrates by Chemical Bath Deposition (CBD) method using 0.5 M, 1 M, 1.5 M Tri-Sodium Citrate at 40 ^{0}C. The structural, optical and electrical properties of the films obtained depending on the Tri-Sodium Citrate concentration were examined. Optical transmittance values of γ-MnS thin films at room temperature were measured in the range of 300-1100 nm using UV-visible spectrophotometer. Accordingly, the average transmission were measured as 71%, 64% and 61% depending on the concentration of 0.5, 1, 1.5 M TSS in the visible region (400-700 nm). In addition, reflection value (R) and optical constants such as absorption coefficient (α), extinction coefficient (k), refractive index (n), real (ε_1) and imaginary (ε_2) part of the dielectric constant and energy band gap (E_g) of films were calculated. Structural characterization of films was performed using X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (FE-SEM), Energy Dispersive X-ray (EDAX) and electrical characterization using Hall Measurement System. It was observed that the film obtained by using 0.5 M TSS was formed in amorphous structure, and the crystallinity of the films that crystallized in hexagonal structure along the c axis in the (002) plane increased due to the increase in TSS concentration. The films showed n-type properties and their electrical resistivity was measured as $10.03x10^5$, $9.6x10^5$ and $4.1x10^5$ (Ωcm) depending on the increase in TSS concentration.

KeyWords: Chemical Bath Deposition, MnS Thin Film, Tri Sodium Citrate, Optical Properties, Structural Properties, Electrical Properties

ÖNSÖZ

Günümüz teknolojisinde önemli bir yer tutan ince filmler özellikle geniş kullanım alanı nedeniyle dikkat çekmektedir. MnS ince filmlerle ile ilgili literatürde yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Farklı konsantrasyonlarda Tri Sodyum Sitrat tuzu kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin araştırılması konusunda katkı sunan özellikle çalışmalarım esnasında her konuda kendisinden ziyadesiyle faydalandığım ve kendisiyle çalışma şerefine nail olduğum aynı zamanda iyi bir yol gösterici olan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Cemal ULUTAŞ' a, bunun yanı sıra deneysel sürecin yürütülmesi için Çukurova Üniversitesi İnce Film Laboratuvarı'nı kullanımıma açan ve ilham verici motivasyonu ve desteğiyle çalışmalarıma katkı sunan değerli hocam Prof. Dr. Cebrail GÜMÜŞ' e, aynı zamanda tüm bu çalışmalarım esnasında tez çalışmalarıma doğrudan katkı sunmasa bile manevi desteğini esirgemeyen değerli hocam Dr. Ögrt. Üyesi Saim GÜNDOĞAN' a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışması Hakkari Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FM20LTP8 proje numarası ile 'Farklı konsantrasyonlarda tri sodyum sitrat tuzu kullanılarak elde edilen MnS filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin araştırılması' adı altında desteklenmiştir. Verieln destekten dolayı çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın en başından beri gerek zamanından gerekse de maddi ve manevi olarak şartlarından fedakârlık eden beni sürekli cesaretlendiren ve her zaman destek sunan sevgili eşim Jiyan BUDAK' a ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Zeynel BUDAK

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI ii
ÖZET iii
ABSTRACT iv
ÖNSÖZ v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ x
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELERDİZİNİ xvi
1. GİRİŞ 1
2. KAYNAK ÖZETLERİ 4
3. MATERYAL VE YÖNTEM 13
3.1. Kristal Yapı 13
3.2. Kristal Örgü ve Örgü Öteleme Vektörleri 14
3.2. 1. Basit Kristal örgü 14
3.2. 2. Basit Kristal Örgünün Örgü Öteleme Vektörleri 14
3.2. 3. Basit Olmayan (Bazlı) Kristal Örgü 14
3.2. 4. Örgü Öteleme Vektörlerinin Seçimi 15
3.2. 5. On Dört Bravais Örgü 15
3.3. Kristal Düzlemleri Ve Miller İndisleri 18
3.4. Cisim Merkezli Kübik Yapı 18
3.5. Yüzey Merkezli Kübik Yapı (fcc)…. 19
3.6. Basit Olmayan Kristal Yapı Örnekleri 20
3.6.1. Sodyum Klorür (NaCl)Yapı 20
3.6.2. Sezyum Klorür(CsCl) Yapı 20
3.6.3. Elmas Yapı 21
3.6.4. Çinko Sülfür (ZnS) Yapı 22
3.7. Hegzagonal Yapı 23
3.8. Kristal, Polikristal ve Amorf Yapılar 24
3.9. X- Işını Kırınımı 25
3.9.1. Bragg Kırınımı Yasası ve Şartı 30
3.10. X-Işınları için Deneysel Kırınım Yöntemleri 31

3.10.1. Döner Kristal Yöntemi 32
3.11. Enerji Bantları 33
3.11.1. Katıdaki Enerji Bantları 33
3.11.1.1. Valans bandı 35
3.11.1.2. İletkenlik bandı 35
3.11.1.3.Yasak enerji aralığı 35
3.12.Yalıtkanlar 36
3.13. Metaller 37
3.14.Yarıiletkenler 38
3.14.1. Yarıiletkenlerin Bant Yapısı 38
3.15. Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi 41
3.15.1. İletim 41
3.15.2. İletkenlik Ölçümleri 41
3.15.3. Elektriksel Özdirençlerin Ölçülmesi 43
3.16. Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi 44
3.16.1. Işığın Temel Soğurması 44
3.16.2. İzinli Doğrudan Geçişler 45
3.16.3. Yasaklı Doğrudan Geçişler 46
3.16.4. Dolaylı Bantlar Arasında Dolaylı Geçişler 46
3.16.5. Direk Bantlar Arasındaki Dolaylı Geçişler 50
3.16.6. Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi 51
3.17. Soğurma Katsayısı Hesaplama ve Lee- Lambert Yasası 51
3.18.Optik Sabitlerin Hesaplanması 55
3.19. Kimyasal Depolama Yöntemi 56
3.20. Deneysel Çalışmalar 56
3.20.1. Kromik Asit Hazırlanması 56
3.20.2. Cam Alttabanların Hazırlanması 57
3.20.3. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması 57
3.20.4. MnS İnce Filmlerin Deneysel Elde Edilişi 57
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 60
4.1. Filmlerin Optiksel Özellikleri 60
4.2. Filmlerin Yapısal Özellikleri 71

4.3. Filmlerin Elektriksel Özellikleri 81
5. SONUÇ 82
KAYNAKLAR 85
ÖZGEÇMİŞ 91

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

υ	: Frekans
λ	: Dalga boyu
μ	: Mobilite
ρ	: Özdirenç
σ	: İletkenlik
m_b^*	: Boşluğun (holün) etkin kütlesi
m_e^*	:Elektronun etkin kütlesi
E_i	: iletkenlik bandı enerjisi
E_d	: Valans bandı enerjisi
$\vec{J}$	: Akım yoğunluğu
P	: Olasılık
m_r	: İndirgenmiş kütle
N(E)	: Durum yoğunluğu
α	: Soğurma katsayısı
I	: Işık şiddeti
R	: Yansıma katsayısı
T	: Geçirgenlik yada Mutlak sıcaklık (Kelvin)
k	:Sönüm katsayısı
n	:Kırılma indisi
n	:Elektron konsantrasyonu
p	:Boşluk konsantrasyonu

Kısaltmalar

LED	:Light Emitting Diode (Işıklı Diyot)
DC	:Direct Current (Doğru Akım)
AC	:Alternative Current (Alternatif Akım)
CBD	:Chemical Bath Deposition(Kimyasal Depolama Yöntemi)
SEM	:Scanning Elektron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)

EDAX	:Energy Dispersive X- Ray (Enerji Dağıtıcı X- Işını)
TRMC	:Time- Resolved Microwave Conductivity (Zaman Çözümlemeli İletken Microdalga)
PL	:Photoluminescence (Fotolüminesans)
AFM	:Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
CVD	:Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
MBE	:Molecular Beam Epitaxy (Moleküler Işın Tabaka Büyütme)
TSS veya TSC	:Tri Sodyum Sitrat
AFM	:Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
TEM	:Trasnmission Elektron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. İki boyutlu bir kristal örgü 13
Şekil 3.2. Cisim merkezli kübik yapı 19
Şekil 3.3. Yüzey merkezli kübik yapı 19
Şekil 3.4. Sodyum klorür yapı 20
Şekil 3.5. Sezyum klorür yapı 21
Şekil 3.6. Elmas yapı 22
Şekil 3.7. Çinko sülfürün kristal yapısı 22
Şekil 3.8. Hegzagonal sistem 23
Şekil 3.9. Hegzagonal sıkı paketlenmiş yapı 24
Şekil 3.10. Amorf, polikristal ve tek kristal iki boyutlu gösterimi 25
Şekil 3.11. X- ışını elde edilmesi düzeneği 26
Şekil 3.12. Hızlandırma gerilimine bağlı olarak elde edilen sürekli x-ışını spektrumu 27
Şekil 3.13. Molibden bir hedefle oluşturulan x-ışını çizgi spektrumu 28
Şekil 3.14. X-ışınlarından oluşan en yaygın geçişleri gösteren enerji seviyesi 30
Şekil 3.15. Bir kristalin atomik düzlemlerinden x- ışınlarının yansıması 31
Şekil 3.16. Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek 32
Şekil 3.17. Döner kristal yöntemiyle film üzerinde oluşan çizgiler 33
Şekil 3.18. İletkenlik bandının tabanı ve valans bandının üstünde izinli enerjilerin değişimi 35
Şekil 3.19. İzinli enerji bandı boş olanlar 37
Şekil 3.20. İzinli enerji bandı dolu olanlar 37
Şekil 3.21. Bir metalin enerji bandı(kısmen dolu bir bant) 38
Şekil 3.22. Bir metalin üst üste binmiş izinli enerji bantları 38
Şekil 3.23. Bir yarıiletkenin bant yapısının gösterimi 40
Şekil 3.24. Amorf yarıiletkenlerde DOS ve mobilitenin enerjiye göre dağılımı 43
Şekil 3.25. Van der Pauw yöntemiyle özdirenç ölçme 45
Şekil 3.26. Parabolik bir bant yapısında doğrudan geçiş 46
Şekil 3.27. Dolaylı geçişler 48
Şekil 3.28. Soğurmanın sıcaklık bağımlılığı 50

Şekil 3.29. İki fonon yardımlı geçişler 51
Şekil 3.30. İletim bandına doğrudan geçişler 52
Şekil 3.31. Bir yarıiletken ince filmde soğurma katsayısının enerjiye göredeğişiminden yararlanarak enerji bant aralığının belirlenmesi 52
Şekil 3.32. İnce bir tabakadaki soğurma 54
Şekil 3.33. İkinci daldırma öncesi hazırlanan numuneleri görünümü 60
Şekil 3.34. İkinci daldırma sonrası hazırlanan numunelerin görünümü 61
Şekil 4.1. 0,5, 1, 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin λ- %T değişimi 62
Şekil 4.2. 0,5,1,1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin λ-% R değişimi 65
Şekil 4.3. 0,5,1,1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin soğurma katsayısı- dalgaboyu değişimi. 66
Şekil 4.4. 0,5,1,1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin sönüm katsayısı- dalgaboyu değişimi. 67
Şekil 4.5. 0,5,1,1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin kırılma indisi- dalgaboyu değişimi. 68
Şekil 4.6. 0,5,1,1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin dielektrik sabitinin reel kısımlarının dalga boyuna karşı değişimi.....69
Şekil 4.7. 0,5,1,1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin dielektrik sabitinin imajiner kısımlarının dalga boyuna karşı değişimi 70
Şekil 4.8. 0.5 M TSS kullanılarak elde edilen filmin $(\alpha h\nu)^2$- enerji değişimi…….71
Şekil 4.9. 1M TSS kullanılarak elde edilen filmin $(\alpha h\nu)^2$-enerji değişimi.……..…..72
Şekil 4.10. 1. 5 M TSS kullanılarak elde edilen filmin $(\alpha h\nu)^2$- enerji değişimi..……..72
Şekil 4.11. 0.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin kırınım deseni..……..…..73
Şekil 4.12. 1M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin kırınım deseni……..74
Şekil 4.13. 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin kırınım deseni…...…..76
Şekil 4.14. 0.5M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü.…..77
Şekil 4.15. 1 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü..……...78
Şekil 4.16. 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü.....79
Şekil 4.17. 0.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin EDX deseni.…….....81
Şekil 4.18. 1 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin EDX deseni.…….…….....81

Şekil 4.19. 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin EDX deseni.……..…....82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge3.1. Yedi kristal sistem ve on dört bravais örgü 16
Çizelge3.2. Kristal sistemleri.....17
Çizelge 4.1. MnS'nin PDF=40-1289 StandartKartı.....75
Çizelge 4.2. Tri Sodyum Sitrat konsantrasyonuna bağlı olarak S ve Mn için
Ağırlık % Atomik %. 82

1. GİRİŞ

İlk çağlardan günümüze kadar merak duygusunun sonucu olarak insan içinde yaşadığı doğayı ve evreni bilme ve tanıma arzusu ile araştırmalar yapmıştır. Bunun sonucu olarak Fizik bilimi üzerine çalışmalar antik çağda başlamış olup günümüze kadar süreklilik oluşturarak gelişim göstermiştir. Sürekli bilimsel araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalar özellikle 17. , 18. ve 19. yüzyıllarda gittikçe yoğunlaşmıştır. Özellikle Elektrik ve Manyetizma alanında meydana gelen hızlı gelişmeler Elektronik alanda büyük ilerlemelerin kaydedilmesine neden olmuştur. Elektronik uygulamalarında hızlı bir şekilde gelişen ve yeni elektronik malzemelerin üretimini de beraberinde getiren çalışmalar yapılmıştır. Esas olarak Elektronik alanıyla ilgili çalışmalar 1883 yılında Edison'un ampulü bulmasıyla başlamıştır. Daha sonra 1897 yılında bu lambaya doğrultma işlem yapılmıştır. Diğer bir ifadeyle AC akım DC akıma çevrilmiştir. Ayrıca radyo dalgaları ayrıştırarak detektörler geliştirilmiştir. 1904 yılında Jonh Ambrose Fleming diyot lambayı icat etmiş olup 1906 yılında Lee De Forest diyot lambaya bir kontrol elemanı ekleyerek triyot lambayı icat emiştir. 1948 yılında yarıiletken diyot ve transistorun bulunmasıyla daha hafif cihazların geliştirilmesi sağlanmıştır. Bu icatlar günümüzde kullanım alanı çok geniş olan elektronik devrelerin temelini oluşturmuştur. Özellikle entegre devrelerve mikro elemanlar bulunduktan sonra çok küçük ve verimli elektronik cihazlar geliştirilebilmiştir. Tüm bu gelişmelerin nedeni hiç şüphesiz yarıiletken fiziğinde kaydedilen ilerlemelerin sonucudur. Yarıiletken fiziğinin gelişmeleri sonucu olarak üretilen bu malzemeler de daha kullanışlı olmuştur. Günümüz elektronik devrelerin temelini yarıiletken olan bu malzemeler oluşturmuştur.

Yarıiletken malzeme, yasak enerji bant aralığı 1-4 eV aralığında olan malzemelerdir. İletkenler ile yalıtkanlar arasındaki bu düşük iletkenlikli malzemeler günümüz teknolojisinde önemli yer tutar. Çok küçük ve hafif olan bu malzemeler oldukça az enerji ile çalışan, yüksek verimli ve uzun ömürlüdürler. Günümüzde bu tür yarıiletken malzemeler fotorezistör, foto algılayıcı, fotoiletken görüntü detektörü, lazer, led(ışıklı diyot), güneş pili ve diyot gibi elektronikte kullanılan materyallerdir (Ulutaş, 2009). Aynı şekilde yarıiletken malzemelerden

üretilen ince filmler günümüz teknolojik değeri ve verimi yüksek malzemelerdir. İnce film, yüzeyinin hacmine oranını yüksek olan 1 nm seviyesindeki yapılardır. Bu çalışma MnX grubu ince filmlerinden olan MnS ile ilgidir. MnX grubu ince filmler manyetooptik ve elektronik yapısıyla bilinmekte olup burada X=O,S,Se,Te gibi elementleri ifade etmektedir. Bu nedenle MnS ince filmlere seyreltik manyetik yarıiletken karışımı da denilmektedir. MnS ince filmler, güneş pilleri, seçici kaplamalar, fotoiletken malzemeler, sensörler ve yansıma önleyici kaplamaların yapımında kullanılmasının yanı sıra fotovoltaik güneş hücrelerinde pencere malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Doğada bolca Manganez ve Kükürt bulunduğundan maliyeti az ve üretimi kolay ince filmlerdir. MnS ince filmler çeşitli yöntemlerle üretilir. Bunlar, ısıl buharlaştırma, vakumlu film depolama, elektrokimyasal depolama, püskürtme, mekanik aşındırma, reaktif söktürme, katodik ark depolama, anodik ark depolama, iyon yayıcı söktürme ve kimyasal depolama yöntemi (CBD) gibi yöntemlerdir. Kullandığımız yöntem kimyasal depolama yöntemidir. Kimyasal depolama yöntemi (CBD) günümüzde en yaygın kullanılan yöntemdir. Basit, etkili ve maliyeti düşük bir yöntemdir. Film kalitesi ise genelde yüksektir.

MnS ince film elde etmek için Mangan Asetat[$Mn(CH_3COO)_2$], Tiyoasetamit[CH_3CSNH_2], Tri-Sodyum Sitrat[$C_6H_5Na_3O_7$], Tampon[NH_3/NH_4Cl] ve saf su ile çözelti hazırlanmıştır. Cam alt tabanlar üzerine kullanılmıştır. Burada kimyasal olaylar şöyle gerçekleşmektedir. Mangan Asetat Tri- Sodyum Sitrat ile etkileşim oluşturarak ortama Mn^{+2} iyonunu vermektedir. Ayrıca NH_3 sulu ortamda hidroksit iyonu vererek CH_3CSNH_2 ile etkileşime girerek ortama S^{-2} iyonu açığa çıkartır. Böylece iyonik halde bulunan Mn^{+2} ile S^{-2} bileşik yaparak MnS oluşturur. Filmler 40 ^{0}C'de elde edilmiştir. Çözeltinin sıcaklığı 27 ^{0}C olarak saptanmıştır. Her bir daldırma 5 saat olacak şekilde yapılmıştır. Daldırma işlemi film büyütme şartları aynı kalmak koşuluyla ardışık olarak 2 defa yapılmıştır. Filmler 0,5M, 1M ve 1,5M için ayrı ayrı daldırma işlemine tabi tutulmuştur.

γ-MnS ince filmler hegzagonal yapıda kristalleşmiş olup n-tipi özellikler gösterdiği görülmüştür. Filmlerin optiksel özellikleri 300-1100 nm dalga boyu aralığında hesaplanmıştır. Filmlerin geçirgenlik değerleri görünür bölgede (400-700 nm) hesaplanmıştır. Ayrıca optiksel sabitler olan yansıma değeri (*R*), soğurma

katsayısı (α), sönüm katsayısı (k), kırılma indisi (n), dielektrik sabitinin gerçek (ε_1) ve imajiner (ε_2) kısımları ile filmlerin yasak enerji aralığı (E_g) hesaplanmıştır. Filmlerin yapısal karakterizasyonu X-ışını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), Enerji Dağıtıcı X- Işını Analizi (EDAX) kullanılarak, elektriksel karektarizasyonu ise Hall Ölçümü Sistemi kullanılarak yapılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Mangan sülfür (MnS) ince filmleri sülfür iyon kaynağı olarak tioasetamid kullanılarak Kimyasal Depolama Yöntemi (CBD) ile elde edilmiştir. Film oluşum parametrelerin film büyümesi ve kalitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Film, Cam alttaban üzerinde yaklaşık 30 ± 40 Å çapında nanokristal parçacıklardan kübik ve hegzagonal fazda mix yapıda oluşmuştur. Optik soğurma çalışmaları, MnS filmin doğrudan bant aralığına sahip olduğunu (3.02 eV) göstermiştir. TRMC çalışmaları, MnS film malzemesinin iyi bir fotoiletken olmadığını göstermiştir (Lokhande vd.,1998).

Saf fazda yarı kararlı γ-MnS (wurtzite yapısı) kristalitler, ilk kez 20 saat boyunca 60-130 ° C'de sulu çözelti içerisinde Mangan Asetat (Mn $(CH3COO)_2$) ve Tiyoasetamid arasındaki reaksiyonlara dayanan hidrotermal yöntem ile elde edilmiştir. γ-MnS kristalleri X-ışını kırınımı, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), optik soğurma spektrumları ile karakterize edilmiştir. SEM görüntüleri γ-MnS filmin, işlem sıcaklığı 60 ^oC kadar düşük olduğunda bile iyi kristalleştiklerini göstermiştir. Elde edilen γ-MnS kristallerinin optik bant aralığı3.8 eVolarak hesaplanmıştır (Zhang vd., 2002).

Saf bir fazda iyi kristalize edilmiş γ-MnS filmleri, kimyasal depolama yöntemiyle cam alttabanlar üzerine elde edilmiştir. Elde edilen γ-MnS filmlerin yapısı ve morfolojileri karakterize edilmiş ve sonuçlar, filmin 500-1000 nm büyüklüğünde asimetrik altıgen kristallerden oluştuğunu göstermiştir. γ-MnS filminin 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 (Dong vd., 2003).

MnS ince filmleri oda sıcaklığında RF saçılma tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Burada MnS filmi sülfür elementlerinin uygun bir şekilde toplanması ile oluşmuştur. Sülfürü az olan bileşiklerin düzensiz filmler verdiği görülmüştür. Bu filmler hedefteki sülfür konsantrasyonları %0,5 - 10 arasında, 120–180 ^0C'lik sıcaklıklarda hazırlanmıştır. Filmlerin X-Ray Kırınımı, Enerji Dağılım

Spektroskopisi, Atomik Güç Mikroskobu ve UV-VIS Spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmıştır. %10 sülfür konsantrasyonlu polikristal filmler 120-180 ^{o}C de oluşmuştur, fakat oda sıcaklığında film büyütmek için sülfür eklenmesi amorfluğu %5 ve filmlerin kristal yönelimini %10 değiştirmiştir. Oda sıcaklığının üstündeki deneysel şartlar ile tek fazlı filmler ve hekzegonal (γ –MnS) yapıları kaydedilmiştir. UV-VIS spektrumundan γ–MnS filmlerinin bant genişliği değeri 3,3 eV bulunmuştur (Sandra vd., 2003).

Uygun kaynaklar ile 240-260 ^{o}C sıcaklık içerisinde mangan ve kükürt başlangıç maddeleri kullanılarak hidrotermal yöntem ile α-MnS filmleri elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar filmlerin oluşumu üzerinde sıcaklığın önemli bir etkisi olduğunu ortaya çıkarmıştır. Deneysel farklılıklardan α-MnS'nin mümkün olan temel yapısal durumu önerilmiştir. α -MnS değerleri mangan ve suyun reaksiyonu ile $Mn(OH_2)$ oluştuğunu göstermiştir (Changhua vd., 2003).

Moleküler ışın tabaka büyütme (MBE) tekniği kullanılarak Zinc-blende (ZB) MnS filmler, GaAs (1 0 0) tabanlar üzerinde elde edilmiştir. 132 nm kalınlığa kadar kristal yapısında herhangi bir bozulma olmadan oluşturulmuştur. Tek katmanların fotolüminesansı (PL), tetrahedral olarak koordine edilmiş Mn atomlarının varlığını gösteren 2.13 eV'de emisyon gösterilmiştir. Örgü sabitinin $0.55597 - / + 0.0002$ nm olduğu bulunmuştur. MnS/ZnSe ve MgS/MnS'nin hetero-yapıları oluşturulmuştur. PL, 4nm MnS / ZnSe heteroyapısı için 225 meV'luk bir elektron soğurma enerjisi göstermiştir (David vd., 2003).

γ –MnS kristal ince filmleri 27 ° C'de Kimyasal Depolama Yöntemi ile elde edilmiştir. MnS ince filmleri, X-ışını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Dağıtıcı X-ışını Analizi (EDAX) ve optik soğurma spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. XRD ölçümleri, filmlerin wurtzite fazında kristalize olduğunu ve c ekseni boyunca tercihli bir yönelim sunduğunu göstermiştir. Kırınım desenlerinden (002) fazına $2\theta = 28.26^{o}$'de karşılık gelen yalnızca bir pik görülmüştür. SEM analizlerinden filmlerin yüzey üzerine homojen olarak dağıldığı göstermiştir. EDAX analizi, Mn: S'nin atomik ortalama yüzdelerinin 1:0.82 olduğunu, böylece filmlerin stokiyometrik oranının iyi olduğu

göstermiştir. Filmlerin optik bant aralıkları 3.88 eVolarak hesaplanmıştır (Gümüş vd., 2005).

Kararlı α-MnS, nispeten düşük sıcaklıkta (12 saat boyunca 120 ° C) farklı çözeltilerde solvotermal yöntemle sentezlenmiştir. Filmlerin fazları morfolojileri üzerinde zamanın reaksiyon sıcaklığının çözeltideki madde oranlarının ve çözücülerin etkileri araştırılmıştır. Ürünlerin morfolojisi üzerinde esas olarak çözücü ve bileşiklerin konsantrasyonu etkili olmuştur. Hazırlanan α-MnS kristalleri, X-ışını Toz Kırınımı (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), UV-vissoğurması ve PL spektrumu ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edilmiştir (Zhang vd.,2006).

Mangan sülfür ince filmleri, basit ve ucuz bir yöntem olan ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) ile elde edilmiştir. (SILAR) yöntemi, sırasıyla mangan asetat ile mangan, sodyum sülfür ile de sülfür iyon kaynakları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mangan sülfür filmleri yapısal, yüzey morfolojik ve optik özellikleri için X-ışını Kırınımı, Taramalı Elektron Mikroskopisi, Enerji Dağıtıcı X-ışını Analizi ve optik absorpsiyon ölçüm teknikleri ile karakterize edilmiştir. Filmler amorf yapıda oluşmuştur. Filmin optik bant aralığı kalınlığa bağlı olarak artış göstermiştir. Film kalınlığı 50 ila 170 nm aralığında olduğu buna bağlı olarak doğrudan bant aralığı enerjisi 2.72 - 3.00 eV aralığında olduğu görülmüştür (Pathan vd., 2007).

MnS nano-kristal filmler, oda sıcaklığında termal buharlaştırma ile elde edilmiştir. XRD çalışmaları, tüm filmlerin wurtzite yapı sergilediğini göstermiştir. SEM ve AFM analizleri numunelerin pürüzsüz yüzeylere sahip olduğunu ve tane büyüklüklerinin 30 - 32 nm aralığında olduğunu göstermiş, tavlama sıcaklığına bağlı olarak pürüzlülüğün arttığı gözlenmiştir. Filmlerin optik soğurma katsayıları 10^4 cm^{-1}'den büyük olduğu ve doğrudan bant aralığına sahip olduklarını göstermiştir. Filmlerin optik bant aralığı, tavlama sıcaklığı ile artmıştır. Bant aralığı tüm filmler için 3.842 - 3.916 eV arasında değişmektedir. Kırılma indisi ve sönüm katsayısı gibi optiksel parametreler hesaplanmıştır (Sreekantha Reddy vd., 2007).

MnS gözenekli ağ benzeri yarı karalı γ –MnS nanoyapılarını hazırlamak için basit bir biyomolekül destekli teknik geliştirilmiştir. Manyetik kuvvete bağlı yeniden düzenleme mekanizması da önerilmiştir. Manyetik etkileşimin ve tercihli kristalizasyonun esas olarak ağların oluşumundan sorumlu olduğu bulunmuştur. UV-vis spektrum çalışmaları, γ–MnS nanonet ağlarının orijinal optik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Bu MnS nanoyapılarının güneş pilleri, optoelektronik malzemeler, optiksel depolama ve elektronik cihazlar için bilgilerin işlenmesinde potansiyel uygulamalar bulması beklenmiştir. Ayrıca, bu basit, ekonomik biyomolekül destekli hidrotermal sentez yolunun diğer manyetik sülfür (örn. CoS, FeS ve NiS) nanoyapılarının hazırlanmasına genişletilebileceği önerilmiştir (Zuo vd., 2007).

Mangan asetat, trietanolamin, amonyum klorür, hidrazin hidrat ve tiyoasetamit kimyasallarına sahip üç farklı kimyasal depolama kullanılarak γ-MnS ince filmleri hazırlanmıştır. Kimyasal parametreler, kaliteli MnS ince filmi elde etmek üzere optimize edilmiştir. Bu çalışmada MnS oluşum reaksiyonu tartışılmıştır. Filmin kristallik yapısı XRD analizi ile belirlenmiştir. Filmin kristallik boyutu 40-54 nm aralığında olduğu ve EDAX analizlerinden filmin $Mn_{1.2}S_{0.8}$ olarak tanımlandığını göstermiştir. SEM analizleri filmin içi boş küresel yapıda bir araya geldiğini göstermiştir (Dhanam vd., 2009).

Saf yarı kararlı β -MnS ince filmler, Kimyasal Depolama Yöntemi (CBD) ile elde edilmiştir ve daha sonra bir Na_2S çözeltisi (hidrotermal tavlama) içinde tavlanmıştır. Hazırlayıcı parametrelerin ve hidrotermal tavlamanın filmlerin yapısı, morfolojisi ve optik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, kristalin β-MnS ince filmlerinin herhangi bir organik kimyasal kullanılmadan düşük bir Mn ve S iyonu konsantrasyonunda hazırlanabileceğini göstermektedir. β-MnS filmleri 1 saat boyunca 200^oC'de hidrotermal tavlamadan sonra gamma-fazlı MnS'ye dönüştüğü görülmüştür. Yasak bant aralığı (E_g) 3.15-3.18 eV aralığında hesaplanmıştır (Shi vd., 2011).

MnS filmleri, cam alttabanlar üzerinde 300 ^oC sıcaklıkta püskürtme yöntemi ile hegzagonal fazda ve polikristal yapıda elde edilmiştir. Tavlama sürelerine bakılmaksızın tüm filmler, alttaban düzlemine normal c ekseni olarak

(002) düzlemi boyunca tercih edilen bir yönelim göstermiştir. MnS filmlerinin tavlama süresi ile tane sınır enerjisi, tane boyutu, mikro gerilim ve dislokasyon yoğunluğu XRD verileri kullanılarak belirlenmiştir. Tavlama süresi arttıkça tane büyüklüğü artarken, mikro gerilim, tane sınır enerjisi ve dislokasyon yoğunluğu azalmıştır. Tavlama süresinin artması ile kristallik artış göstermiştir. Elektrik direncindeki azalma, tavlama süresinin artmasıyla ilişkilendirilmiştir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak tanecik boyutları artmış buna bağlı olarak tanecikler arasındaki boşluklar azalmıştır (Yilmaz, 2011).

Düzgün ve yoğun γ -MnS kristal optik ince filmler, farklı S/Mn molar oranı altında 150 ° C'de 2 saat boyunca yeni bir mikrodalga hidrotermal yöntemle ITO alttabanlar üzerinde başarıyla büyütülmüştür. Çözeltisindeki farklı S/Mn molarite oranının filmlerin faz kompozisyonları, morfolojileri ve optik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. γ-MnS ince filmleri, X-ışını Kırınımı (XRD), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Alan Emisyonu Taramalı Elektron Mikroskopisi (FESEM) ve ultraviyole görünür (UV-vis) ile karakterize edilmiştir. Buna göre: S/Mn molar oranı 2.0/4.0 aralığında kontrol edildiğinde, iyi kristalizasyona sahip wurtzite fazı γ-MnS ince filmlerin elde edilebileceğini göstermiştir. γ-MnS ince filmleri, 300-500 nm kalınlığında (100) düzlemi boyunca büyüdüğü gözlenmiştir. S/Mn molar oranının 2.0'dan 4.0'a yükselmesiyle, oryantasyon büyümesi zayıflarken, γ -MnS ince filmlerinin yoğun ve tekdüze belirgin bir şekilde geliştiği ve ince filmlerin bant aralığının 3.88 eV'tan 3.97 eV' a yükseldiği hesaplanmıştır (Yu vd., 2013).

ZnS/MnS ve MnS/ZnS süper örgü ince filmler, cam yüzeyler üzerine $ZnCl_2$: tihoura ve $MnCl_2 \bullet 2H_20$: tihoura eş molar sulu çözeltileri ayrı ayrı alınarak bir saat süresince 85°C'de Kimyasal Depolama Yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Filmler yaklaşık iki saat boyunca 200 °C'de hava ortamında tavlanmıştır. ZnS/MnS için bir değerlik bandı ve iletim bandı dengeleme voltajları 0.7 eV ve 0.1 eV ve MnS/ZnS için 0.4 eV ve 0.3 eV olarak hesaplanmıştır. Süper örgünün bant hizalaması Tip I olarak bulunmştur. Tavlanmış filmler için soğurma (α), sönüm katsayısı (k), optik iletkenlik, elektriksel iletkenlik değerleri, tavlanmamış filmlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Hem tavlanmış hem de

tavlanmamış filmler düşük kırılma indisine (n) sahip olduğundan yansıma önleyici kaplama olarak kullanılabileceği belirlenmiştir (Yuvaloshini vd., 2014).

α-Mangan Sülfürün homojen ve homojen olmayan filmleri, Kimyasal Depolama Yöntemi kullanılarak HF-aşındırılmış cam yüzeyler üzerine elde edilmiştir. Filmler, iyon-iyon büyüme mekanizması ile oluşturulmuştur. Kimyasal depolama yönteminde HF aşındırma ve sıcaklığın önemli bir parametre olduğu bulunmuştur. XRD ölçümleri, tüm filmlerin wurtzite yapıda kristalleştiğini göstermektedir. SEM çalışmaları, filmlerin tane büyüklüklerinin 1-2 μm aralığında olduğunu, EDAX analizi, Mn:S'nin atomik yüzdesinin ortalama oranının 1:1 olduğunu göstermiştir. Filmlerin bandaralıkları 2.7 e.V olarak hesaplanmıştır (Swami ve Manikshete, 2014).

Mangan Sülfür (MnS) ince filmleri, değişen molar konsantrasyonlarda 300 K'de cam yüzeyler üzerinde kimyasal depolama yöntemi ile büyütülmüştür. Büyütülen filmlerin yapısı, morfolojisi, optik özellikleri, elementel bileşimi ve kalınlığı, X-ışını Difraktometresi, Taramalı Elektron Mikroskobu, Uv-Vis Spektrofotometrik Analiz, Rutherford Geri Saçılma Spektrometresi ve yüzey profiler kullanılarak analiz edilmiştir. Filmler amorf yapıda elde edilmiştir. Soğurmanın tersine geçirgenliğin çözelti konsantrasyonundaki azalma ile arttığı gözlenmiştir. En az çözelti konsantrasyonuna sahip film için % 76.88'lik bir geçirgenliği elde edilirken, en yüksek çözelti konsantrasyonuna sahip film için %93.40'lık bir soğurma elde edilmiştir. Değişen çözelti konsantrasyonu ve kalınlığın artması ile enerji band aralığı, 2.99 eV - 3.30 eV aralığında artış göstermiştir (Usoh ve Okujagu, 2014).

MnS/$Ti0_2$ nanotüp filmleri eloksal ve ardışık iyonik tabaka soğurma ve reaksiyon (SILAR) yöntemi ile büyütülmüştür. Hazırlanan MnS/$Ti0_2$ nanotüp filmlerinin kristal fazı ve morfolojisi, sistematik olarak sırasıyla X-ışını Kırınımı (XRD) ve Enerji Dağıtıcı Spektrometri (EDS) ile Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edimliştir. UV-vis soğurma spektrumları da numunelerin optik soğurma özelliği üzerinde çalışma gerçekleştirilmiştir. MnS depolama döngülerinin sayısının numunelerin fotoelektrik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. 304 paslanmaz çelik için kompozit filmlerin fotokatodik koruma

performansı, foto yanıt spektrumu, açık devre potansiyeli (OCP) ve Tafel polarizasyon eğrileri aracılığıyla % 3.5 NaCl çözeltisi içinde de değerlendirilmiştir. Sonuçlar, MnS/TiO_2 nanotüp filmlerinin optimum sayıda biriktirme çevrimi, simüle edilmiş güneş ışığı ışınlaması altında 304 paslanmaz çelik üzerinde mükemmel bir fotokatodik koruma etkisi sergilediği saptanmıştır (Song Ge vd., 2015).

Saf γ-MnS ince filmler, Kimyasal Depolama Yöntemi (CBD) ile cam alttabanlar üzerine elde edilmiştir. Deneysel tasarım metotları kullanarak temel deneysel parametrelerin film büyümesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneysel veriler göstermiştir ki depolama zamanı, sıcaklık ve mangan konsantrasyonunun ana etkili parametreler olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan ince filmler, X-ışını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Dağıtıcı X-ışını Analizi (EDX) ve optik soğurma spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Hegzagonal γ-MnS'de kristalize edilen filmler wurtzite fazında ve (002) düzlemi boyunca tercihli bir yönelim sunduğu gözlenmiştir. MnS ince filmlerin, iyi stokiyometrik oran ve hegzagonal yapı veya küresel tanelerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Bant aralığı enerjisi 3.6 - 3.9 eV aralığında hesaplanmıştır. Depolama süresi = 20 saat; Çözelti sıcaklığı= 60 °C; manganez asetat konsantrasyonu = 1.6 mol L^{-1} ve tiyoasetamid konsantrasyon = 0.5 mol L^{-1}, olduğunda filmlerin en iyi kalitede elde edildiği görülmüştür (Hannachii vd.,2016).

MnS ince filmleri SILAR yöntemi kullanılarak cam yüzeyler üzerinde büyütülmüştür. Filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri üzerine film kalınlığı etkisi araştırılmıştır. X-ışını Kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) çalışmaları, tüm filmlerin β -MnS yapısıyla polikristal yapı sergilediğini ve cam yüzeyler üzerinde iyi kaplandığını göstermiştir. Filmlerin bant aralığı ve özdirenç değerleri, film kalınlığı sırasıyla 180'den 350 nm'ye çıktıkça, 3.39 eV'den 2.92 eV' a ve 11.84×10^6 Ω.cm' den 2.21×10^5Ω.cm'ye düştüğü gözlenmiştir (Yıldırım vd., 2016).

Kübik MnS ince filmler, Kimyasal Depolama Yöntemi (CBD) kullanılarak 358 K sıcaklıkta elde edilmiştir. Mangan sülfürün MnS fazı, X-ışını Kırınımı

(XRD) ve X-ışını Fotoemisyon Spektroskopisi Analizleri ile yapılmıştır. MnS ince filminin yüzey dokusu, Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopisi (FE-SEM) ile değerlendirilmiştir. 120.42 m^2g^{-1} özgül yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) tekniği ile ölçülmüştür. 747 F g^{-1}'in en yüksek özgül kapasitansı (Cs), 1 $mAcm^{-2}$ akım hızında galvanostatik şarj- deşarj (GCD) tekniği kullanılarak elde edilmiştir. 100 mV s^{-1} tarama hızında 2000 CV çevriminden sonra % 85 mükemmel kapasite tutma elde edilmiştir. MnS ince filmlerin tüm katı hal esnek simetrik süper kapasitör cihazı PVA-KOH jel elektrolit kullanılarak monte edilir. 18,9 Wh kg^{-1} özgül enerji, 3 mA akım hızında cihaz için 0,25 $kWkg^{-1}$ özgül güç ile sağlanır. MnS cihazının bu değerleri, pratik uygulamaya yönelik büyük potansiyelini ortaya koyduğu görülmüştür (Pujari vd., 2016).

MnS ince filmleri Kimyasal Depolama Yöntemi(CBD) ile elde edilmiştir. EDAX analizi MnS ince filminin stokiyometrik yakınında olduğunu ve içinde başka safsızlık elementleri içermediğini göstermiştir. XRD analizi, filmin hegzagonal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Örgü parametreleri a = b = 3.9 ve c = 6.4 Å olarak hesaplanmıştır. Scherrer denklemi ve Hall-Williamson grafiği kullanılarak XRD'den belirlenen kristalit boyutu sırasıyla 8.35 nm ve 7.42 nm aralığında hesaplanmıştır. Filmin SEM görüntüleri, yüzeyinin küresel tane parçacıklarına sahip homojen olduğunu açıkça ortaya koymuştur. Cam yüzeyinin her yerinde iyi bir birikim kapsama alanı olduğu gözlemlenmiştir. 2D ve 3D AFM görüntüleri ile desteklenmiştir. Optik soğurma spektrumundan filmin optik enerji bandı aralığı, doğrudan bant aralığı ve indirek bant aralığının sırasıyla 3.67 eV ve 2.67 eV olarak hesaplanmıştır (Chakia vd., 2017).

γ-MnS ince filmi, hızlı ve ucuz yapılışı açısından üstün avantajlı olan Kimyasal Depolama Yöntemi(CBD) ile cam alt taban üzerinde 40° C sıcaklıkta elde edilmiştir. MnS ince filmi azot atmosferinde 100, 200, 300, 400, 500 °C sıcaklıkta bir saat süreyle tavlanmıştır. Tavlama sıcaklığının yapısal ve optik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. X ışını Kırınımı (XRD) analizi,γ-MnS ince filminin faz değişimine sahip olduğunu ve 400, 500 °C tavlama sıcaklığında oksitlendiğini ortaya koymuştur. Tavlanmış filmin tanecik boyutu, tavlama sıcaklığına bağlı olarak 241- 280 Å arasında hesaplanmıştır. 400 ve 500 ˚C

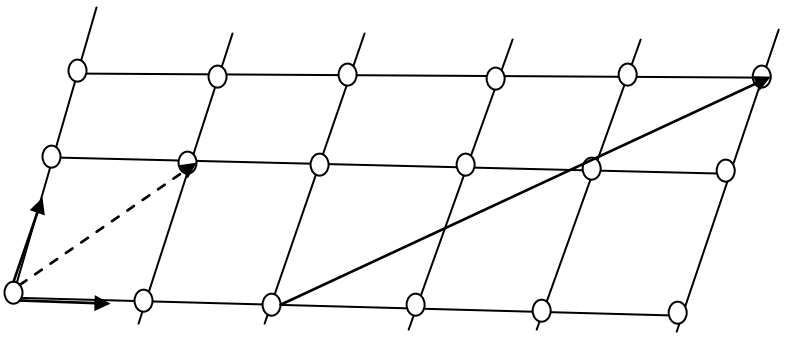
sıcaklıklarda tavlamadan sonra optik geçirgenlik değerlerinin 400-700 nm dalga boyunda (görünür bölge) azaldığı gözlenmiştir. Tavlama sıcaklığının arttırılması, enerji bandı aralığının 3.89 eV' tan 3.46 eV' a düşmesine neden olmuştur. Kırılma indisi (n) değerleri zarf yöntemi ile hesaplanmıştır. Görünür bölgedeki kırılma indisi değerleri, tavlama sıcaklığı artışına bağlı olarak 2.03'ten 2.54'e yükselmiştir (Ulutaş vd., 2018).

$(Bi_2S_3)_x$ $(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ kompozit ince filmler, püskürtme yöntemi kullanılarak cam yüzeyler üzerine elde edilmiştir. Yüzey morfolojisi, Bi_2S_3 konsantrasyonundaki artışın γ-MnS kristallerinin hem şeklini hem de boyutunu etkilediğini göstermiştir. Geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri yoluyla yapılan optik analiz, bant aralığının Eg, Bi_2S_3 içeriği bakımından 3,29 eV' tan 1,5 eV' a düştüğünü ortaya koymuştur. Direnç (ρ), mobilite (μ), taşıyıcı konsantrasyonları ve Hall katsayısı gibi elektriksel parametreler Hall Etkisi ölçümleriyle elde edilmiştir. Bi_2S_3'ün dahil edilmesinin iletkenliği arttırdığı ve γ-MnS'nin p-tipi iletiminin x-0.5'de n-tipine dönüştürülebildiği göstermiştir. Titreşimli numune manyetometre ölçümü, $(Bi_2S_3)_x$ $(\gamma\text{-MnS})_{1-x}$ kompozit ince filmlerin oda sıcaklığında ferromanyetik davranışa sahip olduğunu ortaya koymuştur (Amara vd., 2020).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kristal Yapı

Bir kristal, atomların birbiri ardına, 3 boyutlu bir biçimde ve periyodik olarak, yani eşit aralıklarla, aralarında belirli bir uzaklık bırakarak dizilişiyle oluşur. Bu genel ağ yapıya örgü, iki atom arasındaki ortalama uzaklığa da örgü sabiti denir ve genellikle *a* ile gösterilir. Bu yapı atomlar arasındaki kuvvetlerin bir dengeye gelmeleriyle kurulur. Doğa olarak, farklı elementler faklı ağ yapıları oluştururlar. Bir kristal ortaya çıkarken, ister doğal, ister yapay olsun, belirli miktarda enerji, ısı şeklinde açığa çıkar ve elektronlar önceden, tek tek serbest durumda iken sahip olduklarından daha aşağıdaki bir enerji düzeyinde bulunacaklarından ötürü bu oluşumu yeğlerler. Enerjideki bu değişim, kristale düzenli ve kararlı yapısını veren birleştirici kuvvetleri de açıklar. Üç boyutlu gerçek kristalleri daha iyi anlayabilmek için onu tek boyutlu ve iki boyutlu olarak ele almak gerekmektedir. Bir boyutlu kristalde bir atom denge konumundan sağa ve sola yer değiştirdiğinde, üzerinde oluşan kuvvetin yaptığı b yer değiştirmeyle doğru orantılı olduğunu göstermiş olmaktadır. Burada aynı durum iki boyutlu kristal içinde geçerlidir. Örgü sabitinin üç boyutta *a,b,c* şeklinde farklı değerler alması ile oluşur. Tıpkı iki boyutlu katmanı tek boyutlu diziden oluşturduğumuz gibi üç boyutlu gerçek kristali de iki boyutlu katmanları birbirine paralel olarak yerleştirerek elde edebiliriz (Akat,2012).



Şekil 3.1. İki boyutlu bir kristal örgü (Akat, 2012).

3.2. Kristal Örgü ve Örgü Öteleme Vektörleri

3.2.1. Basit Kristal örgü

Her bir atom bir geometrik noktayı temsil eder. Kristalin bu noktaları birleştirilerek geometrik desen oluşturulur. Bu desene Kristal örgü denir.

3.2.2.Basit Kristal Örgünün Örgü Öteleme Vektörleri

Kristal örgü atomlarının yerlerini belirlerken özdeş örgü noktalarından biri koordinat başlangıcı seçilir. Sonra bu noktadan üç ayrı düzlem çizen ve üç örgü noktasına giden a,b,c vektörleri belirlenir. Bu vektörlerle herhangi bir örgü noktasının yeri

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

yer vektörü gösterilir. Burada, u,v,w tamsayı değerleridir. Basit kristal yapıda her örgü noktasında bir atom yer işgal eder.

3.2.3. Basit Olmayan(Bazlı) Kristal Örgü

Bir kristal örgü yapısında eğer ki herhangi bir örgü noktasında birden fazla atom yerleşebiliyorsa buna bazlı kristal örgü denir. Diğer bir ifadeyle basit olmayan kristal örgüdür. Burada örgü noktasına yerleşen atom grubuna temel birim ya da baz denir. Bu temel birimler; yerleşme, yönelme ve ağırlık oranları olarak özdeştir. Bazlı yapılarda atom sayısı 1 olabileceği gibi 1000 de olabilir. Burada j temel birimi seçilerek ayrıca ikinci bir başlangıç noktası daha belirlenir. $\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$ vektörü tanımlanır. Bu ikinci başlangıç noktasından herhangi bir atoma ulaşmak için

$$\vec{R}+\vec{r}_j=(u+x_j)\vec{a}+(v+y_j)\vec{b}+(w+z_j)\vec{c} \tag{3.2}$$

ötelemesi yapılır (Dikici, 2013).

3.2.4. Örgü Öteleme Vektörlerinin Seçimi

$\overrightarrow{R}$= u$\vec{a}$+v$\vec{b}$+w$\vec{c}$ vektöründeki $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ örgü öteleme vektörleri farklı şekilde seçilebilir. Ancak yapılan seçim örgü simetrisini açık şekilde göstermelidir.

3.2.5. On Dört Bravais Örgü

1- Basit Örgü: Sadece birim hücrenin köşelerinde örgü noktası olan örgülerdir.

2- Cisim Merkezli Örgü: Birim hücrenin köşelerinin yanı sıra hücrenin merkezinde de örgü noktası bulunmaktadır.

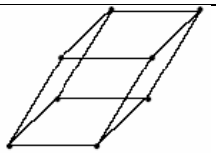
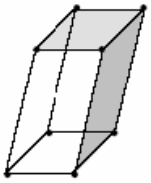
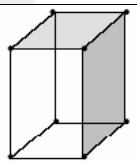
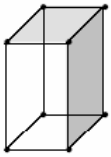
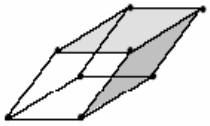
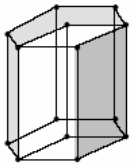
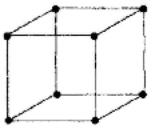
3- Yüzey Merkezli Örgü: Birim hücrenin köşelerine ek olarak hücrenin her yüzeyinin merkezinde de bir örgü noktası yer almaktadır.

4- Taban Merkezli Örgü: Birim hücrenin köşelerinde örgü noktası olan ve aynı zaman da hücrenin hem taban yüzeyini hem de tavan yüzeyinin merkezinde örgü noktası bulunan örgülerdir (Dikici,2013).

Çizelge3.1. Yedi kristal sistem ve on dört bravais örgü (Dikici,2013).

7 Kristal Sistem	14 Bravais Örgü	Örgü öteleme Vektörleri ve Açılar	Simetri Elemanları
Triklinik	Basit Örgü	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$	Simetri elemanı yok
Monoklinik	Basit Örgü Taban Merkezli Örgü	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^0 \neq \gamma$	Bir adet 2 - kat dönme ekseni
Ortorombik	Basit Örgü Taban Merkezli Örgü Cisim Merkezli Örgü Yüzey Merkezli Örgü	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	Üç adet karşılıklı dik 2- kat dönme ekseni
Tetragonal	Basit Örgü Cisim Merkezli Örgü	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	Bir adet 4- kat dönme ekseni
Kübik	Basit Örgü Cisim Merkezli Örgü Yüzey Merkezli örgü	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	Köşeler boyunca uzanan dört adet 3-kat dönme ekseni
Trigonal	Basit örgü	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	Bir adet 3-kat dönme ekseni
Hekzagonal	Basit Örgü	$a = b = c$ $\alpha = \beta = 90^0$ $\gamma = 120^0$	Bir adet 3- kat dönme ekseni

Çizelge3.2. Kristal sistemleri (Kabak,2004).

Kristal sistem	Zorunlu eksenler	Birim hücre parametreleri	Prizma Şekli
Trikilinik	1'li eksen P:11	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$	
Monoklinik	1 tane 2'li eksen P,C(veya A):2,m,2/m	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^0$ $\beta \neq 90^0$	
Ortorombik	3 tane 21' li eksen P,C(veyaA,B), IF:222,mm2,mmm	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	
Tetragonal	1 tane 4'lü eksen P,1:4,4,4/m.422.4m m,4/mmm	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	
Trigonal/ Rombohedral	1 tane 3'lü eksen P:R:3m	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$	
Hegzagonal	1 tane 6'lı eksen P:6,6,6m,622,6mm, 6m2,6/mmm	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^0$ $\gamma = 120^0$	
Kübik	4 tane 3'lü eksen P,I,F:23,m3,432,43 m,m3m	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	

3.3. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Bir kristal yapıda düzlemin konumun belirlemek için bazı kurallar gereklidir. Bu kurallar belirli indislerle tanımlanır. Bu indislere Miller indisleri denilmektedir. Bu her bir indis bir noktayı belirtmektedir. Eğer bu noktalar değişik kristal eksenleri üzerinde iseler, bu noktaların koordinatları örgü sabitleri olan $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ cinsinden vererek tanımlanabilir. Yapı analizi açısından düzlemin konumunu aşağıdaki kurallar belirler.

Eksenler üzerindeki kesme noktalarını örgü sabitleri olan $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ cinsinden tanımlanır. Eksenler ilkel hücrenin veya ilkel olmayan hücrenin eksenleri olabilirler. Belirlenen örgü sabiti sayılarının tersi alınır. Bunlar aynı orana sahip üç tamsayıya indirgenir. Bunlar genellikle en küçük tamsayıdır. Sonuç (*hkl*) biçiminde parantez içinde yazıldığında düzlem indisi olarak adlandırılır.

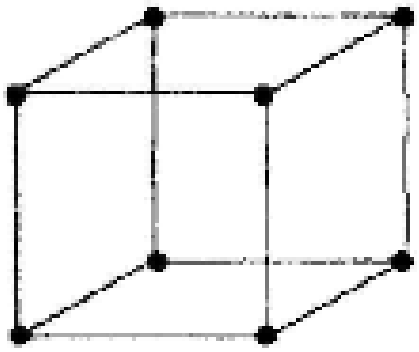
Kesim noktaları 4, 1, 2 olan düzlem için, tersler $\frac{1}{4}$, 1, $\frac{1}{2}$'dir. Aynı orana sahip üç en küçük tamsayı (142)'dir. Sonsuzdaki kesime karşılık gelen indis sıfırdır. (*hkl*) indisleri bir düzleme veya bir paralel düzlemler setine işaret eder. Eğer düzlem orijinin eksi tarafında ekseni keserse, buna karşılık gelen indis eksi işaretlidir ve indisin üstüne eksi işareti konularak ($h\bar{k}$l) gösterilir. Bir kübik kristalin küp yüzeyleri (100), (010), (001), ($\bar{1}$00), (0$\bar{1}$0), (00$\bar{1}$)'dır. Eşdeğer simetriye sahip olan düzlemler, indisler etrafına çengelli parantez konularak gösterilir. Küp yüzeyleri kümesi {100}'dir. (200) düzlemi (100) düzlemine paralel fakat a_1 eksenine $\frac{1}{2}$a'da kesen düzlemdir.

Kristaldeki bir yönün [*uvw*] indisleri, istenilen yöndeki bir vektörün kristal eksenlerine göre bileşenleri arasındaki oranlara sahip en küçük tamsayılar kümesidir. a_1 ekseni [100] yönüdür. $-a_2$ ekseni [0$\bar{1}$0] yönüdür kübik kristallerde [*hkl*] yönü, aynı indislere sahip (*hkl*) düzlemine diktir (Kittel,2014).

3.4. Cisim Merkezli Kübik Yapı

α-Fe ile Li, Na, K, Rb, Cs gibi alkali metaller cisim merkezli kübik yapıda kristallerdir. Bu kristal yapıda birim hücre başına 2 atom düşmektedir. Biri

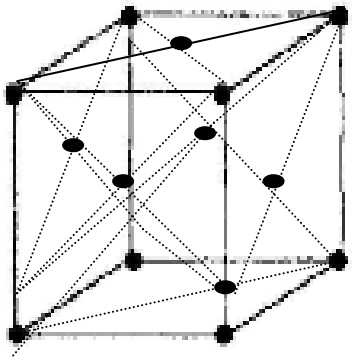
hücrenin merkezindeki atomdur. Diğeri ise köşelerin katkısından gelmektedir. Her köşe atomu 8 komşu hücre birimi tarafından kullanılır. Böylece hücrenin köşelerindeki 8 atomdan ise bir atomluk katkı sağlanmış olur (Dikici, 2013).



Şekil 3.2. Cisim merkezli kübik yapı (Dikici,2013).

3.5. Yüzey Merkezli Kübik Yapı (fcc)

Au, Ag, Al, Co(β), Fe(γ), Pb ve Pt metalleri yüzey merkezli kübik yapıda kristallerdir. Bu yapıda birim hücre başına 4 atom düşmektedir. Bu atomlardan biri birim hücrenin 8 köşesindeki atomların katkısından gelir. Geriye kalan 3 atom ise küpün 6 yüzünün merkezindeki 6 atomdan gelir (Dikici, 2013).

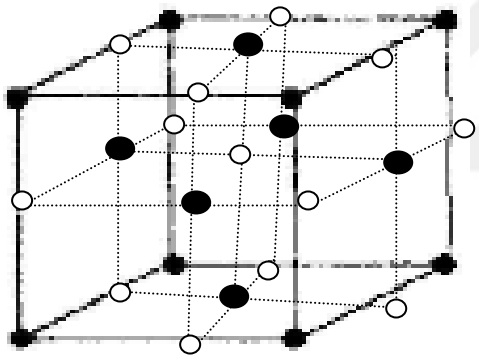


Şekil 3.3. Yüzey merkezli kübik yapı(Dikici,2013).

3.6.Basit Olmayan Kristal Yapı Örnekleri

3.6.1. Sodyum Klorür(NaCl) Yapı

Kaya tuzu olarak bilinen, NaCl yapışekil 3,4'te gösterilmiştir. Örgü yüzey merkezli kübik olup baz birim küpün hacim köşegenin yarısı kadar birbirinden ayrılmış olan bir (Na^+) iyonları ile (Cl^-) iyonları tarafından oluşturulmuştur. Her atomun öbür cinsten altı tane en yakın komşusu vardır. Her birim küpte farklı konumlanan dört birim NaCl bulunur. Her atomun öbür cinsten altı en yakın komşusu vardır. Sodyum klorür yapısını, basit kübik bir örgünün örgü noktalarına sırasıyla bir Na^+, bir Cl^- iyonu yerleştirmek suretiyle oluşturulmaktadır. Kristalde her iyon altı tane ters yüklü en yakın komşu ile kuşatılmıştır. Uzay örgüsü bir ymk olup baz, 000'da bir Cl^- iyonu ile $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$'de bir Na^+ iyonuna sahiptir (Kittel,2014).

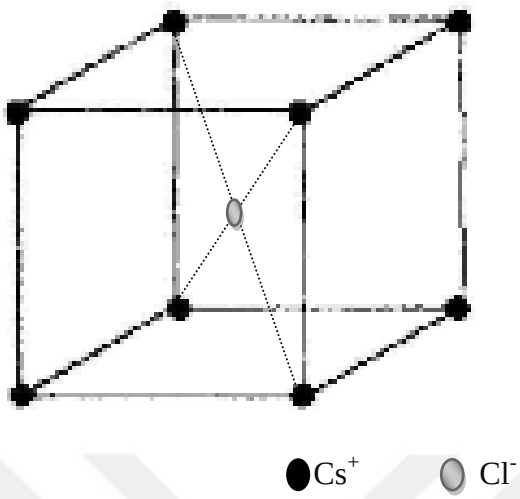


Na^+ Cl^-

Şekil 3.4. Sodyum klorür yapı (Kittel,2014).

3.6.2. Sezyum Klorür(CsCl) Yapı

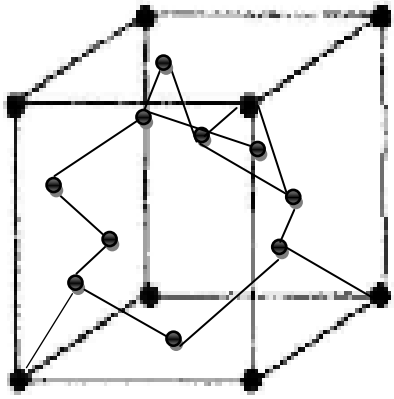
Sezyum klorür yapısı şekil 3.5' te gösterilmiştir. Atomlar basit kübik uzay örgüsünün 000 köşelerinde ve $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ üzere hacim-merkezli konumlarında olmak üzere her ilkel hücrede bir molekül bulunur. Sezyum klorür yapıda her atom, öbür tipteki atomlar küpünün merkezi olarak bulunduğundan en yakın sekiz komşu sayısı ve koordinat sayısına sahiptir (Kittel,2014).



Şekil 3.5. Sezyum klorür yapı (Kittel,2014).

3.6.3. Elmas Yapı

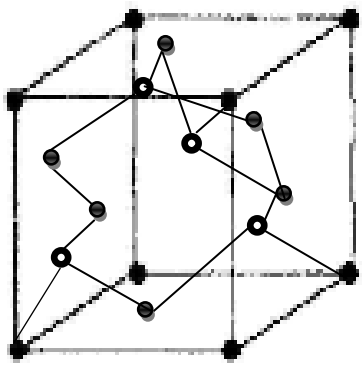
Elmas yapı, yarıiletken ikili bileşiklerin yapısı ile ilişkilidir. Silisyum ve germanyum elmas yapıdadır. Elmas yapısının uzay örgüsü yüzey merkezli kübiktir. Elmas yapının ilkel bazı ymk yapının her noktası ile ilişkilendirilen 000 ve $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ koordinatlarında bulunan iki özdeş atoma sahiptir. ymk örgünün konvansiyonel birim küpü 4 örgü noktasına sahip olduğuna göre elmas yapının konvansiyonel birim küpü 2 x 4 = 8 atom içerir. Elmas için bazında bir atom bulunan bir ilkel hücre seçmek mümkün değildir. Elmas yapının dört yüzlü bağ yapısı özelliği vardır. Her atom 4 en yakın ve 12 ikinci en yakın komşuya sahiptir. Elmas yapı nispeten içi boş bir yapıdır. Elmas yapı elementlerin periyodik tablonun IV' üncü sütunundaki elementlerde görülen yönsel kovalent bağlanmaya bir örnektir. Karbon, silisyum, germanyum ve kalay elmas yapıda kristalleşirler (Kittel,2014).



Şekil 3.6. Elmas yapı (Kittel, 2014).

3.6.4. Çinko Sülfür (ZnS) Yapı

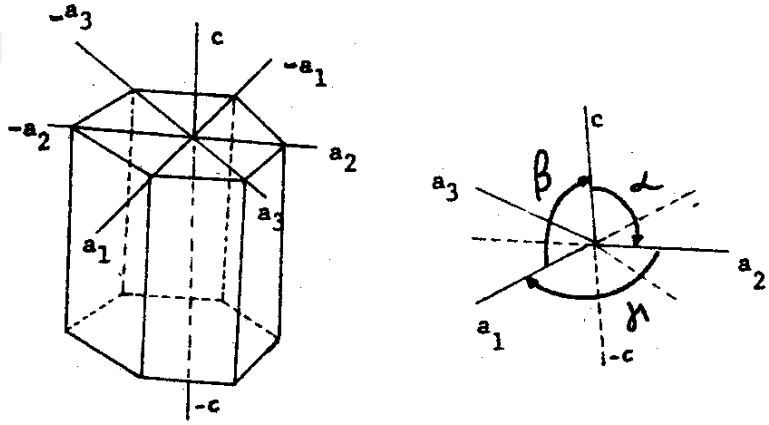
Elmas yapıya, hacim köşegeni boyunca bu köşegenin dörtte biri kadar bir birinden ayrılmış iki ymk yapı olarak bakabiliriz. Kübik çinko sülfür (çinko blend) yapıda Zn atomları bir ymk örgüye, S atomları ise başka bir ymk örgüye yerleştirilmiştir. Konvansiyonel hücre bir küptür. Zn atomlarını koordinatları 000; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2};\frac{1}{2}0\frac{1}{2};\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$S atomlarının koordinatları $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4};\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4};\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4};\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$,tür. Konvansiyonel hücre başına dört ZnS molekülü bulunur. Her atomun etrafında düzgün bir dörtyüzlünün eşit uzaklıkta bulunan köşelerine yerleştirilmiş öteki cinsten dört atom bulunur (Kittel, 2014).



Şekil3.7. Çinko sülfürün kristal yapısı (Kittel, 2014).

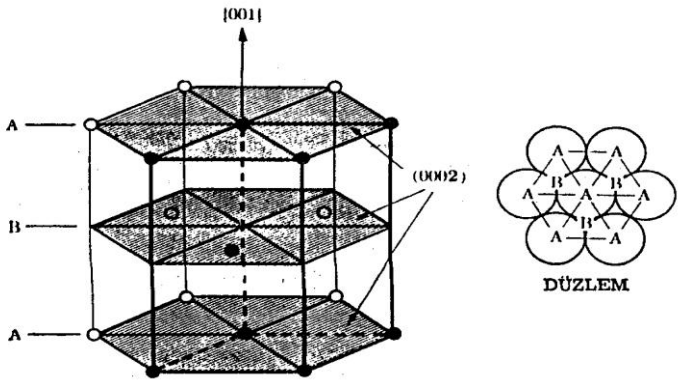
3.7. Hegzagonal Yapı

Bu yapıda 4 kristal ekseni vardır. Üç tanesi birbirine eşit (a_1, a_2, a_3) ve yatay aralarındaki açı 60^0'dir. Dördüncü eksen diğerlerine dik ve farklı büyüklüktedir. 7 simetri düzlemi vardır. Bu sistemdeki mineraller prizma veya piramit şeklinde olurlar. 3, 6, 12 yüzlü veya bileşik şekiller halinde bulunurlar. Kuvars Turmalin, Apatit, Beril bu sistemde kristalleşir.



Şekil 3.8. Hegzagonal sistem(Uyanık,2011).

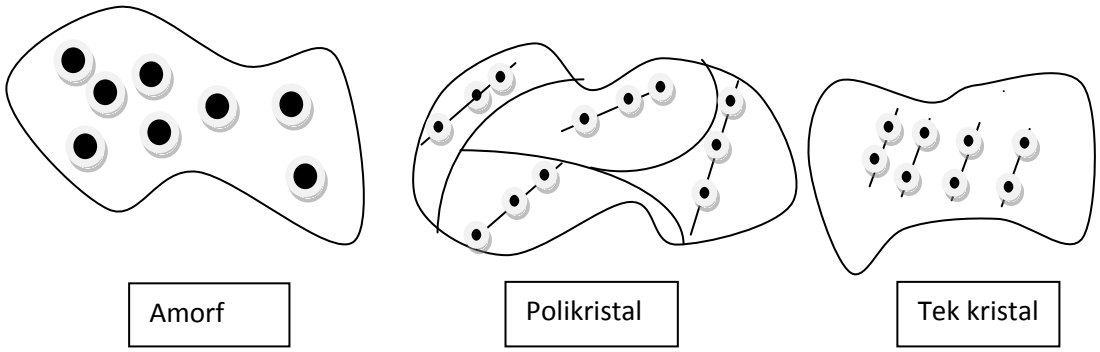
Bir HCP metalde ikinci tabaka üzerindeki atomlar birinci tabakadaki boşlukların üzerindedir ve üçüncü tabakadakiler birinci tabakadaki atomların üzerindedirler ve tabakaların üstüste konması ABABAB şeklinde özetlenebilir. Bir FCC metalde ilk iki tabaka aynı şekilde konmuştur, fakat üçüncü tabakanın atomları ikinci tabakanın boşlukları üzerindedir ve dördüncü tabakaya gelmeden bir mevkisi tekrarlanmaz. HCP paket edilme ABABAB şeklinde sıraya göre olur. Bu paketleme şemaları Şekil 3.9 deki düzlem şekilde gösterilmiştir (Uyanık,2011).



Şekil 3.9. Hegzagonal sıkı paketlenmiş yapı (Uyanık, 2011).

3.8. Kristal, Polikristal ve Amorf Yapılar

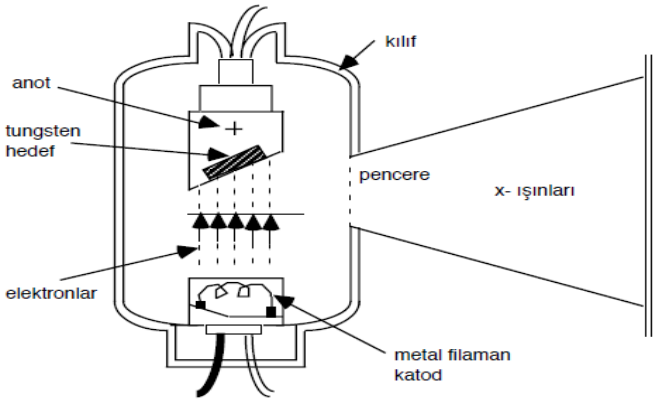
Katılar en genel olarak, amorf, polikristal ve tek-kristal olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilir. Her bir tip malzeme, boyutlarına göre karakterize edilir. Bir düzenli bölge, atom ve moleküllerin geometrik olarak düzenli dizilmeleri ya da periyodik olarak dizilmeleri ile oluşan uzaysal bir hacimdir. Amorf malzemelerde düzen sadece birkaç atom veya molekül mertebesinde iken, polikristallerde atom ve moleküllerin boyutlarındaki düzenlilik daha yüksek mertebelerdedir. Bu düzenli bölgelerin veya tek kristal bölgelerin yönelimi ve büyüklüğü bir diğerine göre farklıdır. Tek kristal bölgeleri taneler olarak adlandırılır ve biri diğerinden tane sınırları ile ayrılmaktadır. İdeal olarak, tek kristal maddeler, maddenin bütün hacmi boyunca düzenli geometrik periyodikliğe uyan yüksek derecede bir düzene sahiptirler. Tek kristal malzemelerin tek kristal olmayan malzemelere göre avantajı tane sınırlarının elektriksel karakteristikleri değiştirmesinden dolayı elektriksel özelliklerinin daha iyi olmasıdır (Neamen, 2007).



Şekil 3.10. Amorf, polikristal ve tek kristal iki boyutlu gösterimi (Neamen, 2007)

3.9. X- Işını Kırınımı

Önemli bir keşif 1895 yılında Alman Fizikçisi W.K.Röntgen tarafından yapılmıştı. İçerisinde, içerisindeki hava boşaltılmış olan bir cam tüpten yüksek elektrik akımı geçiren Röntgen, tesadüfen çok önemli bir olaya tanık olmuştu. Tüp yakınında bulunan bir floresan ekran yeşilimsi bir renkle parıldamaya başlamıştı. Floresan madde ışımaya maruz kalınca parıldamıştır. Röntgen, cam tüpün bilinmeyen bir türde ışıma yaptığını görmüş ve ışımaya X-ışınları adını vermiştir. "X" bilinmeyen anlamına gelmekteydi. Yapılan deneyler, elektronların cam gibi bir katı maddeye çarptıklarında, elektron demetinin X-ışınları ürettiğini göstermiştir. X-ışınları, bir X-ışın tüpü içinde üretilebilir. X-ışın tüpü yüksek voltajlı bir katod-ışını tüpüdür. İçerisinde bir metal hedef ve bir metal filaman vardır (Şekil 3.11). Elektronlar metal hedefe çarptıkları zaman, X-ışınları metal tarafından salınırlar.



Şekil 3.11. X- ışını elde edilmesi düzeneği (Uyanık,2011).

X ışınları, ivmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla veya bu çarpışmalarla atomların iç yörüngelerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşan kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlardır. X ışınlarının dalga boyu 0.1 Å $<\lambda <$ 100 Å aralığındadır ve γ -ışınları ile mor ötesi (ultraviyole) bölge arasında kalırlar. X-ışınları, az girici yani yumuşak (dalga boyu büyük) ve çok girici yani sert (dalga boyu küçük) olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Ancak klasik x-ışınları spektroskopisi yaklaşık 0,1 Å ile 25 Å arasındaki bölgeyi kapsar. Hedef metale çarpan elektronlar ilk çarpışmada durdurulamaz, metal hedef içinde ardışık birçok çarpışma yapabilirler. Bu çarpışma sonucunda beyaz ışınım (white radiation) denilen sürekli spektrum ortaya çıkar. X-ışınları, analitik amaçları için dört yöntemle elde edilir:

1) Bir metal hedefin yüksek enerjili elektron demetiyle bombardımanı

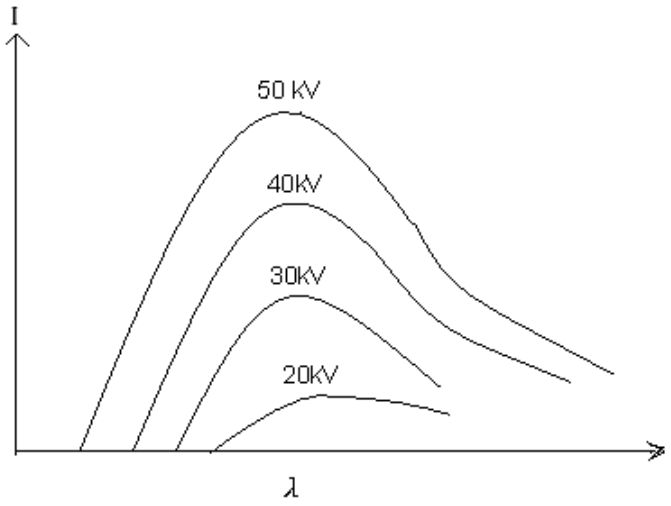
2) İkincil bir X ışınları demeti floresansı elde etmek için bir maddenin birincil X-ışınlarına maruz bırakılması

3) Bozunması sonucu X- ışınları emisyonu oluşturan bir radyoaktif kaynağın kullanılması

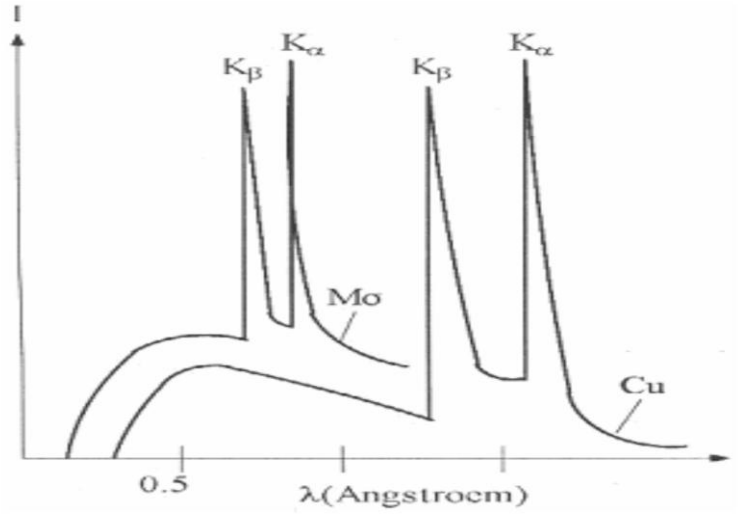
4) Bir sinkrotron bir radyoaktif kaynaktan Amerika Birleşik Devletlerinde sadece 3 laboratuarda sinkrotron ışınından X-ışınları oluşturabilmektedir.

X-ışını kaynakları ultraviyole ve görünür bölge emisyon kaynakları gibi, genellikle hem sürekli hem çizgi spektrum oluştururlar: Sürekli ışımaya aynı zamanda beyaz ışıma veya Bremsstrahlung adı verilir. Beyaz ışıma tanecikler tarafından yavaşlatılma sonucu ortaya çıkan ışıma olup bu tür ışıma genellikle sürekli karakterdedir.

Bir X-ışınları tüpünde ısıtılan bir katotta oluşturulan elektronlar 100 kV'luk bir potansiyelle metal bir anoda (hedef) doğru hazırlanır; çarpışma sonucu elektron demeti enerjisinin bir kısmı, X-ışınlarına çevrilir. Bazı şartlarda Şekil 3.12' deki gibi sadece sürekli spektrum elde edilirken, bazı durumlarda sürekli spektrum bir çizgi spektrumu ile çakışır (Şekil 3.13). Her iki şekilde görülen sürekli X-ışınları spektrumu tam olarak belirlenmiş hızlandırma potansiyeline (V) bağlı fakat hedef malzemeden bağımsız bir kısa dalga boyu (λ_0) karakterize edilir. Bu durumda molibden hedefle 35 kV'da oluşturulan spektrumun λ_0 değeri (Şekil 3.12) aynı potansiyelde tungsten hedefle oluşturulan spektrumun λ_0 değeri ile aynıdır (şekil 3.13).



Şekil 3.12.Hızlandırma gerilimine bağlı olarak elde edilen sürekli x-ışını spektrumu (Kabak, 2004).



Şekil 3.13. Molibden bir hedefle oluşturulan X-ışını çizgi spektrumu (Kabak, 2004).

Bir elektron demeti kaynağıyla oluşturulan sürekli ışın demetteki elektronlarla hedef maddesinin atomları arasındaki çarpışmadan meydana gelir. Her çarpışmada elektron yavaşlatır ve X-ışınları enerjisinde bir foton oluşturur. Fotonun enerjisi elektron çarpışmasında önce ve sonraki kinetik enerjileri farkına eşittir. Genellikle bir demetteki elektronlar bir seri çarpışma sonucu yavaşlatılır; meydana gelen kinetik enerji kaybı çarpışmadan çarpışmaya farklıdır. Böylece yayınlanan X-ışınları fotonların enerjileri hayli geniş bir bölgede sürekli değişir. Oluşturulan en fazla foton enerjisi elektronun tek bir çarpışmayla aniden sıfır kinetik enerjiye yavaşlatılmasına (durdurulmasına) karşı gelir. Böyle bir olay için;

$$h\upsilon_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = Ve \tag{3.3}$$

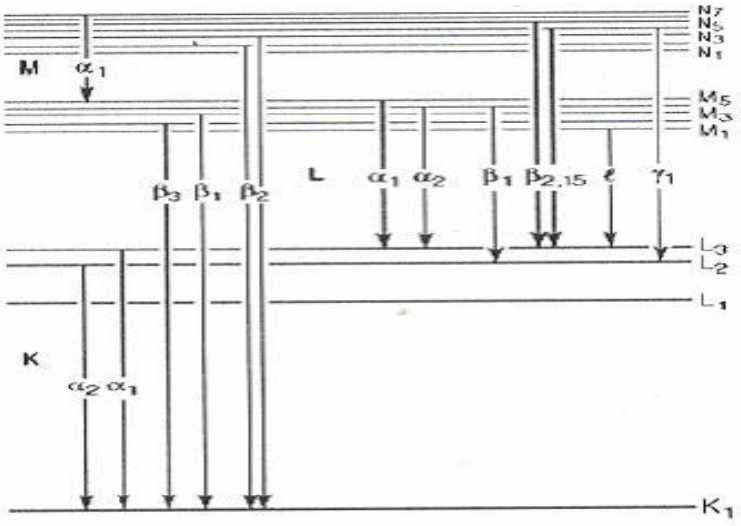
yazılabilir. Burada Ve hızlandırma potansiyeli ile elektronun üzerindeki yükün çarpımı olup demetteki bütün elektronların kinetik enerjisi; h Planck sabiti, c ışık hızıdır. υ_0 değeri V potansiyelinde üretilebilecek maksimum ışın frekansı, λ_0 ışının düşük dalga boyu sınırıdır. Sayısal değerler yerine konulduğu zaman eşitlik tekrar düzenlenirse;

$$\lambda_0 = 12{,}398/\mathrm{V} \quad (3.4)$$

elde edilir. Burada λ_0 ve V sırasıyla angstorm ve volt cinsinden verilir.

X-ışınları çizgi spektrumu atomdaki iç orbital elektronlarının elektronik geçişleri sonucu meydana gelir. Katottan gelen yüksek enerjili elektronlar hedef atomun çekirdeğe en yakın orbitallerindeki elektronları kopardığı zaman kısa dalga boylu K serisi oluşur. Çarpışma sonucu oluşturulan uyarılmış iyon da daha dış orbitaldeki elektronlar boş orbitale geçerken X-ışını kuantı yayınlanır. Şekil 3.14'de görüldüğü gibi, K serisindeki çizgiler daha yüksek enerji seviyeleri ve K kabuğu arasındaki elektronik geçişler sonucu meydana gelir. Katottan gelen elektronların ikincil kabuktan (L kabuğu) elektron fırlatması ile, K veya K ışınının yayınlanmasına neden olan bir L elektronunun K seviyesine geçmesi ile ikincil kuantum seviyesinden bir elektron kaybedildiği zaman L serisi çizgileri ortaya çıkar. Şekil 3.14'deki enerji skalasının logaritmik olduğuna dikkati çekmekte yarar vardır. Buna göre, K ve L seviyeleri arasındaki enerji farkı M ve L seviyeleri arasındaki enerji farkından çok daha büyüktür. Bu nedenle K çizgileri daha kısa dalga boylarında görünür. α_1 ve α_2; β_1 ve β_2 olarak adlandırılan geçişler arasındaki enerji farkları o kadar küçüktür ki, en yüksek ayırma gücüne sahip spektrofotometreler dışında sadece tek çizgiler olarak gözlenir.

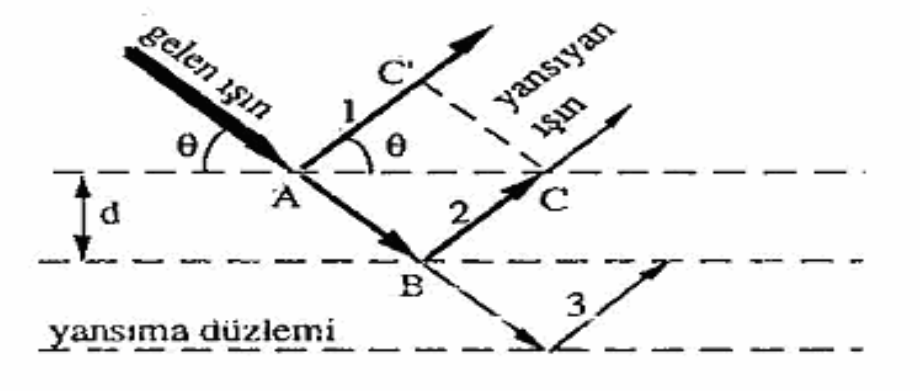
Şekil 3.14'deki enerji diyagramı, verilen geçişlere imkân verecek yeterli sayıda elektrona sahip herhangi bir elemente uygulanabilir. Atom numarası arttıkça çekirdek yükü arttığı için, seviyeler arasındaki enerji farkı artar; bu nedenle daha ağır elementlerde K serisi ışınları daha kısa dalga boylarında görülür. Çekirdek yükünün etkisi bu elementlerin spektrumlarını oluşturmak için gerekli minimum potansiyel artışında görülür. En hafifler dışındaki bütün elementlerin karakteristik X-ışınları çizgilerinin dalga boyları elementin fiziksel ve kimyasal halinden bağımsızdır, çünkü bu çizgilerden sorumlu geçişler bağ elektronları değildir. Buna göre molibdenin Kα çizgilerinin yeri (dalga boyu) hedefin saf metal, metalin sülfürü veya oksidi olarak bulunmasından bağımsız olarak aynıdır (Baz, 2008).



Şekil 3.14. X-ışınlarından oluşan en yaygın geçişleri gösteren enerji seviyesi (Baz, 2008).

3.9.1. Bragg Kırınımı Yasası ve Şartı

X–ışınları kristal içerisindekiatomik yapıyı araştırmak üzere ilk kez 1912'de Alman fizikçi Max Van Laue tarafından belirtilmiştir. Daha sonra bu yasaların fiziksel tam açıklamaları W.L. Bragg tarafından x-ışınlarının örgü düzlemlerinden yansıyan ışığın bir kombinasyonu olduğu ileri sürülmüştür. Bragg'ın deneyleri izah etmek için yaptığı ana kabul, x-ışınlarının yansıdığı düzlem düzgündür. Bunun manası, geleneksel optikte olduğu gibi gelen ışıkla düzlem arasındaki açı ile yansıyan ışık ile düzlem arasındaki açıya eşittir. Şekil 3.15 'te iki paralel düzlemden ışığın yansıması incelenmiştir. Şekil 3.15'ten de görüldüğü gibi B düzleminden yansıyan ışığın A düzleminden yansıyandan daha fazla yol kat etmesi gerekmektedir. B düzleminden yansıyan ışığın kat etmiş olduğu ilave toplam yol U'dan V'ye ve V'den W'ye olan kısımdır. Temel trigonometrik bağıntıları kullanarak $2dsin\theta$' ya eşit olduğu görülür.



Şekil 3.15. Bir kristalin atomik düzlemlerinden x- ışınlarının yansıması (Dikici, 2013).

Burada θ, gelen ışık ile yansıtıcı düzlem arasındaki açı ve d paralel düzlemler arasındaki mesafedir. Bu yol farkının manası, komşu düzlemden yansıyan ışı bir faz farkına sahiptir ve diğer düzlemden yansıyan ışıkla birbirlerini yok ederler. Fakat yol farkı bir dalga boyuna veya onun tam katlarına eşitse, yansıyan ışıklar aynı fazda olur ve birbirlerini kuvvetlendirirler. Bu durum Bragg kırınım şartı olarak bilinir ve

$$n\lambda = 2dsin\theta \qquad (3.5)$$

ifade edilir. Burada n tam sayı ve λ dalga boyudur (Turton, 2005).

3.10. X-Işınları için Deneysel Kırınım Yöntemleri

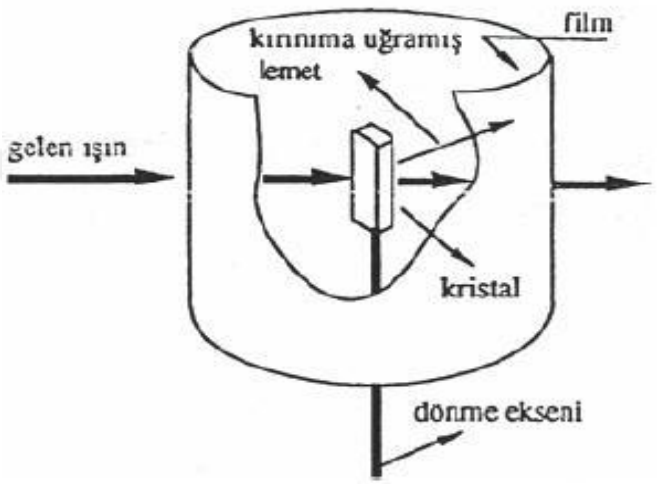
Kırınım meydana gelebilmesi için λ ve θ niceliklerin birbirleri ile uyumlu olma şartı aranmaktadır. Bu yüzden esas alınan λ ve θ değişkenlerinin durumuna bağlı olarak kırınım yöntemleri faklılaşır. Bunlar;

1.Laue Yöntemi
2.Döner Kristal Yöntemi
3.Toz Kristal Yöntemi
Bu çalışmada kullanılan yöntem Döner kristal yöntemidir.

3.10.1. Döner Kristal Yöntemi

Bu yöntemle kristalin örgü sabiti(hkl) düzleminden yansımada;

1) Kullanılan radyasyonun dalgaboyunun,
2) Bragg açısının,
3) Düzlemler arası uzaklığın (d_{hkl}) bilinmesi ile belirlenebilir.

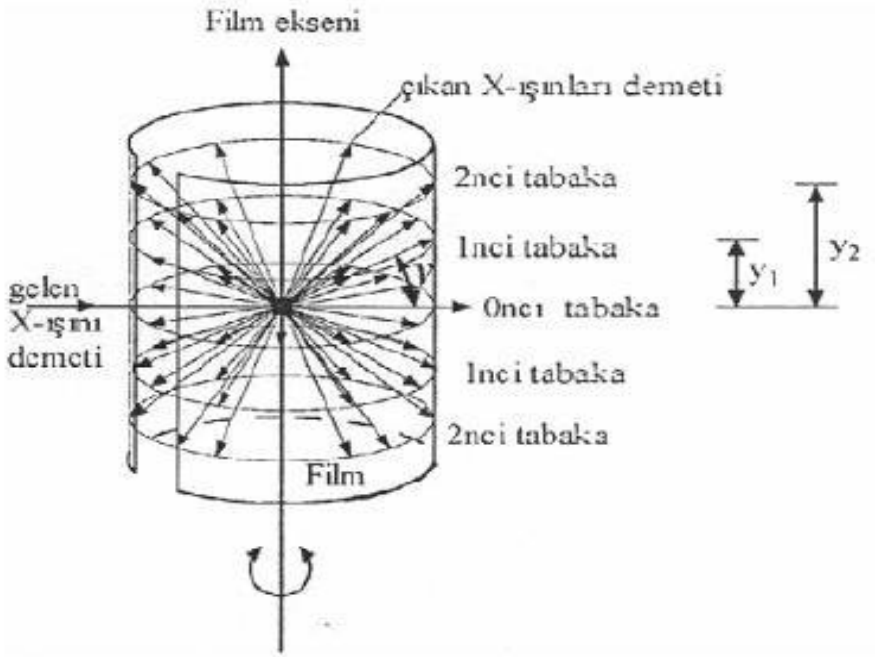


Şekil 3.16. Döner kristal yöntemi için deneysel düzenek (Dikici, 2013).

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

Kristal, tutturulduğu eksen etrafında döndürüldükçe, değişik düzlemler Bragg yasasını sağlandığı konumdan geçerler. Bu anda, ışının üzerine düştüğü paralel düzlem takımı için gelme açısı θ ve düzlemlerarası d uzaklığı Bragg yasasını sağlar ve kırınım meydana gelir. Düşey dönme eksenine paralel bütün düzlemlerden yansıyan ışınlar yatay düzlem içinde meydana gelen sıfır tabaka çizgisini oluşturacak şekilde kırınım verir. Diğer düzlem takımları ise, sıfır tabaka çizgisinin üstünde ve altındaki değişik tabakalarda yansıma çizgileri verirler.

Değişik kristal yönelimleri için, açılar ve şiddetler kırınım deseninden çıkarılarak birim hücredeki atomların yerleri ile birim hücrenin şekli ve büyüklüğü tayin edilir (Dikici, 2013).



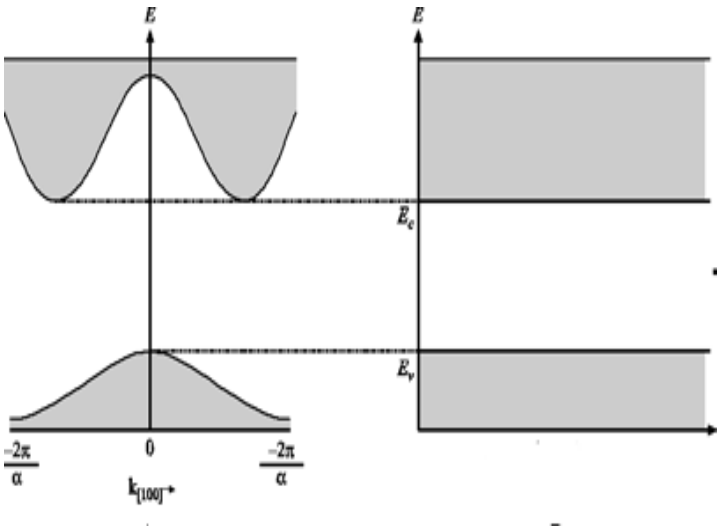
Şekil 3.17. Döner kristal yöntemiyle film üzerinde oluşan çizgiler (Kabak, 2004).

3.11. Enerji Bantları

3.11.1. Katıdaki Enerji Bantları

Üç boyutlu bir kristalin içindeki elektronun davranışı; Schrödinger denkleminin çözümleri elektronun kristal içindeki hareketi sonucu nasıl davrandığını açıklar. Böylece enerji bantlarının potansiyel ile ilişkisi hakkında bilgi sunmaktadır. Bir kristaldeki periyodik potansiyel alanın varlığı, izinli ve yasaklı enerji bölgelerine neden olur. Atomların kristografik yönelimlerinden kaynaklanan enerji dağılımı Şekil 3.18 da gösterildi. Bir elektronun periyodik olarak değişen potansiyel enerjisi, periyodik alan tarafından belirlenir. Elektronun periyodik olarak değişen enerjisi, bağlanma enerjisiyle ters ilişkili olduğu için potansiyel enerji atomik çekirdekte bir minimum ve çekirdek arasında bir yarı maksimum değer sergiler. 1s, 2s, 2p vs elektronların sahip olabildiği toplam enerji Şekil 3.18 da taranan bölge olarak gösterildi. Bu diyagramın ilginç özelliği, iç

elektronların çekirdeğin çevresinde bulunan izinli enerjilere sahip olduğunu göstermesidir. Bu fiziksel olarak uygundur, çünkü iç elektronlar çekirdeğe sıkıca bağlıdır. Kuantum mekaniğine göre onların dalga fonksiyonları çekirdeğin yanında yoğunlaşmıştır. Bu yüzden bir iç elektronun uzakta bulunma olasılığı şekilde gösterilen bölgenin dışında belirgin şekilde azalır. 3s elektronlarının Şekil 3.18 da herhangi bir özel atomda yerelleşmiş olduğu gözükmemektedir. Şekilde gösterilen enerji bant modeli, bir kristalin farklı kısımlarında bulunan elektronların enerjilerini tartışmakta özellikle yararlıdır. Çünkü iç elektronlar yarıiletkenlerin özelliklerini belirlemekte önemli rol oynamazlar, onlar böyle modellerde görmezden gelinirler. Metal olmayanlarda iç elektronların bantlarının üstünde uzanan geniş bantlar bulunmaktadır. Söz edilen bu bantlar valans ve iletkenlik bandı olarak iki gruba ayrılabilir. Mevcut durumların valans elektronları tarafından doldurulmasıyla valans bandı ve yine mevcut durumların elektriksel iletkenliğe katılan elektronlar tarafından doldurulmasıyla iletkenlik bandı oluşur. Bu bantlar yasaklı enerji bandı tarafından ayrılır. Metal olmayan tüm malzemelerde yasaklı enerji aralığı görülür. Dahası mutlak sıfır sıcaklığında metal olmayan bir malzemenin valans bandındaki mevcut durumlar tamamen doluyken, iletken bandındakiler tamamen boştur. Yüksek sıcaklıklarda, dolu valans bandının en üst kısmıyla iletken bandının en alt kısmı arasında geçişler mümkündür (Güneri,2009).



Şekil 3.18. İletkenlik bandının tabanı ve valans bandının üstünde izinli enerjilerin değişimi (Azaroff, 1960).

Katılardaki enerji bantlarını açıklarken üç temel kavramın tanımlanması şarttır. Bunlar katının bant yapısını teşkil eder.

3.11.1.1. Valans bandı

En dıştaki yörünge elektronlarının enerji seviyelerinin aralığını gruplandırarak oluşturulan enerji bandı valans bandı olarak adlandırılır. Valans bandı, şekilde gösterildiği gibi iletken bandın altında bulunur. Valans bandındaki elektronlar, iletim bandındaki elektronlardan daha düşük enerjiye sahiptir. Valans bandında bulunan elektronlar gevşek bir şekilde atom çekirdeğine bağlanır (Çevlik,2019).

3.11.1.2. İletim bandı

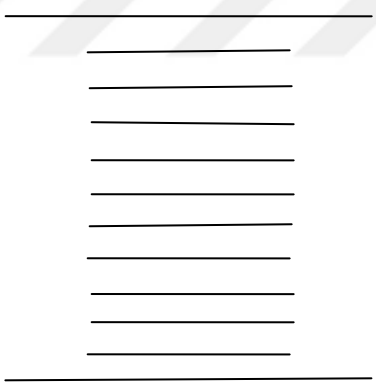
Serbest elektronların enerji seviyeleri aralığı gruplanarak oluşturulmuş olan enerji bandına iletken bant denir. Genel olarak, iletken bant boştur, ancak harici enerji uygulandığında değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına atlar ves erbest elektron haline gelir. İletim bandındaki elektronlar değerlik bandındaki elektronlardan daha yüksek enerjiye sahiptir. İletim bandı elektronları atom çekirdeğine bağlı değildir (Çevlik,2019).

3.11.1.3. Yasak enerji aralığı

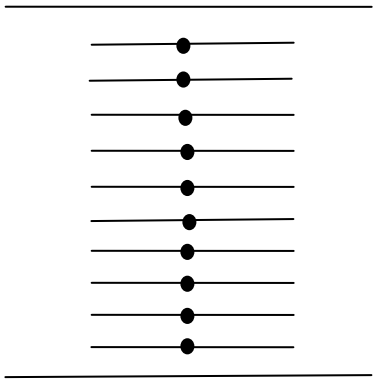
Katılarda, elektronlar yasak enerji aralığında kalamazlar çünkü bu bölgede izin verilen enerji durumu yoktur. Yasak enerji aralığı, bir katının elektrik iletkenliğini belirlemek için ana faktördür. Malzemelerin yalıtkanlar, iletkenler ve yarıiletkenler olarak sınıflandırılması temelde yasak enerji aralığına bağlıdır. Yasak enerji aralığının birimi elektron volt (eV) cinsinden ölçülür. Bir elektronu valans bandından iletkenlik bandına itmek için uygulanan ısı ya da ışık şeklindeki dış enerjinin yasak enerji aralığına eşit olması gerekir (Çevlik,2019).

3.12. Yalıtkanlar

Her bir kristal kendi enerji-bant yapısına sahiptir. Kristallerdeki kompleks bant yarılmaları çeşitli katıların bant yapılarında ve elektrik karaktersitiklerinde geniş bir değişime sebep olmaktadır Atomların iletkenlik durumu esasen yörüngesinin dolu olup olmamasına bağlıdır. Burada yörüngesinin tamamen dolu olduğu enerji bantlarında bir akım olmayacaktır. Bir malzemenin enerji bantları tamamen dolu veya tamamen boş ise bu yalıtkan bir malzemedir. Bu durumu daha iyi izah etmek için enerji- bant şartları örneklendirilmiştir. Şekil 3.19'da elektronların iki durumdaki dağılımını vermektedir. Şekil 3.19 tamamen boş olan izinli enerji bandını göstermektedir. Burada bir elektrik alanı uygulanırsa, hiçbir parçacık hareket etmekyecektir. Dolayısıyla akım oluşmayacaktır. Şekil 3.20 ise elektronlarla tamamen dolu izinli enerji bandını göstermektedir. Aynı şekilde burada da elektrik alanı uygulanırsa, hiçbir parçacık harket etmeyecektir ve bir akım oluşmayacaktır. Yani bir malzemenin enerji bantları tamamen dolu yada tamamen boş ise bu yalıtkan bir malzemedir.



Şekil 3.19. İzinli enerji bandı boş olanlar(Neamen,2007).

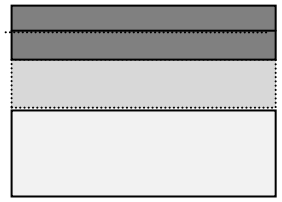


Şekil 3.20. İzinli enerji bandı dolu olanlar(Neamen,2007).

Bir yalıtkanın öz direnci çok büyük veya iletkenliği çok küçüktür. Sürüklenme akımına katkıda bulunabilecek hiçbir parçacığı yoktur. Yalıtkanlar için yasak enerji bant aralığı 3,5-6 eV arasındadır ya da daha büyüktür. Oda sıcaklığında iletkenlik bandı tamamen boş ve valans bandı tamamen doludur. Yalıtkanlarda termal olarak çok az elektron ve hol(boşluk) vardır (Neamen,2007).

3.13. Metaller

Metaller için enerji bant diyagramı şekil 3.21'de verilmektedir. Burada metal olma şartı iki durumla izah edilmektedir. Metaller karakteristik olarak çok küçük özdirence sahiptirler. Bir metal için enerji-bant diyagramı iki şekilde olmaktadır. Birincisi elektronlarla kısmen dolu bant durumunu göstermektedir. Bu durumda malzeme yüksek bir elektriksel iletkenlik sergileyebilmektedir. İkincisi ise metal için başka durumu göstermektedir. Bu atomlararası denge mesafesinde iletkenlik ve valans bandının üst süte binme durumudur. Şekil 3.21'de görülen durum, bu enerji seviyelerinden daha çok elektronların olduğu ve elektronların hareket ederek bu malzemenin yüksek bir elektriksel iletkenlik sergileyebilmesine sebep olan durumu göstermektedir (Neamen, 2007).



Şekl 3.21. Bir metalin enerji bandı(kısmen dolu bir bant) (Neamen,2007).



Şekil 3.22. Bir metalin üst üste binmiş izinli enerji bantları (Neamen,20007).

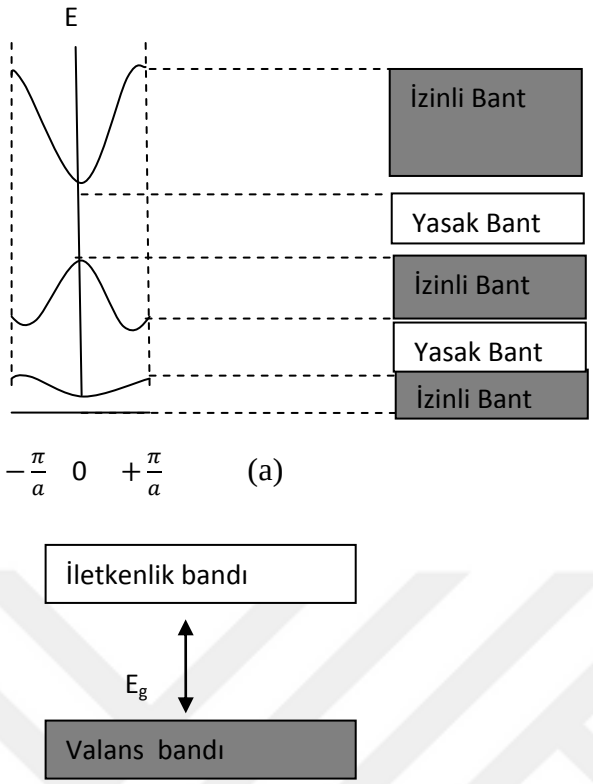
3.14. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler, metaller ile yalıtkanlar arasında kalan kristallerdir. Özdirençleri metallere göre daha büyük ancak yalıtkanlara göre ise daha küçük olan kristaller olan yarıiletkenler teknik açıdan çok önemli yer tutmaktadır.Yarıiletkenlerin özdirençleri oda sıcaklığında 10^{-2} ile 10^{-9} Ω-cm aralığındadır. Bu aralık 10^{-6} Ω-cm olan metaller ve 10^{-14} ile 10^{-16} Ω-cm olan yalıtkanlar arasındaki bir bölgedir. Ayrıca yarıiletkenlerin saf ve kusursuz hali mutlak sıfır sıcaklığında yalıtkan kabul edilmektedirler. Tanıtıcı yarıiletken olma özelliği; termal uyarma sonucunda safsızlık atomları ve kristal örgü kusurları bulunması halinde veya kimyasal düzende meydana gelen değişiklikler sonucu ortaya çıkmaktadır. Bir yarıiletkenin elektriksel iletkenliği sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık yükseltildiğinde, bir yarıiletkenin özdirencinin küçülmesi, onun en belirgin özelliğidir. Yarıiletkenlerdeki yabancı madde oranı arttıkça, özdirenç küçülür. Metallerde, tam aksine, saflık arttıkça özdirenç küçülür (Dikici, 2013).

3.14.1. Yarıiletkenlerin Bant Yapısı

Katılar için oluşturulan bant teorisi, yarıiletkenler için elektriksel özellikleri gayet iyi şekilde açıklamaktadır. Bant teorisine göre, elektronlarla dolu en yüksek enerjili banda valans bandı denilmektedir. Bu bandın T=0 ^{0}K sıcaklığındayken tamamen dolu bant olması ve bu bant üstünde yasak enerji bant

aralığının dar olması gibi özelliklere sahip olan malzemeye yarıiletken denilmektedir. Yarıiletkenlerde tamamen dolu olan banda valans yada değerlik bandı, onun hemen üstünde bulunan banda ise iletkenlik bandı denilmektedir. Bu iki bant arasına ise yasak enerji bant aralığı denilmektedir. Metallerde değerlik(valans) bandı ile iletim bandı aynı olduğu halde yarıiletkenlerde bu iki bant yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılmaktadır. Valans bandındaki bir elektronu iletkenlik bandına çıkartmak içi yeteri kadar enerji verilmelidir. Yoksa elektriksel iletkenlik sağlanmayacaktır. Denilebilir ki gerekli olan uyarılma enerjisi, yasak enerji aralığının bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Yarıiletkenlerde E_g yasak enerji aralığı 2 eV'tan daha küçük bir değer almaktadır. Bu sebeple olacak ki malzeme oda sıcaklığında iken uyarılan elektronların sayısı yeteri kadar olmakta ve malzeme yarıiletken davranmaktadır. Yasak enerji aralığını aşacak şekilde uyarılan elektronlar, değerlik(valans) bandının tepesi civarında boşluklar bırakarak iletim(iletkenlik) bandının tabanına geçerler ve burada Bloch elektronun olarak davranmaktadırlar. Boşluk ve elektron; dışarıdan uygulanacak bir elektrik alandan etkileneceği için, bunlar elektriksel iletkenliğe birlikte katkıda bulunurlar. Sıcaklığın yükselmesi ile önemli özelliklerinden biri olan elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla artması özelliğini açıklamaktadır. Yarıiletkenlerde valans bandı ve iletkenlik bandı üzerinde uğraş verilerek çalışma yapılmaktadır. Bunun nedeni ise sadece bu iki bant akıma katkıda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Esasen valans bandının altındaki bantlar tamamen dolu, iletkenlik bandının üstündeki bantlar ise tamamen boşturlar. Bu itibarla bu bantlar akıma herhangi katkı sağlamamaktadırlar.



Şekil 3.23. Bir yarıiletkenin bant yapısının gösterimi (Erol ve Balkan, 2015).

İletkenlik bandı enerjisini

$$E_i(\vec{k})=E_g+\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \tag{3.6}$$

eşitliği ile vermektedir. Valans bandının enerjisini ise

$$E_d(\vec{k})=-\frac{\hbar^2 k^2}{2m_b^*} \tag{3.7}$$

olarak tanımlanmaktadır. Burada m_e^* elektronun etkin kütlesini, m_b^* ise boşluğun etkin kütlesini göstermektedir (Dikici, 2013).

3.15. Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi

3.15.1. İletim

Mott'a (1970) göre, iletim g(E)'nin büyük olduğu enerji bölgelerinde etkin delokalizasyon oluştuğu ve bunun oluştuğu kritik enerji değerinin de mobilite kenarı olarak adlandırılmaktadır. Mott, g(E) nin büyük olduğu enerji bölgelerinde etkin delokalizasyon oluştuğunu bunun oluştuğu kritik enerji değerininde mobilite kenarı diye adlandırıldığını belirtmiştir. Daha basit bir düşünce tarzıyla, yoğunluğu enerji ile eksponansiyel olarak değişen durumlar arasındaki kuantum mekaniksel tünellemenin hesaba katılması step-fonksiyon davranışı civarında taşıyıcı mobilitesi üretir. Fakat birçok iletim mekanizmasından hangisinin üstün olduğu ve bunun sıcaklıkla nasıl değiştiği henüz tam olarak açık değildir. Amorf yarıiletkenlerde iletimin analizi, bir elektron durumlarının uygun elektron yoğunluklarıyla g(E) başlar. Uygun termodinamik dağılım fonksiyonu *f*(E) elektron ve deşiklerin dağılımını belirtir. Bunlar mobilite kenarı dışındadır ve band iletimine yardımcı olurlar ve oldukça büyük mobilite değerleri ile karakterize edilirler bununla beraber saçılma mekanizmasının detayları ve böylece μ(E)'nin büyüklüğü gizlenir. En azından yüksek kalitedeki amorf silikon alaşımlarda yük kusur merkezlerinden olan potansiyel değişimleri üstün saçılma mekanizmasıdır. Bununla beraber band kuyruklarında fonon yardımlı hopping veya yakınındaki kusur durumlarında hopping düşük sıcaklıklarda baskın olur. Mott oldukça düşük sıcaklıklarda yakınındaki variable-range hopping in önemli olduğunu ve bunun;

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left(\frac{-T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{3.8}$$

sıcaklık bağımlılığına sahip olduğunu göstermiştir (Ulutaş, 2009).

3.15.2. İletkenlik Ölçümleri

Şekil 3.24'de E_A ve E_B enerji değerleri sırası ile iletim bandı uzantısı elektron enerji durumlarının yok sayılacak kadar küçüldüğü enerji değerleridir. Bu tarz bir sistemde elektrik akımı 3 değişik mekanizmayla gerçekleşir. Bunlar;

1- E_c durumlarına uyarılan elektronların ya da E_v durumuna uyarılan deşiklerin oluşturduğu akım,
2- E_A'ya uyarılan elektronların ya da E_B'ye uyarılan deşiklerin oluşturduğu happing türü akım,
3- Enerjileri Fermi enerjisine yakın elektronların oluşturduğu akım,

E elektrik alanı ve J akım olmak üzere elektron akımını bu üç durum için aşağıdaki gibi formüle edilmektedir. 1. Durum için akım denklemleri elektronların akım ifadesi

$$J=\sigma E = \sigma_0 \exp[-(E_c - E_f)/kT]E \quad (3.9)$$

deşiklerin akım ifadesi

$$J=\sigma_0 \exp[-(E_f - E_v)/kT]E \quad (3.10)$$

olarak tanımlanmaktadır. 1.Durum için elektron ve deşiklerin akım denklemleri elektronlar da

$$J= \sigma_1 \exp[-(E_A - E_f + \Delta W_1)/kT]E \quad (3.11)$$

deşikleri de

$$J=\sigma_1 \exp[-(E_A - E + \Delta W_1)/kT]E \quad (3.12)$$

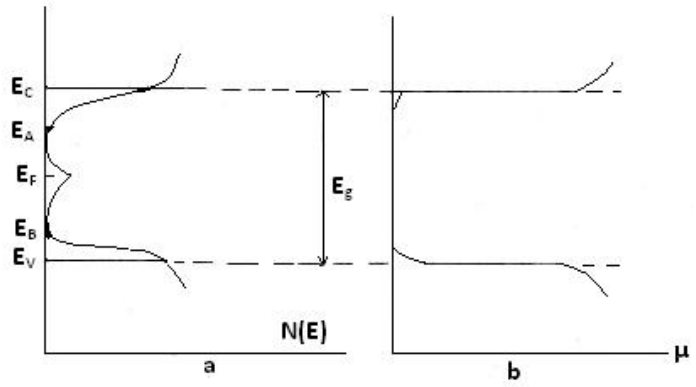
olduğu görülmektedir. 1. Durum için(happing türü) elektron ve deşiklerin akım denklemi

$$J=\sigma_2 \exp[(-\Delta W)/kT]E \quad (3.13)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada A ve B gibi iki sabit tanımlanırsa akım ifadesi

$$J=\sigma_2 \exp(A-BT^{-\frac{1}{4}})E \quad (3.14)$$

bağıntısıyla verilmektedir. Davis ve Mott tarafından geliştirilen teorik yaklaşımı kullanılarak akımın logaritmasının $\frac{1}{T}$'ye göre grafikleri çizilerek bu eğrilerin aktivasyon enerjileri hesaplanabilir (Esen,1986).



Şekil 3.24. Amorf yarıiletkenlerde DOS ve mobilitenin enerjiye göre dağılımı (Davis ve Mott, 1979).

3.15.3. Elektriksel Özdirençlerin Ölçülmesi

Yarıiletken malzemelerin özdirençleri hesaplanırken üç farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlar iki problu, dört problu ve Wan der Pauw yöntemleridir. Bu yöntemlerde özdirenç hesabı yapılırken seçilen numuneden akım geçtiğinde, numunenin belli bir bölgesindeki potansiyel farkının ölçümüne dayanmaktadır. Ayrıca iki problu yöntem ile dört problu ve Wan der Pauw yöntemleri arasında temel bir fark bulunmaktadır. Buradaki temel fark şudur; iki problu yöntemde ölçüm yapılırken numunenin şekli tam olarak belirgin olmalıdır. Ancak diğer iki yöntemde numunenin şekli serbest seçilebilmektedir (Caferov,1998).

Van der Pauw yönteminde numune serbest olarak seçilir. Seçilen numuneden önce 1 ve 4 kontaklarından akım I_{14} geçirilir. 2 ve 3 kontaklar arası gerilim farkı V_{23} ölçülür ve aşağıdaki denklem ile direnç (R_1) hesaplanır

$$R_1 = \frac{V_{23}}{I_{14}} \tag{3.15}$$

Daha sonra 1 ve 2 kontaklarından akım (I_{12}) geçirilir, 3 ve 4 kontakları arası gerilim (V_{34}) ölçülür ve R_2 direnci;

$$R_2 = \frac{V_{34}}{I_{12}} \tag{3.16}$$

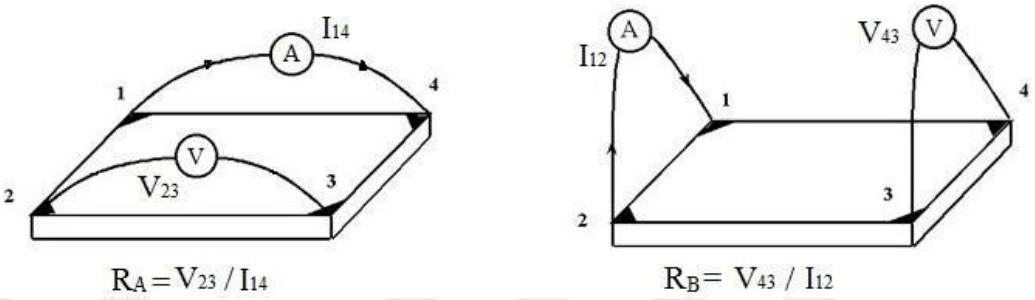
denklemi ile bulunur. Van der Pauw yöntemine göre özdirenç

$$\rho = \left[\frac{\pi d}{ln2}\right]\left[\frac{(R_1+R_2)}{2}\right] f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \tag{3.17}$$

bağıntısından hesaplanmaktadır. Burada d filmin kalınlığı $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ ise

$$f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) = 1 - 0{,}3466\left[\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2}\right]^2 \quad (3.18)$$

ile tanımlanan Van der Pauw fonksiyonudur. (Hook, 1997)



Şekil 3.25. Van der Pauw yöntemi ile özdirenç ölçme (Blood ve Orton, 1992).

Akım birimi Amper(A) , gerilimin birimi Volt(V), numunenin boyutlarının birimi santimetre (cm) olduğundan özdirencin birimi de ohmsantimetre (ohm.cm) olmaktadır. Özdirenç ölçümlerinde kontakların direncinin etkisini ortadan kaldırmak için iç dirençli ($R>10^8$ ohm) voltmetreler kullanılmaktadır (Caferov,1998).

3.16. Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

3.16.1. Işığın Temel Soğurması

Temel soğurma esas olarak valans bandındaki elektronun iletkenlik banında geçişi mantığına dayanmaktadır. Temel soğurma, değerlik bandından iletim bandına bir elektronun, banttan banda veya eksiton geçişlerine karşılık gelir. Temel soğurma spektrumundaki hızlı artışla belli olur ve bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemede kullanılır. Bir fotonun momentumu h/λ(λ ışığın dalga boyu), kristalin momentumu h/a(a, örgü sabiti) ile kıyaslandığında çok küçük olduğundan foton soğurma esnasında elektronun momentumu korunmalıdır. Verilen bir $h\nu$ foton enerjisi için soğurma katsayısı $\alpha(h\nu)$, elektronun ilk durumdan son duruma geçiş olasılığı P_{if}, ilk durumdaki elektron

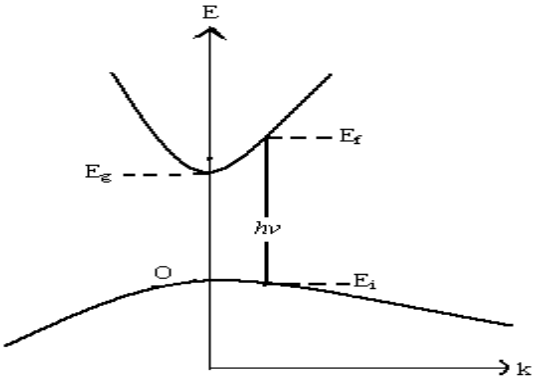
yoğunluğu n_i ve son durumdaki elektron yoğunluğu n_f ile orantılıdır ve bu durumlar arasında tüm olası geçişler *hν* eşittir.

$$A(h\nu) = A\sum P_{if} n_i n_f \tag{3.19}$$

Katkısız yarıiletkenler için doğru olan bir durumda, 0 K de kolaylık olması için tüm alt durumların dolu ve tüm üst durumların boş olduğu kabul edilmiştir (Pankove, 1971).

3.16.2. İzinli Doğrudan Geçişler

Bir sistemde iki doğrudan enerji çukuru arasında soğurma geçişi varsa tüm momentum korunumlu durumdaki geçişler izinli olmaktadır. Bu durum şekil 3.26'da izah edilmiştir.



Şekil 3.26. Parabolik bir bant yapısında doğrudan geçiş (Pankove, 1971).

Şekil 3.26 analiz edildiğinde aşağıdaki sonuçla oluşmaktadır. E_i'deki her başlangıç durumu E_f'deki son durumla birleştirilir buda;

$$E_f = h\nu - |E_i| \tag{3.20}$$

olarak yazılır. Parabolik bir bantta,

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad \text{ve } E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \tag{3.21}$$

olarak alınır. Buradan hareket ederek,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) \tag{3.22}$$

şeklinde bulunur. Böylece birleştirilmiş durumların yoğunluğu,

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^2} = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}(h\nu - E_g)^{1/2}d(h\nu) \quad (3.23)$$

bulunur. Buradan m_r indirgenmiş kütle olup;

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (3.24)$$

olarak alınır. Buradan soğurma katsayısını tanımlarsak;

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \text{ ve } A^* = \frac{q^2(2\frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*})^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (3.22)$$

şeklinde ifade edilir. Burada *hν* ve E_g eV cinsinden ifade edilir (Ulutaş, 2009).

3.16.3. Yasaklı Doğrudan Geçişler

Bu tür geçişlerde kuantum seçim kuralları geçerli olmaktadır. Her bir kuantum durumu için k=0'da izinsiz geçiş söz konusu olmaktadır. Aynı şekilde k≠0 olduğunda ise izinli geçiş meydana gelmektedir. Böyle bir sistemde geçiş olasılığı k^2 ile orantılı artmaktadır. Bunun anlamı geçiş olasılığının $(h\nu - E_g)$ ile orantılı artmasıdır. Doğrudan geçişlerde durum yoğunluğu $(h\nu - E_g)^{1/2}$ ile orantılı olduğundan soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu - E_g)^{3/2} \quad (3.25)$$

ile verilir. Burada *A*' soğurma katsayısı olup

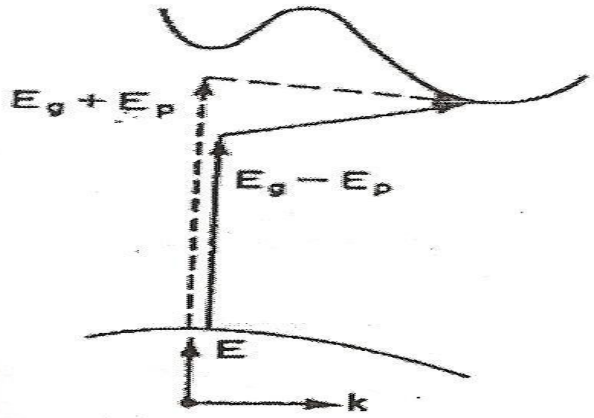
$$A' = \frac{4}{3}\frac{q^2(2\frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*})^{5/2}}{nch^2 m_e^* m_h^* h\nu} \quad (3.26)$$

şeklinde verilir (Pankove, 1971).

3.16.4. Dolaylı Bantlar Arasında DolaylıGeçişler

Geçiş işleminin oluşmasını sağlayan hem enerji de hem de momentum da değişmenin gerçekleşmesi durumudur. Aslında sadece foton salınımı

momentumda değişim gerçekleştirmemektedir. Momentum değişimi için fonon etkileşimi gerekmektedir. Örgü titreşimlerinin kuantumlanmasına fonon denmektedir. Fonon kuantumlu olduğundan ulaşılabilir geni bir spektruma sahiptir. Ancak fononlar, birbirileri ile momentum değişimini gerçekleştirmektedirler. Genel olarak olan şey, yatay ve akustik fononların transferinin sağlanmasıdır.



Şekil 3.27. Dolaylı geçişler (Ulutaş, 2009).

Bu fononların her biri tipik bir E_p enerjisine sahiptir. $E_f - E_i$ geçişini sağlamak için bir fonon ya soğurulur ya da yayınlanır. Bu iki işlem;

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p \tag{3.27}$$

$$h\nu_a = E_f - E_i + E_p \tag{3.28}$$

bağıntıları ile verilir. Dolaylı geçişlerde değerlik bandının tüm doldurulmuş durumları iletim bandının tüm durumları ile bağlı olabilir. E_i enerjili başlangıç durumlarının yoğunluğu,

$$N(E_i) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3}(2m_h^*)^{\frac{3}{2}}|E_i|^{\frac{1}{2}} \tag{3.29}$$

Şeklinde bulunur. E_r enerjili durum yoğunluğu ise,

$$N(E_f) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3}(2m_e^*)^{\frac{3}{2}}(E_f - E_g)^{\frac{1}{2}} \tag{3.30}$$

olmaktadır. 3.24 ve 3.26 denklemleri kullanılarak

$$N(E_f) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3}(2m_e^*)^{\frac{3}{2}}(h\nu - E_g \pm E_p + E_i) \quad (3.31)$$

şeklinde yazılabilir. Soğurma katsayısı(3.29) denklemiyle verilen ilk durumların ve (3.30) denklemiyle verilen son durumların yoğunluklarının çarpımından elde edilir; α, fononlarla etkileşme olasılığıyla orantılıdır. Fononların sayısı Bose-Einstein istatistiğine göre,

$$N_p = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right)-1} \quad (3.32)$$

ile verilmektedir. Böylece soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\nu) = A_f(N_p)\int_0^{(h\nu - E_g \pm E_p)} \left|E_i^{\frac{1}{2}}\right| \left(h\nu - E_g \pm E_p + E_i\right) dE_i \quad (3.33)$$

şeklinde yazılabilir. Gerekli matematiksel işlemlerden sonra fonon soğurmasıyla geçişiçin soğurma katsayısı;

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right)-1} \quad (3.34)$$

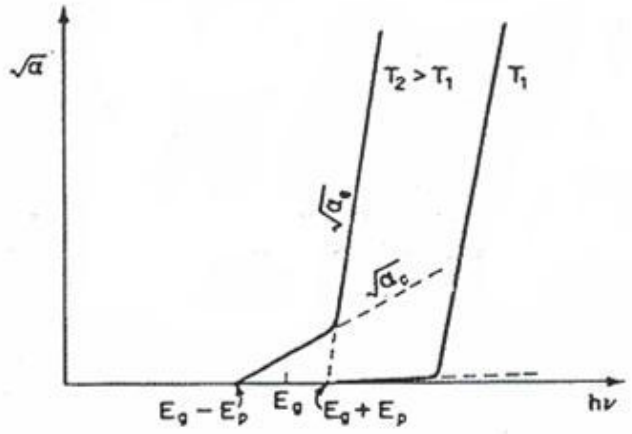
bulunur. $h\nu > E_g - E_g$ olmak üzere fonon yayınım olasılığı N_p+1 ile orantılıdır. Fonon yayınımlı geçiş için soğurma katsayısı $h\nu > E_g + E_p$ için;

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{1-\exp(-\frac{E_p}{kT})} \quad (3.35)$$

Hem fonon yayınımı hem de fonon soğurulması, $h\nu > E_g + E_p$ durumunda mümkün olduğundan soğurma katsayısı $h\nu > E_g + E_p$ için;

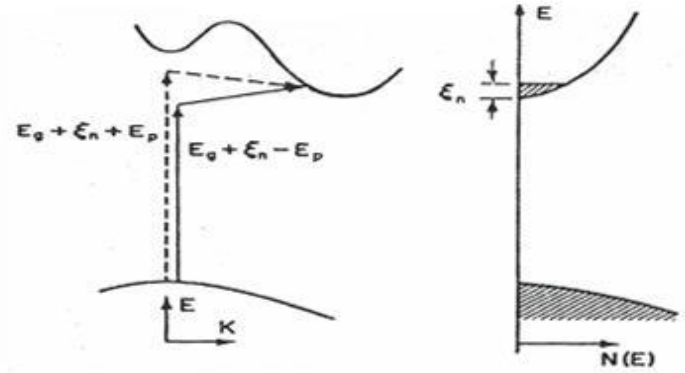
$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (3.36)$$

şeklinde gösterilir. Düşük sıcaklıklarda fonon yoğunluğu çok küçük olacak bundan dolayı α_a küçük olacaktır. Şekil 3.28 de α_a ve α_e, nin sıcaklık bağımlılıkları gösterilmektedir. Geçiş işlemine katılan birkaç değişik fonon tipleri ve bunların değişik olasılıkları vardır.



Şekil 3.28. Soğurmanın sıcaklık bağımlılığı(Pankove, 1971).

Eğer yarıiletken fazla oranda katkılanmış ise bant içindeki Fermi seviyesi (n tipi yarıiletkende) E_n dir. E_n enerjisinin altındaki durumlar dolu olduğundan $E_g + E_n$ kadarlık bir değerle daha yüksek enerjilere kayar (Şekil 3.29).



Şekil 3.29. İki fonon yardımlı geçişler (Pankove, 1971).

Fazla katkılı dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenlerde momentumu elektron-elektron saçılması gibi saçılma işlemleriyle korumak mümkündür. Bu

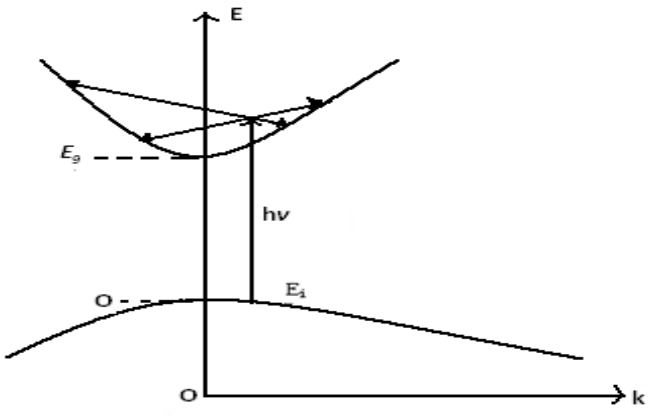
durumlarda saçılma olasılığı saçıcıların sayısı N ile orantılıdır ve fonon yardımına ihtiyaç duyulmaz. Böylece soğurma katsayısı;

$$\alpha(\mathrm{h}v) = AN(hv - E_g - E_n)^2 \qquad (3.37)$$

şekline gelir (Ulutaş, 2009).

3.16.5. Direk Bantlar Arasındaki Dolaylı Geçişler

Direk bantlar arasındaki geçişler de dolaylı bantlar arasındaki geçişlere benzer şekilde olmaktadır. Momentum fonon yayınımı, soğurumu veya kusuru ya da taşıyıcı saçılmaları ikincil işlem görmektedir. Burada olan olay şudur; valans bandının tamamen dolu olduğu ilk durum ile iletkenlik bandının tamamen boş olduğu durumun birbirleri ile bağlanmasıdır. Bu tür bir geçişte soğurma katsayısı hesaplaması yapılırken fonon içerdiği durum varsa ve bu fonon momentum korunumu için kullanılmıyorsa denklem 3.30'deki hesaplama yapılıyor demektir. Aslına bakılırsa bu tür dolaylı geçişler iki adımlı işlemlerle meydana gelmektedir. Dolayısıyla dolaylı geçişlerin olasılığı direk geçişlerin olasılığından az olmaktadır. Yani gerçek soğurma katsayısı her iki katkının toplamı şeklinde gerçekleşmektedir (Ulutaş, 2009).

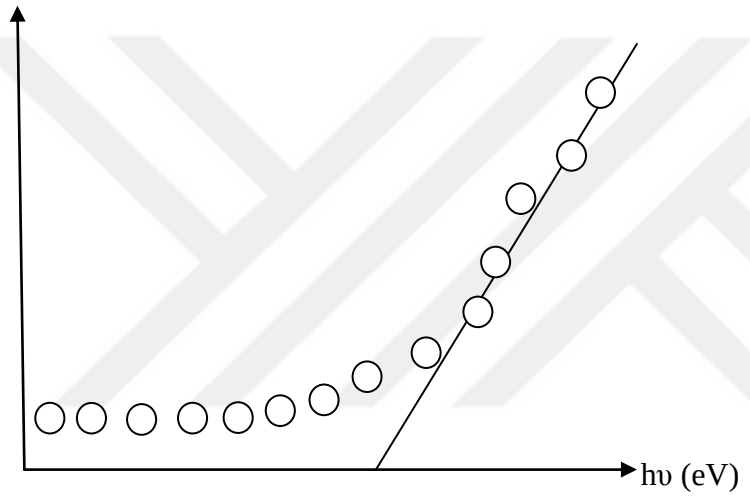


Şekil 3.30. İletim bandına doğrudan geçişler (Pankove, 1971).

3.16.6. Yasak Enerji Aralığının Belirlenmesi

İnce filmlerin enerji bant aralıklarının belirlenmesinde genelde optik soğurma yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemle materyalin enerji bant aralığını bulmak için Şekil 3.30'da gösterildiği gibi enerjinin (*αhν*)*1/n* 'ye karşı grafiği çizilir. Şekilde gösterildiği gibi değişimin lineer olduğu bölgeden çizilen doğrunun *hν* eksenini (*αhν*)*1/n*=0'da kestiği noktanın değeri ince filmin enerji bant aralığını vermektedir (Karakaya ve Özbaş, 2014).

$(\alpha h\upsilon)^2(cm^{-1}eV)^2$



Şekil 3.31. Bir yarıiletken ince filmde soğurma katsayısının enerjiye göre değişiminden, enerji bant aralığının belirlenmesi (Göde,2007).

3.17. Soğurma Katsayısının Hesaplanması veBeer-Lambert Yasası

Tek renkli bir ışık demetini soğurucu özelliğine sahip bir numunenin üzerinde düşürüldüğünü varsayalım. Ayrıca ışığın davranışını incelerken bir kısmının ilk yüzeyden ve diğer bir kısmının ise numunenin yüzeyinden ayrılırken yansıdığı gerçeğini ihmal edilmelidir. Bu şartlar altında gelen ışığın şiddetine I_0, ortamdan geçen ışığın şiddetine ise I_T dersek numunenin çok ince bir yüzey olması halinde ışık Δx'e bağlı değişim göstermektedir. Işığın ortamdaki değişiminin

$$-\Delta I = I_T - I_0 = I_0 \alpha \Delta x \qquad (3.38)$$

olduğu görülmektedir. Burada α soğurma katsayısıdır. Bu şekilde tespiti yapılan soğurma katsayısı, soğurucu ortamın ve bu ortamda yol alan ışığın dalga boyunun özelliklerini belirtmektedir. Işığın şimdi iki ya da daha fazla ince Δx kalınlığındaki tabanlardan geçtiğini düşünelim. Soğurma katsayısı, verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışın şiddetinden bağımsız olacaktır. Böylece Δx, kalınlığındaki plakanın arkasına yerleştirilen ikinci plaka ile ilk plakadan geçen ışığın şiddeti biraz daha azalacaktır. Fakat buraya gelen ışık şiddeti birinciye gelenden az olduğundan daha az kayıp olacaktır. Mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır. Bu N tabaka olsa

$$-\Delta I = -I_0 \alpha \Delta x \tag{3.39}$$

denkleminden

$$\alpha = -(\frac{\Delta I}{I_0 \Delta x}) \tag{3.40}$$

elde edilecektir. Burada a soğurucu materyalin her birim kalınlıktan kaynaklanan azalma oranını veya soğuruculuğunu göstermektedir. Katmanları dx gibi çok küçük kalınlıklara indirgersek, ışık her katmanı geçerken soğrulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan $(dI/I_0)=-a.dx$ şekline gelecektir. Toplam x kalınlıktan geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade, x = 0 'da I_0 ve x = x de I_T olmak üzere integre edilirse;

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = \alpha \int_0^x dx \tag{3.41}$$

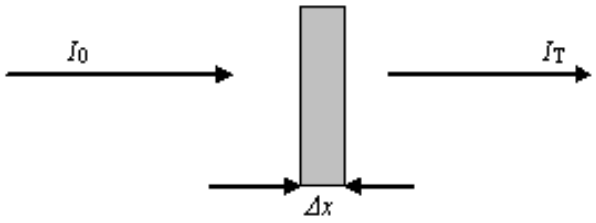
bağıntısı elde edilmektedir. İntegral çözülürse,

$$\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\alpha x \tag{3.42}$$

sonucuna ulaşılmaktadır. Buradan

$$I_T = I_0 . e^{-\alpha x} \tag{3.43}$$

bağıntısının verildiği görülmektedir (Meyer, 1972).



Şekil 3.32. İnce bir tabakadaki soğurma (Meyer, 1972).

Elde edilen bu üstel bağıntıda α soğurma katsayısı olup lambert tarafından geliştirilmiştir. Böylece soğurma için Beer Lambert yasası;

$$\alpha = \frac{1}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} \tag{3.44}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Ayrıca R yansımasını veren değer,

$$R=\frac{(n_2-n_1)^2+k^2}{(n_2+n_1)^2+k^2} \tag{3.45}$$

şeklinde ifadesini bulmaktadır. Burada n ve k kırılma indislerinin gerçek ve sanal kısımlarını temsil etmektedir. Görünür bölgede n ve k çok küçük değerler almaktadır. Bu nedenle,

$$R=\frac{(n_2-n_1)^2}{(n_2+n_1)^2} \tag{3.46}$$

değerini almaktadır. Bir ince filmde çok yansımalı ışık geçirimi için girişim ihmal edilerek film içine giren ışık şiddeti

$$I = (1-R)I_0 \tag{3.47}$$

olmaktadır. Aynı şekilde ikinci bölgeye düşen ışığın şiddeti

$$I = I_0(1-R)e^{-ad} \tag{3.48}$$

değerini aldığı görülmektedir. Bu durum iç yansımalar için devam ettirildiğinde her bir yansıma için ışık şiddeti;

$$I = R^{2n}(1-R)^2 I_0 . e^{-(2n+1).ad} \tag{3.49}$$

olarak ifade edilmektedir. Işık miktarındaki bu artış dikkate alındığı zaman ışığın toplam geçirgenliğini;

$$I = (1-R)^2 I_0 . e^{-(2n+1).ad} (\sum R^{2n} e^{-2nad}) \quad (3.50)$$

İfade edilmektedir. Toplam geçirgenliği numuneden yansıtılan ışık miktarının numuneye gelen ışık miktarına oranı olarak verilmektedir. Böylece geçirgenlik;

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.51)$$

oranı ile ifade edilmektedir. Bu ifade yansıma cinsinde yazıldığında ise

$$T = \frac{(1-R)^2 I_0 e^{-ad}}{1-R^2 e^{-2ad}} \quad (3.52)$$

olmaktadır. Dolayısıyla optik yoğunluk tanımlanırsa $\frac{I}{I_0}$ oranının logaritmik fonksiyonu olduğu görülmektedir. Bu değer;

$$\text{O.Y.} = \text{Log}_{10}(\frac{I}{I_0}) \quad (3.53)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Eğer bu ifadeyi geçirgenlik cinsinden elde edersek;

$$T = 10^{-(o.y)} \quad (3.54)$$

olduğu görülmektedir. Gerekli düzenlemeler yapıldığında

$$IR^2 e^{-2ad} + (1-R)^2 e^{-ad} - T = 0 \quad (3.55)$$

olacak şekilde bir denklem elde edilmektedir. Burada $y = e^{-ad}$ ve $y^2 = e^{-2ad}$ dönüşümleri yapıldığında denklem 3.55'deki ifade

$$TR^2 y^2 + (1-R)^2 y - T = 0 \quad (3.56)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. y cinsinde II. derece denklemin çözümü;

$$y = \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \quad (3.57)$$

şeklinde bir ifadeyi vermektedir. Böylece soğurma katsayısı

$$\alpha = -\frac{1}{d} ln \left[-\frac{(1-R)^2+\sqrt{(1-R)^2+4R^2T^2}}{2TR^2} \right] \quad (3.58)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada optik yoğunluk yardımıyla geçirgenlik belirlenebilir. Denklem (3.58) sayesinde soğurma katsayısı hesaplanıp optik karakterizasyon da kullanılabilir (Esen,1986).

3.18. Optik Sabitlerin Hesaplanması

Filmden geçen ışık miktarını veren

$$I = I_0(\,1 - R)e^{-\alpha x} \quad (3.59)$$

denkleminde, yansıma katsayısı *R* değeri ihmal edilerek, I/I_0yerine T/T_0 ve *d* yerine *t* yazılıp düzenlenirse, soğurma katsayısı α bulunur.

$$\alpha = -\frac{1}{t}\ln(\frac{T}{T_0}) \quad (3.60)$$

Burada T_0 spektrofotometreden gelen ışık verileri, *T* spektrofotometreden alınan optik geçirgenlik verileri ve *t* film kalınlığıdır. Optik yoğunluk veya soğurma,

$$\text{Optik yoğunluk (O.Y.)} \;=\; A = \log_{10}(\frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T_0}}) \quad (3.61)$$

Bağıntısı ile verilir ve geçirgenlik denklemi optik yoğunluk cinsinden,

$$T = 10^{-(o.y)} = 10^{-A} \quad (3.62)$$

şeklini alır. *A* terimi spektrofotometreden alınan soğurma verilerini, *T* terimi ise spektrofotometreden alınan optik geçirgenlik (% *T*) verilerini ifade etmektedir. Sönüm katsayısı,

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (3.63)$$

eşitliği ile hesaplanır. Yansıma katsayısı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$R = 1 - \left[\left(\frac{T}{T_0}\right)\exp(A)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.64)$$

Kırılma indisi (n) yansıma ve sönüm katsayısı cinsinden

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \tag{3.65}$$

ifadesiyle hesaplanır (Das ve Pandey, 2011).

3.19. Kimyasal Depolama Yöntemi

Kimyasal depolama yöntemi, uygun alt tabanlar üzerinde film elde etmek için çözelti iyonlarının alt taban üzerinde yavaş yavaş oluşmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu teknik CVD, MBE ve püskürtme yöntemi gibi sentetik düzensiz yarıiletkenleri tanımlamada daha fazla avantajlar sağlamıştır. Sıcaklık ve çözeltinin pH gibi faktörler film kalınlığı üzerinde etkilidir. CBD yöntemi ile geniş bir bölgede ucuz bir maliyetle film elde edilebilir. Aynı zamanda çözeltideki madde miktarının çözünürlük çarpanlarının belirlenmesi ile üretilen filmlerin yapısı ayarlanabilir. CBD yönteminin ilk yapılışı 1884 yılında J.E.Reynolt tarafından PbS'nin depolanması ile oldu. Uzun zaman içerisinde ($CuInS_2$ ve $CuInSe_2$) Kimyasal Depolama Yöntemi ile oluşturuldu. Sülfat yokluğunda kimyasal depolama yöntemleri bir alkali metalin kalgonit kaynağı, metal iyonları ve eklenen temel alkali metalleri kapsar. Metal iyonları pH az veya çokluğunda depolamada önemli bir unsur olarak kullanılır. Bu şartlar altında alkalin çözelti içerisindeki yavaş bir şekilde serbest bir şekilde serbest kalan S_2 iyonları düşük konsantrasyonlarda tamponlandılar. CBD yöntemi ile yararlı metaller ve bunların birleşimi olan filmler üretildi. Alttabanlar üzerindeki filmler alttabanların yüzeyleri ile çözelti içerisinde bulunan madde miktarının fazlalığı tarafından belirlenir (Ulutaş,2009).

3.20. Deneysel Çalışmalar

3.20.1. Kromik Asidin Hazırlanması

5 g $K_2Cr_2O_7$ ($Na_2Cr_2O_7$), 5 mL saf su içerisinde çözüldükten sonra 100 mL derişik H_2SO_4 yavaş yavaş ve dikkatlice ilave edilir. Kromik asit çözeltisi buz banyosu içinde hazırlanabilir. Böylece asit ilavesi sırasında sıcaklığın

yükselmesinden kaynaklanabilecek sıçramalar önlenmiş olur. Çözelti koyu renkli bir cam şişede saklanır. Kromik asit çözeltisinin rengi turuncudur ve renk yeşile dönünceye kadar kullanılabilir (Özalp, 2020).

3.20.2. Cam Alt tabanların Hazırlanması

Cam alt tabanların hazırlanması için öncelikle cam alttabanlar deterjanlı suya konulmuştur. Camlar tek tek köpükle iyice yıkanarak şalelere yerleştirilmiştir ve durulanmıştır. Daha sonra üzerine kromik asidi dökülerek 10 dakika bekletilmiştir ve tekrar sudan geçirilmiştir. Ardından Propanol dökülerek yaklaşık 10 dk bekletilmştir ve saf su ile iyice durulanmıştır. En sonunda 100 ^{0}C'de Etüv içerisinde 1 saat boyunca kurutulmaya bırakılmıştır (Gümüş,1998).

3.20.3. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

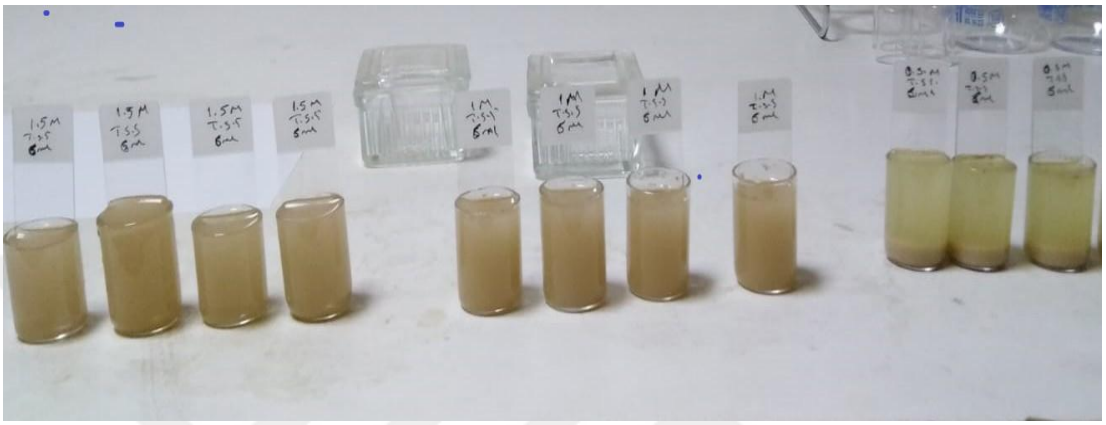
Az miktarda asit veya baz ilavesiyle pH'sı değişmeyen çözeltilere tampon çözeltiler denir. Bu çözeltilerin başka bir özelliği de seyreltilmekle pH'nın değişmemesidir. Tampon çözeltiler analitik kimya yüzünden çok önemlidirler. Çünkü böyle çözeltiler içinde, karbonat, kromat hidroksil ve sülfür iyonları istenen derişimlerde tutulabilirler.

Çalışmamızda, PH=10,7 olan NH_3/NH_4Cl tampon çözeltisi oluşturmak için 7gr NH_4Cl +57ml derişik NH_3 'ten oluşan çözelti saf su ile 100 ml ye tamamlanarak elde edilmiştir (Gümüş,1998)

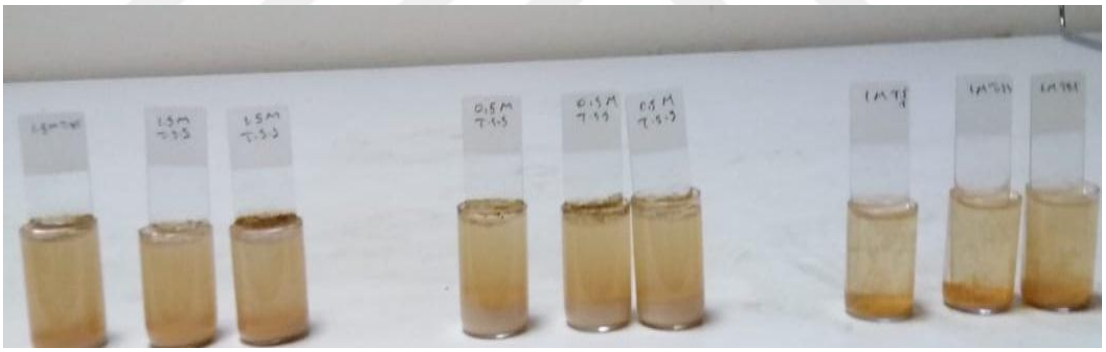
3.20.4. MnS İnce Filmlerin Deneysel Elde Edilmesi

MnS filmini hazırlamak için; 1 M mangan asetat [$Mn(CH_3COO)2$], 0.5, 1, 1.5 M trisodyum sitrat ($C_6H_5Na_3O_7$), 1 M thioasetamit [(CH3CSNH2)], 1.5 amonyak/amonyum klorür tampon çözelti [(NH3/NH4Cl) (pH = 10.6)] ve saf su kullanılmıştır. Filmi oluşturacak toplam çözelti uygun temiz bir behere konularak, manyetik karıştırıcı ile homojen olana kadar karıştırılmıştır ve 20 ml' lik beherler içine boşaltılmıştır. Temizlenmiş cam alttabanlar bu beherler içine dik olacak şekilde daldırılmıştır. Böylece film üzerinde oluşacak düzensiz parçacık

çökelmesi ile film kalitesinin bozulması önlenmiştir. 20 ml' lik beher 40^0C' ye ayarlanmış etüv içerisine konularak her bir daldırma süresi için 5 saat olarak tutulmuştur. Her daldırmanın sonunda tekrar yeni çözelti hazırlanmıştır. Daldırmalar ardışık olarak 2 kez tekrarlanmıştır. Daldırmalar sonucunda çıkartılan filmler saf sudan geçirilmiştir ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.



Şekil 3.33. İkinci daldırma öncesi hazırlanan numuneleri görünümü



Şekil 3.34. İkinci daldırma sonrası hazırlanan numunelerin görünümü

Daldırma sonrası çözeltilerdeki çökelme oluşmaktadır. Şekil 3.34'ten de görüldüğü gibi 0,5 M' lık çözeltide daha fazla çökelme oluşmuştur. Ayrıca molar arttıkça çözeltide çökelmen azaldığı ve daha homojen bir dağılım gerçekleştiği görülmektedir.

MnS ince filmi oluşturmak için 20 ml lik çözelti aşağıdaki bileşenlerden hazırlanmıştır.

a) 2,5 ml 1M ($Mn(CH_3COO)_2$)

b) 1,5 ml (0.5, 1, 1.5 M) ($C_6H_5Na_3O_7$),

c) 2,5 ml NH_3/NH_4CL (PH=10,7) tampon çözelti

d)2,5 ml 1M) (CH_3CSNH_2)

e) Saf su 12ml

MnS filmin oluşumu aşağıdaki reaksiyonlar sonucu gerçekleşmektedir,

$$Mn(CH_3COO)_2+TSS \rightarrow [Mn(TSC)]^{2+}+2CH_3COO^{-} \quad (a)$$

$$C_6H_5O_7^{3-} + 3H_2O \rightarrow C_6H_8O_7 + 3OH^- \quad (b)$$

$$CH_3CSNH_2+3OH^{-} \rightarrow CH_3COO^{-}+NH_3+S^{2-} + H_2O \quad (c)$$

$$Mn(CH_3COO)_2 + 2NH_4OH \rightarrow Mn(OH)_2 + 2NH_4^+ + 2CH_3COO^- \quad (d)$$

$$Mn(OH)_2 + 4NH_4OH \rightarrow [Mn(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O + 2OH^- \quad (e)$$

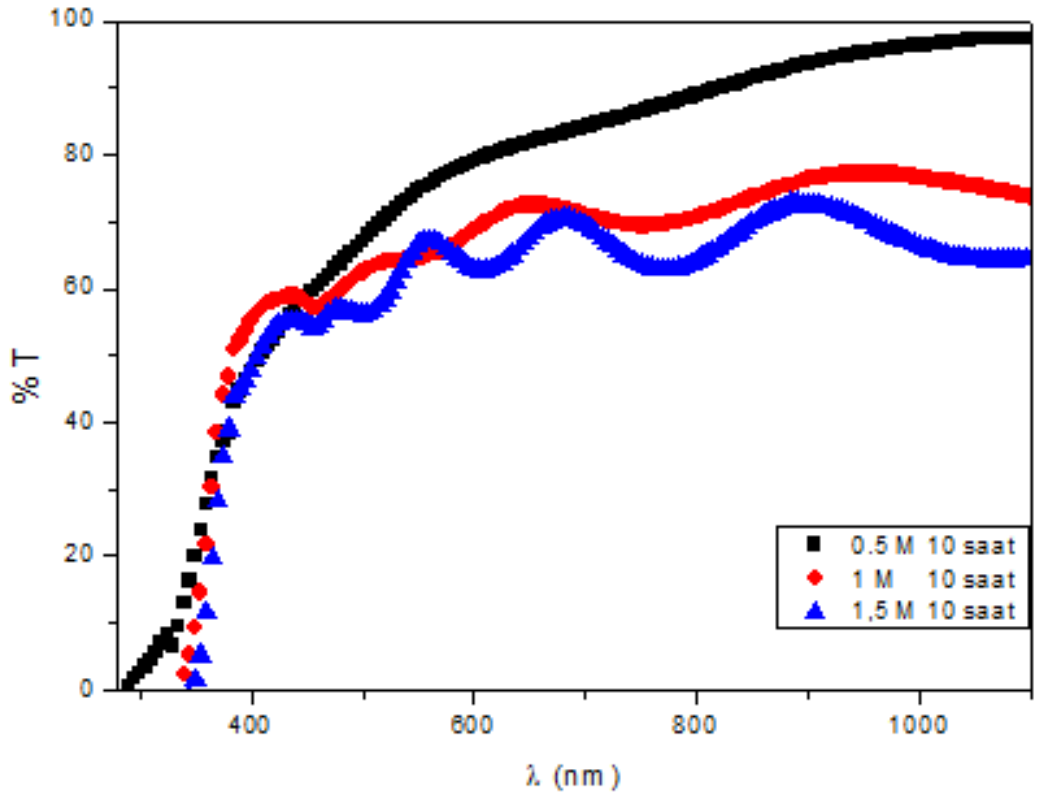
$$[Mn(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O \rightarrow Mn^{2+} + 4NH_4^+ + 4OH^- \quad (f)$$

$$Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS \quad (g)$$

4. BULGULARVE TARTIŞMA

4.1. Filmlerin Optik Özellikleri

Mangan sülfür farklı kristal yapılarda oluşabilir, her bir kristal yapı farklı fiziksel ve yapısal özelliklere sahiptir. Mangan sülfürün beta (β) ve gamma (γ) fazları pembe renklidir ve sırasıyla zinc-blend (uzay grubu $F\bar{4}3m$) ve wurtzite (uzay grubu P63mc) kristal yapılarında olup düşük sıcaklıklarda oluşurlar. Termodinamik olarak mangan sülfürün kararlı alfa (α) yapısı, kaya tuzu yapısında (uzay grubu $Fm\bar{3}m$) olup yeşil renklidir ve nispeten daha yüksek bir sıcaklıkta oluşur (Michel vd., 2006). Bu çalışmada 0,5 M, 1 M ve 1,5 M TSS kullanılarak γ-MnS ince filmleri elde edilmiş olup elde edilen filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri, UV-visible spektofotometresi kullanılarak 300-1100 nm aralığında yapılmıştır. Filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerlerinin dalga boyuna karşı grafiği Şekil-4.1 de verilmiştir.



Şekil 4.1. 0,5, 1, 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin λ-%T değişimi.

Görünür bölgede (400-700 nm) 0,5 M TSS kullanılarak elde edilen filmin oda sıcaklığındaki ortalama geçirgenlik değeri % 71 iken, 1 M kullanımında % 64'e, 1.5 M kullanımda % 61'e, kadar azalmıştır. TSS miktarının artması ile reaksiyon iyon-iyon etkileşimi göstermiş ve çok iyi kristal özelliği sergilemiştir. Filmlerdeki kristallerin tane boyutlarının artması ile film yüzeyindeki boşluklar azalmış bunun sonucunda geçirgenlik azalmıştır. XRD ve SEM analizleri bunu desteklemiştir.

Elde edilen filmlerin kalınlık (t) değerleri, Şekil 4.1' de verilen optik geçirgenlik-dalga boyu (%T-λ) eğrisinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Şekilde görüldüğü gibi 0,5 M TSS kullanılarak elde edilen filmde girişim saçakları oluşmamıştır fakat 1M ve 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen filmlerin girişim saçakları oluşmuştur. Bundan dolayı 0,5 M TSS kullanılarak elde edilen filmin kalınlığı tartım yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$t=\frac{Ms-Mi}{A.\rho} \tag{4.1}$$

Bu yöntemde öncelikle daldırmadan önce cam alt tabanlar tek tek hassas terazide tartılmıştır (Mi), ardından film oluştuktan sonra yeniden tartılmıştır (Ms). Ms-Mi oluşan filmin ağırlığını vermiştir. Burada, ρ filmin yoğunluğunu, A ise cam alt tabanın yüzey alanıdır. Film kalınlığı hesaplanırken filmin homojen kalınlıkta olduğu kabul edilmiştir ve MnS için yoğunluk değeri 3,28 g/cm^{3}olarak alınmıştır. Film kalınlığı 0,46 μm olarak hesaplanmıştır,

Işığın birbirini desteklediği yerde tepe, birbirini yok ettiği yerde çukur noktaları meydana gelmektedir. Görünür bölgedeki ardışık iki tepe, iki çukur veya bir tepe bir çukur arasındaki dalga boyları λ_1, λ_2 ve bu bölgedeki kırılma indisi değerleri kullanılarak kalınlık değerleri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.

İki ardışık tepe veya iki ardışık çukur için,

$$t=\left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1}-\frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2}\right]^{-1} \tag{4.2}$$

Bir tepe-çukur için,

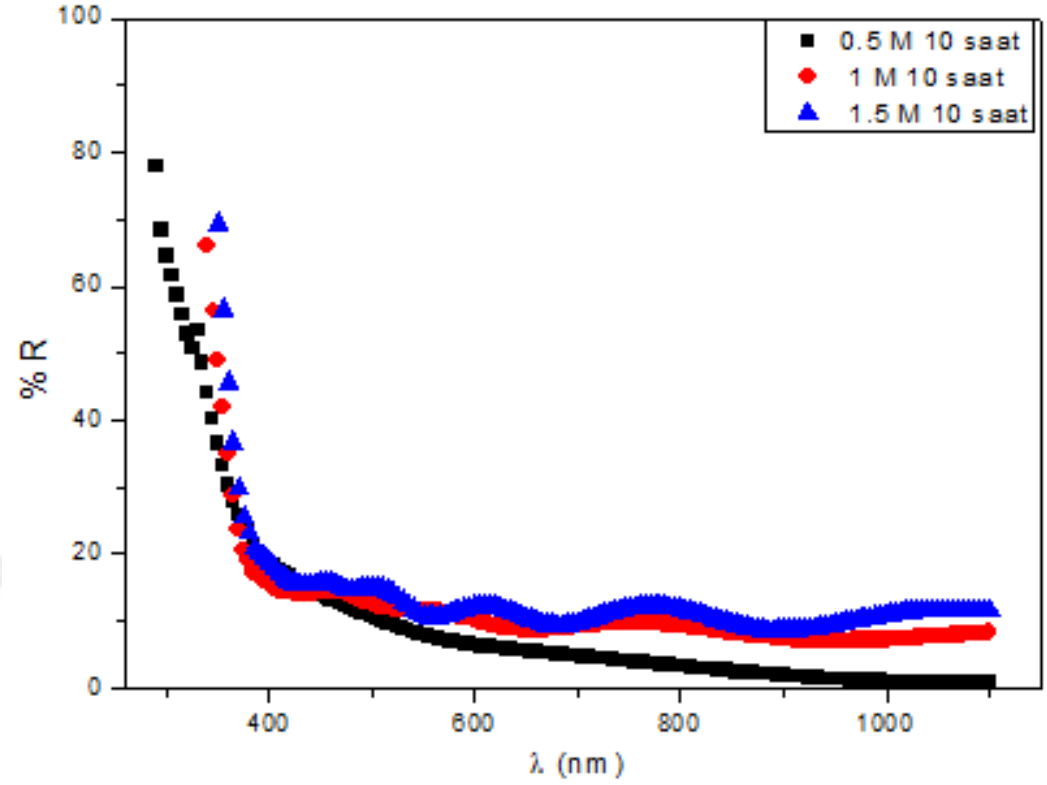
$$t=\left\{2\left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1}-\frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2}\right]\right\}^{-1} \quad (4.3)$$

denklemleri kullanılmıştır. 1M TSS kullanılarak elde edilen filmin kalınlığı 0,97 μm, 1,5 M TSS kullanılarak elde edilen filmin kalınlık değeri 1,33 μm olarak hesaplanmıştır. TSS miktarının artması ile reaksiyon iyon- iyon oluşum durumuna geçmekte, film oluşumu daha düzgün, homojen olmakta ve kalınlığı artmaktadır.

Eğer çoklu yansımalar göz ardı edilirse ince filmdeki optik geçirgenlik aşağıdaki bağıntıyla verilmektedir (Ulutaş vd., 2013) ;

$$T = (1 - R^2)\, exp(-A) \quad (4.4)$$

Burada, R yansıma ve A soğurma değerlerini göstermektedir. Şekil-4,2'den görüleceği gibi TSS miktarındaki artışa bağlı olarak oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri azalmıştır. Görünür bölgede (400-700 nm) 0,5 M TSS kullanılarak elde edilen filmin oda sıcaklığındaki ortalama yansıma değeri 0,5 M kullanımında % 9 iken, 1 Mkullanımında % 11'e,1,5 M kullanımda % 13'e, kadar artmıştır.

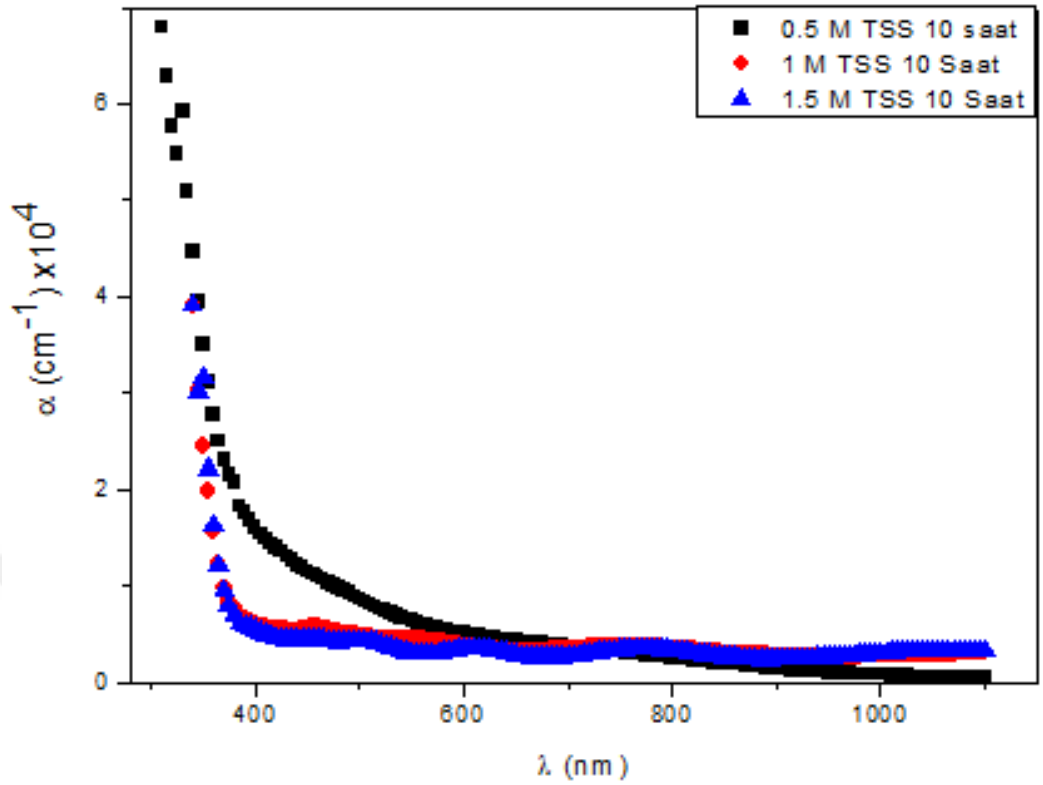


Şekil 4.2. 0,5,1,1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin λ-% R değişimi.

40 ^{o}C' de 0,5 M, 1 M, 1,5 M TSS kompleksleştirici tuzu kullanılarak filmler cam alttabanlar üzerine kimyasal depolama yöntemi ile oluşturulmuştur. Filmlerin soğurma katsayısı değerleri, geçirgenlik değerleri kullanılarak aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır (Gümüş vd., 2006) ,

$$\alpha = -\frac{1}{t} In(T) \qquad (4.5)$$

Burada, T normalize edilmiş oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri, t film kalınlığını göstermektedir. Şekil 4,3'de soğurma katsayısının dalga boyuna karşı değişimi verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi 0,5 M, 1 M,1,5 M TSS kullanılarak elde edilen γ-MnS filmlerin soğurma katsayısı değerleri 10^{4}cm^{-1} boyutunda olduğu görülmektedir.

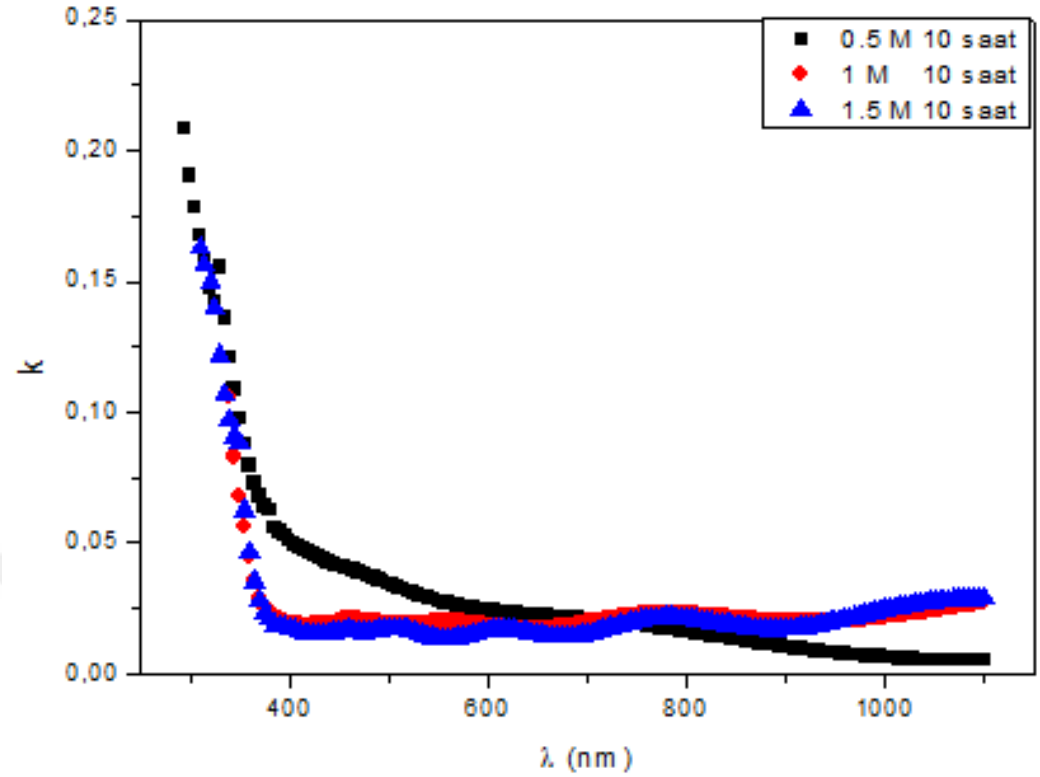


Şekil 4.3. 0,5,1,1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin soğurma katsayısı- dalgaboyu değişimi.

Sönüm katsayısı (k) ile soğurma katsayısı (α) arasındaki ilişki (Göde ve Gümüş 2006);

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \tag{4.5}$$

ile verilmektedir. Eşitlikteki, λ ışığın dalga boyunu göstermektedir. Bir malzemenin sönüm katsayısı malzemenin soğurma karakteristiğine doğrudan bağlıdır. Elde edilen γ-MnS filmleri şekil 4,1'de görüldüğü gibi kısa dalgaboylarında yüksek soğurma, düşük geçirgenlik; uzun dalga boylarında yüksek geçirgenlik, düşük soğurma ve düşük sönüm katsayısı değerlerine sahiptir. TSS miktarına bağlı olarak sönüm katsayısı değeri sönüm katsayısının (k) dalga boyuna karşı grafiği Şekil-4,4'de verilmiştir. 0,5, 1,1.5 M TSS kullanılarak elde edilen γ-Mns filmlerin sönüm katsayısı değerleri λ=550 nm de sırasıyla 0.027, 0.019 ve 0.013 olarak hesaplanmıştır.



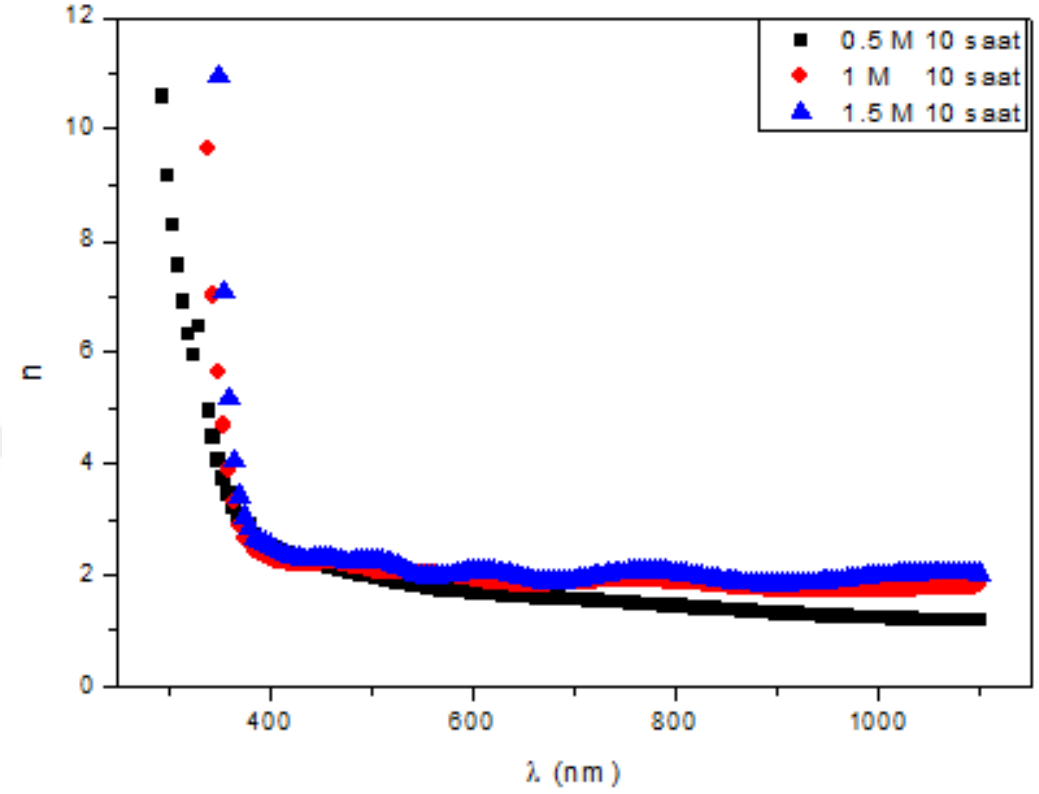
Şekil 4.4. 0,5,1,1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin sönüm katsayısı- dalgaboyu değişimi.

Filmin kırılma indisi (n) değerleri, yansıma katsayısı ve sönüm katsayısı değerlerinden yararlanarak denklem (4.6)'da belirtildiği gibi hesaplanmıştır (Er vd.,2011):

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1+R)^2} - k^2} \qquad (4.6)$$

Şekil-4,5'de filmlerin kırılma indislerinin dalga boyuna karşı grafiği verilmiştir. Görünür bölgede (400-700 nm) ortalama kırılma indisi değerleri hesaplanmıştır. Buna göre sırası ile 0,5 M, 1 M, 1,5M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmlerin kırılma indisi değerleri yaklaşık olarak 1.87, 2.02 ve 2.1 olarak hesaplanmıştır. TSS miktarına bağlı olarak filmlerin kristallik miktarında artış olması, filmi oluşturan tanecik büyüklüklerinin artması ve buna bağlı olarak taneler arasındaki boşlukların daha küçük olması ve yoğunluğun yüksek olmasından dolayı ışığın hızı azalmış dolayısıyla kırılma indisi artış göstermiştir. Yapılan SEM analizleri bunu desteklemektedir. Hesaplanan bu değerler literatürde

hesaplanan γ-MnS kırılma indisi ile uyum içerisindedir (Hannachive Maghraoui-Meherzi, 2017 ; Sandra vd., 2003).



Şekil 4.5. 0,5,1,1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin kırılma indisi- dalga boyu değişimi.

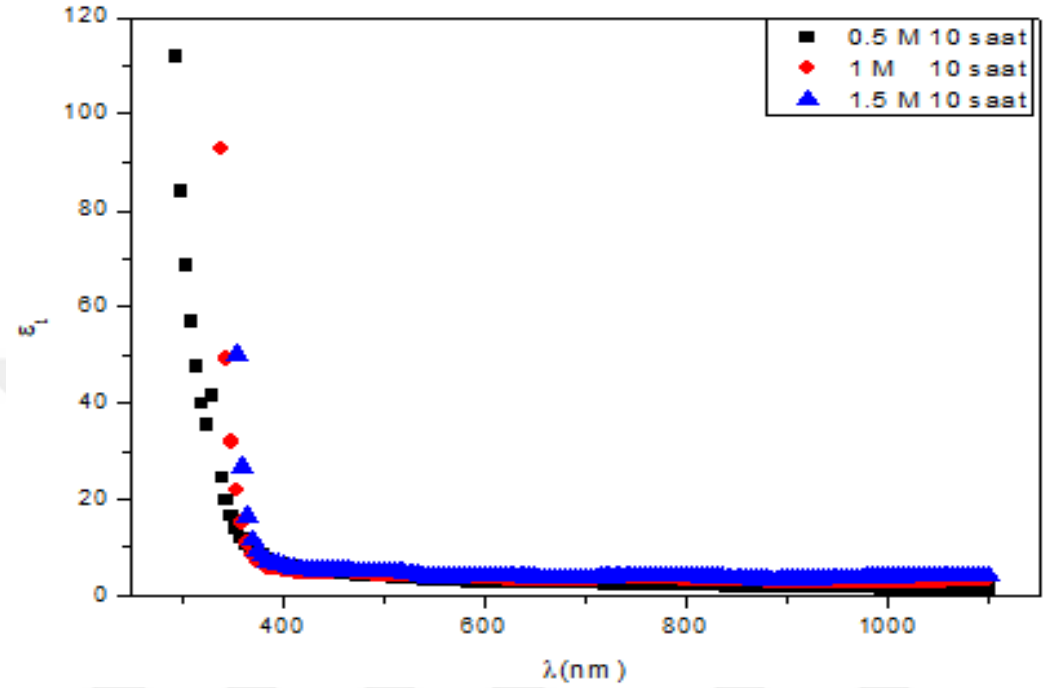
Kompleks dielektrik sabiti $\varepsilon^* = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ ile verilir. Burada ε_1 dielektrik sabitinin gerçek kısmı depolanan enerjiyi, ε_2 dielektrik sabitinin imajiner kısmı ortamdaki enerji kaybını göstermektedir (Farea vd., 2008). Dieletrik sabitinin gerçek ve imajiner kısmı kırılma indisi ve sönüm katsayısına bağlı olarak sırasıyla denklem (4.7) ve denklem (4.8)'de hesaplanmıştır (Göde vd., 2007).

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \tag{4.7}$$

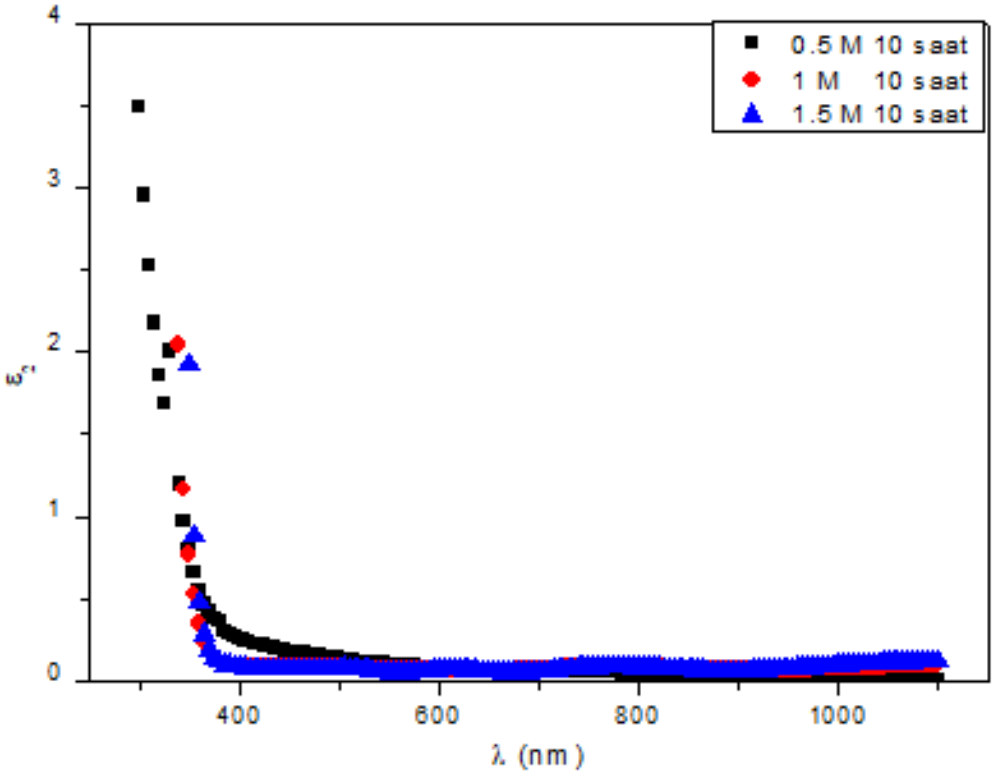
$$\varepsilon_2 = 2nk \tag{4.8}$$

Şekil-4.6 ve Şekil-4.7 filmlerin sırasıyla dielektrik sabitinin gerçek ve imajiner kısımlarının dalga boyuna karşı değişimini göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi dielektrik sabitinin gerçek kısmı imajiner kısmından daha

yüksek bulunmuştur. 0,5 M, 1 M,1,5 M TSS kullanılarak elde edilen γ-Mns filmlerin görünür bölgede reel kısmın ε_1 değeri 3.6, 4.13, 4.54 ve imajiner kısmın ε_2 değeri 0.121, 0.077, 0.066 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.6. 0,5,1,1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin dielektrik sabitinin reel kısımlarının dalga boyuna karşı değişimi



Şekil 4.7. 0,5,1,1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin dielektrik sabitinin imajiner kısımlarının dalga boyuna karşı değişimi.

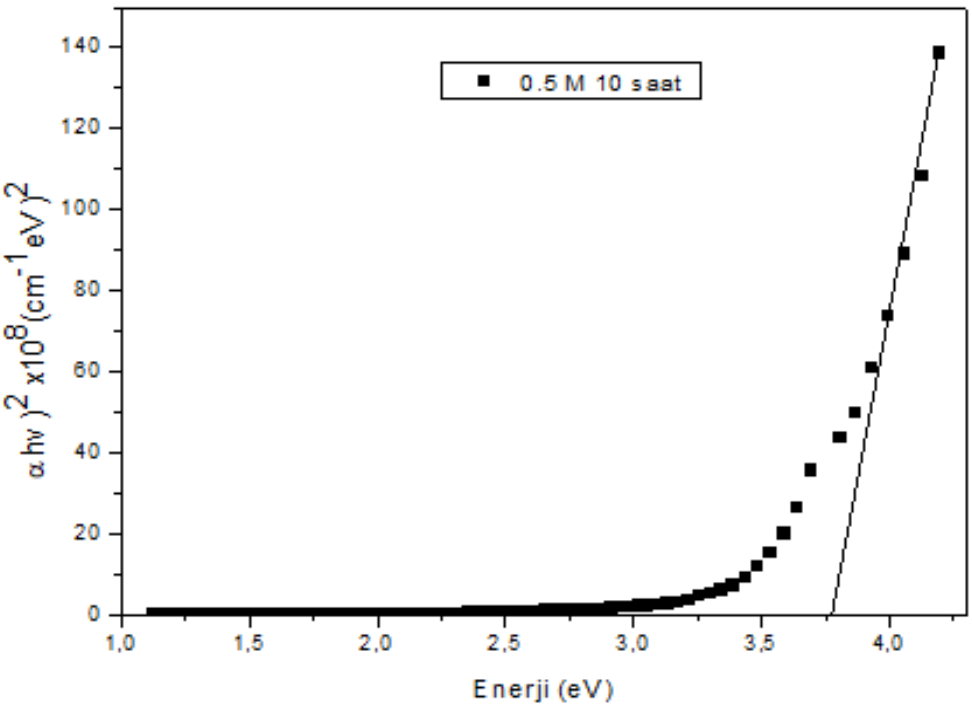
Filmin enerji bant aralığı (E_g) değeri aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır (Ulutaş, 2004).

$$\alpha h\upsilon = K\left(h\upsilon - E_g\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (4.9)$$

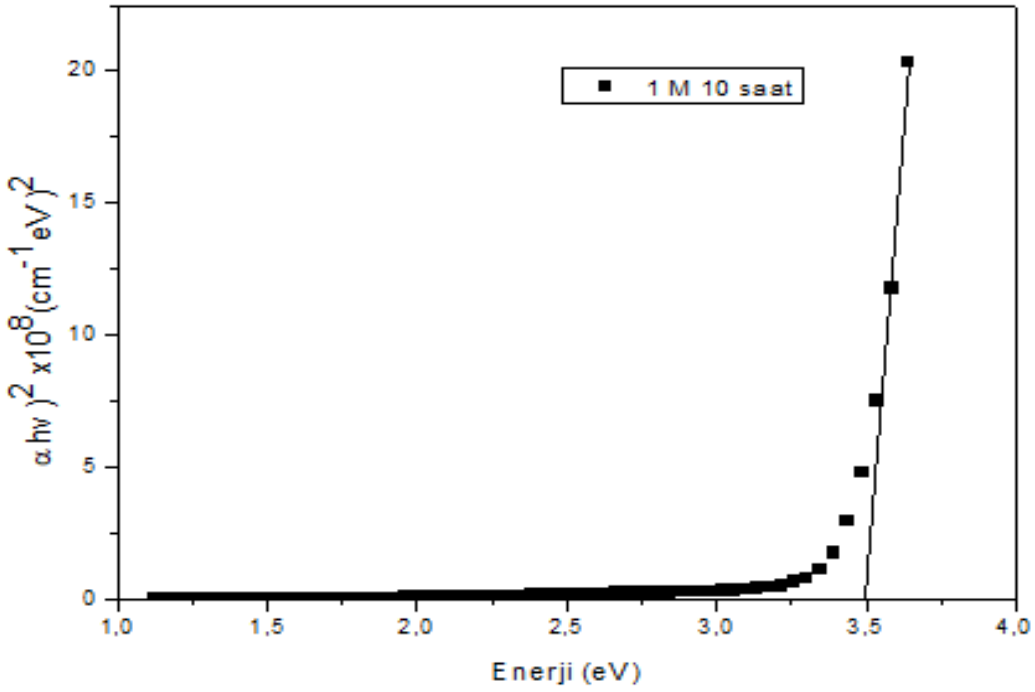
Burada, K sabit bir değeri, α soğurma katsayısını, h Planck sabitini ve υ foton frekansını göstermektedir. MnS ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri $(\alpha h\upsilon)^2$'nin, hυ foton enerjisine karşılık grafiğinden yararlanılarak elde edilmiştir.

Şekil 4.8, şekil 4.9, şekil 4.10'dan$(\alpha h\upsilon)^2$' nin enerjiye $(h\upsilon)$ karşı grafiği görülmektedir. $(\alpha h\upsilon)^2 - h\upsilon$ grafiğinde, grafiğin lineer kısmının $h\upsilon$ eksenini $(\alpha h\upsilon)^2 = 0$'da kestiği nokta belirlenerek enerji bant aralığı (E_g) değerleri hesaplanmıştır. 0,5 M, 1 M, 1,5 M TSS kullanılarak elde edilen γ-MnS filmlerin enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 3.77 eV, 3.47 eV ve 3,42 eV olarak hesaplanmıştır. TSS miktarına bağlı olarak yasak band aralığı azalmıştır. Hesaplanan bu değerler literatürde verilen değerler ile uyumludur (Hannachi

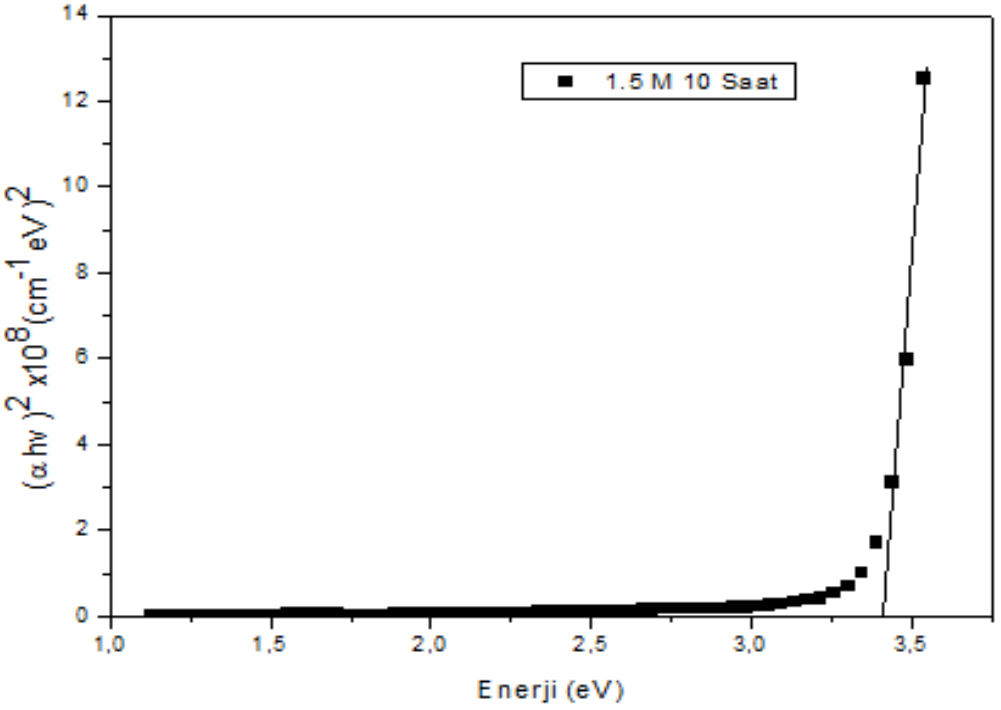
vd.,2016; Ulutaş vd., 2020). Literatürde bu değer genel olarak 2,03 olarak kabul edilmiştir. Literatürde yasak enerji aralığının azalması tanecik boyutunun artmasına bağlı olarak tane sınırı bariyer yüksekliğinin azalması ile açıklanmıştır (Pankaj ve Vedeshwar, 2001).



Şekil 4.8. 0.5 M TSS kullanılarak elde edilen filmin $(\alpha h\nu)^2$- enerji değişimi.



Şekil 4.9. 1M TSS kullanılarak elde edilen filmin $(\alpha h\nu)^2$-enerji değişimi.

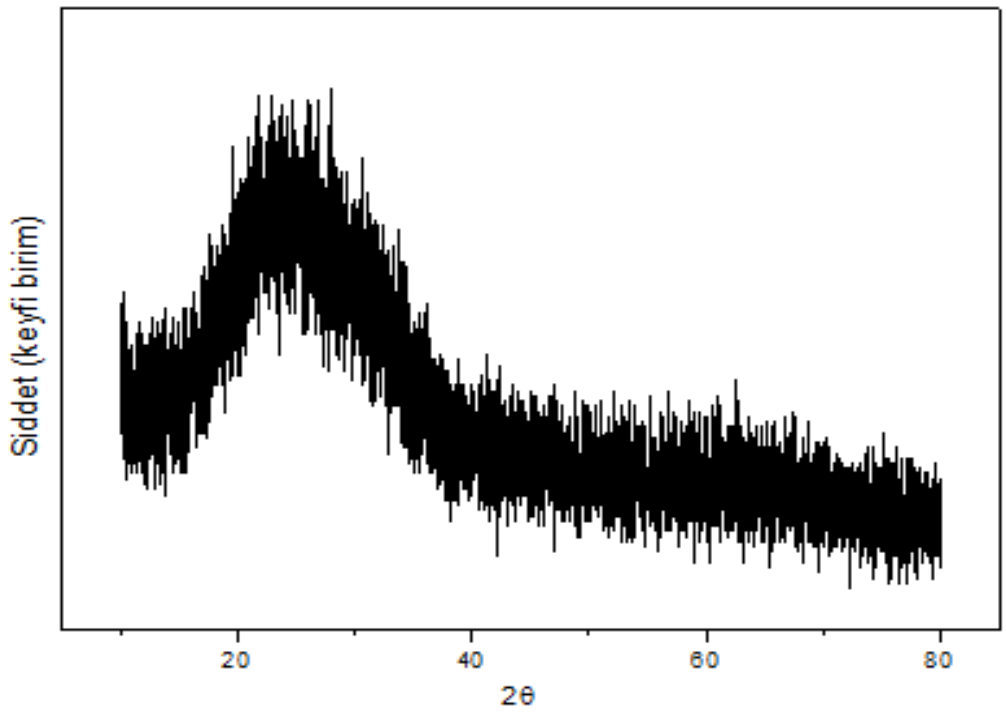


Şekil 4.10.1. 5 M TSS kullanılarak elde edilen filmin $(\alpha h\nu)^2$- enerji değişimi.

4.2. Filmlerin Yapısal Özellikler

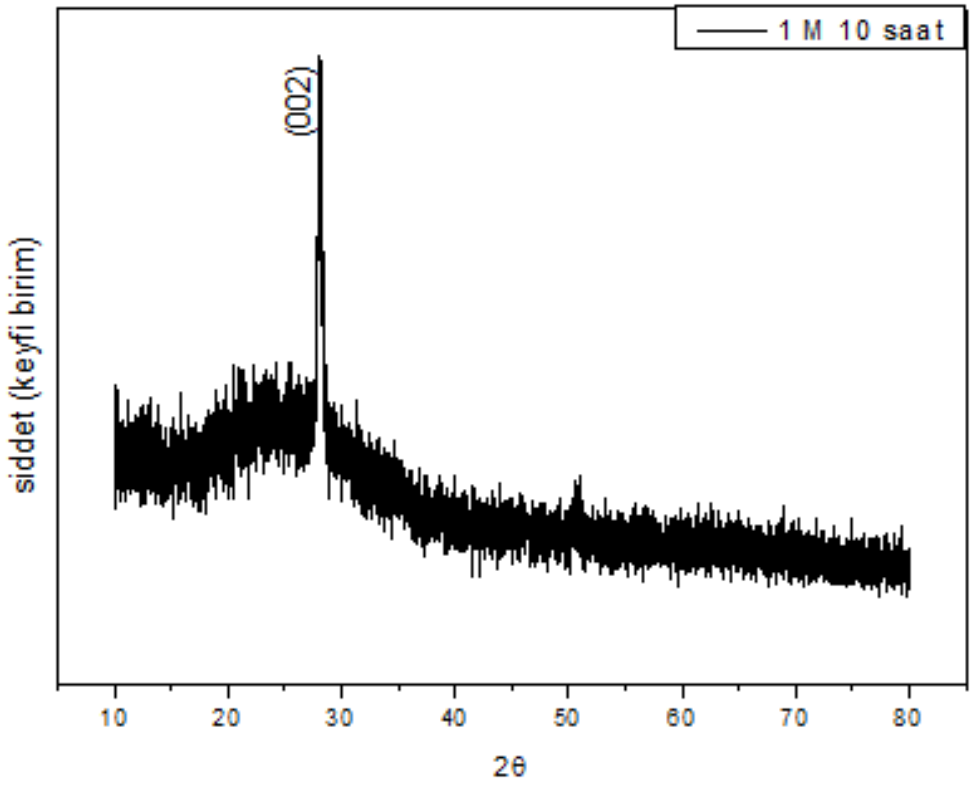
MnS ince filmleri Kimyasal Depolama Yöntemi kullanılarak, farklı konsantrasyonlarda (0.5 M, 1 M, 1.5 M) TSS kullanılarak cam alttabanlar üzerinde elde edilmiştir. Filmlerin X-ışını analizleri Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezinde (MEİTAM) bulunan Rigaku Smart Lab Difraktometre Sistemi (CuKα 1, 1.54059 Å, 40 kV, 30 mA, tarama hızı 3.0352 derece/dakika) kullanılarak 2 θ =10°-80° aralığında yapılmıştır. Filmlerin X-ışını kırınım desenleri kullanılarak kristalleşme durumu, düzlemler arası uzaklık (d), kristal yönelimi, Miller indisleri (hkl) gibi yapısal özellikler incelenmiştir.

Şekil-4,11'da 0.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin kırınım deseni elde edilmiştir. Kırınım deseninden dikey eksen kırınım ışık şiddetini, yatay eksen θ Bragg kırılma açısı olmak üzere 2θ'yı göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi film amorf yapıda oluşmuştur.



Şekil 4.11. 0.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin kırınım deseni.

Şekil-4,12'de 1 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmine ait kırınım deseni verilmiştir. 0.5 M TSS kullanımında amorf yapı içerisinde oluşan film, 1M TSS kullanıldığında kristalleştiği, kırınım şiddetinin yüksek olduğu ve tek bir pik verdiği görülmüştür.



Şekil 4.12. 1M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin kırınım deseni.

Şekilde görüldüğü gibi 2θ =28.13^{o} de keskin bir pik gözlenmiştir. Bu pikten sorumlu olan atom düzlemleri arasındaki d-aralığı bragg kırınım yasasından yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (4.10)$$

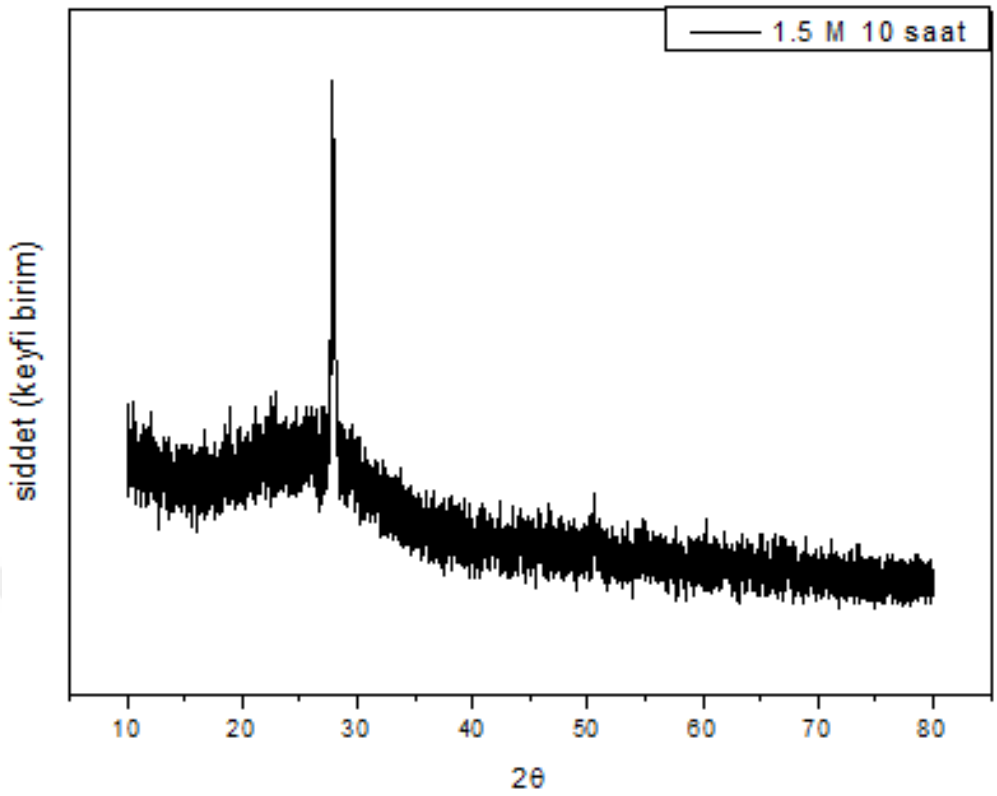
Kırılma açısına bağlı olarak düzlemler arası uzaklık 3.17 Å olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değer çizelge 1 de verilen γ-MnS'nin standart PDF (No: 040–1289) kartı ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda filmin gözlenen, standart kırılma açıları ile düzlemler arası uzaklıklarının uyumlu oldukları görülmüştür. 1 M TSS kullanılarak elde edilen γ-MnS filmin c-yönünde

(002) düzlemi boyunca tercihli bir yönelime sahip olduğu, polikristal yapıda ve hegzagonal fazda oluştuğu tespit edilmiştir.

Çizelge4.1. MnS'nin PDF=40-1289 StandartKartı

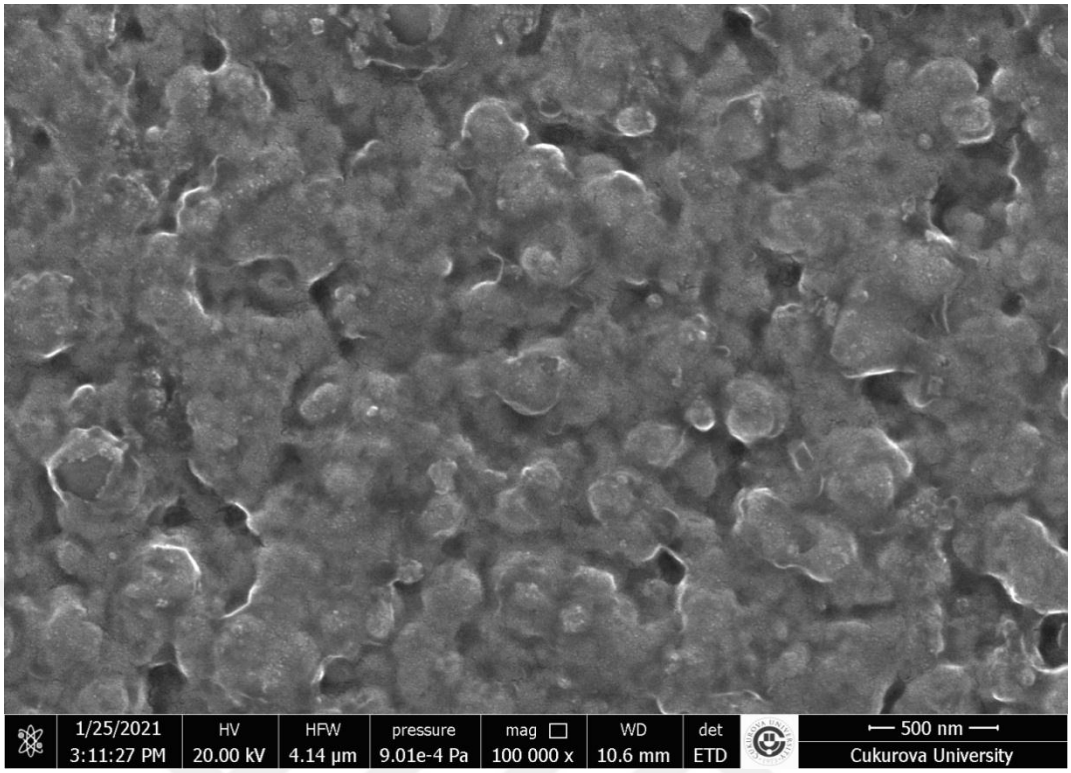
d(Å)	I(f)	(hkl)	2θ	d(Å)	I(f)	(hkl)	2θ
3.4490	98	(100)	25.810	1.3450	13	(203)	69.877
3.2250	100	(002)	27.637	1.3030	8	(210)	72.479
3.0410	75	(101)	29.346	1.2770	8	(211)	74.198
2.3540	24	(102)	38.200	1.2075	18	(212)	79.273
1.9890	98	(110)	45.569	1.1487	7	(300)	84.222
1.8230	60	(103)	49.989	1.1140	12	(213)	87.491
1.7230	9	(200)	53.110	1.0820	7	(302)	90.780
1.6930	61	(112)	54.127	1.0324	4	(205)	96.508
1.6650	9	(201)	55.114	0.9948	1	(220)	101.484
1.5200	2	(202)	60.897				

Şekil-4.13'de 1,5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmine ait kırınım deseni verilmiştir. $2\theta = 27.9^{o}$ de keskin bir pik gözlenmiştir. Kırılma açısına bağlı olarak düzlemler arası uzaklık 3.19 Å olarak hesaplanmıştır. 0.5 M TSS kullanımında amorf yapı içerisinde oluşan film, 1M TSS kullanıldığında polikristal yapıya dönüşmüştür. 1.5 M TSS kullanıldığında kırınım şiddetindeki artış devam etmiştir. Baskın olan (002) pikinin şiddetinin arttığı gözlenmiştir. TSS konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak filmin kristal özelliği artmıştır.



Şekil 4.13.1.5M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin kırınım deseni.

FE-SEM görüntüleri incelenerek filmlerin, yüzey görüntüsü, tabana tutunması, homojenliği ve yüzey kusurları gibi morfolojik özellikleri hakkındaki bilgiler elde edilebilir. Filmlerin FE-SEM ölçümleri Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezinde (MEİTAM) bulunan ZeissSupra 55VP FEG SEM ve Çukurova Üniversitesi Merkezi araştırma LabaratuvarıFEI Quanta 650 Field Emission SEM cihazı kullanılarak alınmıştır.



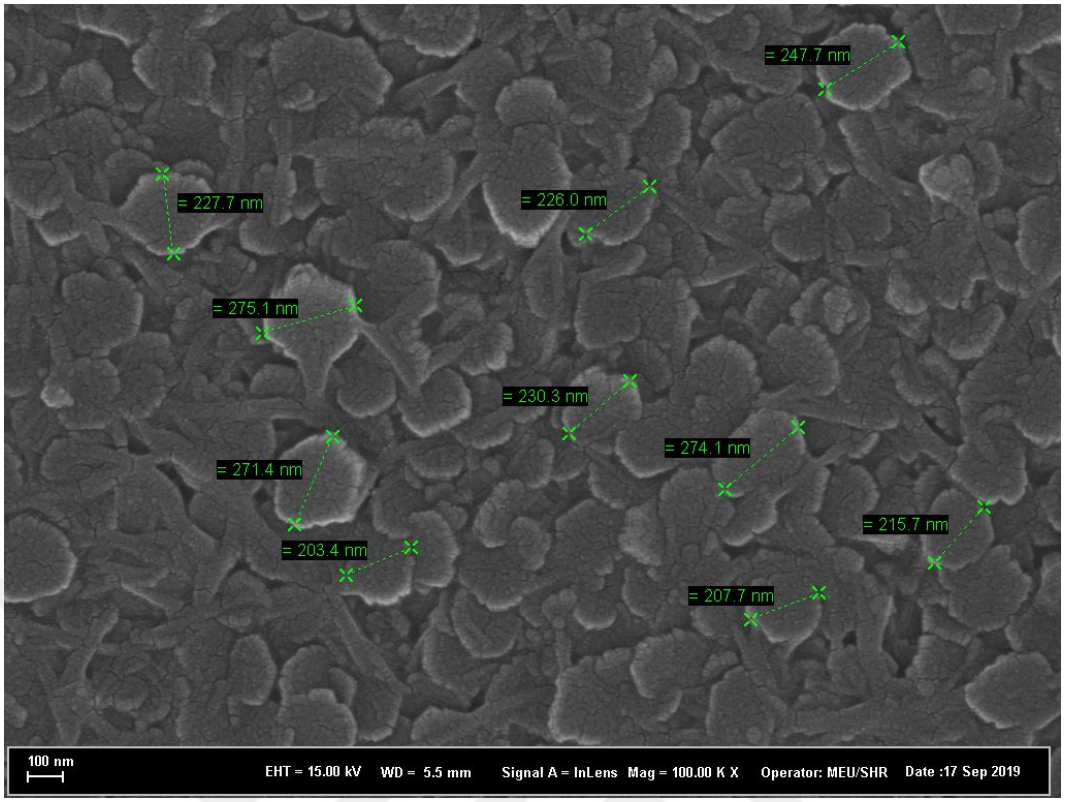
Şekil 4.14. 0.5M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü.

Şekil 4.14 ’ de 0.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü verilmiştir. Kompleksleştirici miktarının az olmasından dolayı reaksiyon hızlı gerçekleşmiştir. Film homojen olmayan şekilde dağılmıştır. Filmin bazı noktalarında büyük adacıklar oluşurken diğer noktalarında küçük adacıklar oluşmuştur. Bu adacıklar arasında boşluklar bulunmaktadır. Film alttaban üzerine birikmiş çökelek görüntüsü vermektedir.



Şekil 4.15. 1 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü.

Şekil 4.15' de 1 M TSS kullanılarak elde edilen γ-MnS filmin FE-SEM görüntüsü verilmektedir. 0.5 M TSS kullanılarak elde edilen filmde gözlenen düzensiz adacıkların aksine 1 M TSS kullanılarak elde edilen film tüm yüzeye homojen dağılmış olup, tanecikler arasında boşluklar bulunmamaktadır. Şekilden görüldüğü gibi kristal özelliği artış göstermiş olup, tanecik boyutu ortalama 150 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.16. 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsü.

Şekil 4.16' de 1.5 M TSS kullanılarak MnS filmin FE-SEM görüntüsü verilmiştir. MnS filmin cam alttabana iyi tutunduğu ve çok sayıda plaka-benzeri taneciklerden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, filmin homojen bir dağılım gösterdiği, filmi oluşturan tanecikler arasında herhangi bir boşluğun olmadığı, sıkı bir yapıda oluştuğu yaprak şeklinde olduğu görülmüştür.Tanecik boyutu ortalama 240 nm olarak gözlenmiştir. XRD analizlerinden TSS miktarına bağlı olarak filmlerin amorf yapıdan kristal yapıya dönüştüğü kırınım pik şidettinin artığı gözlemlenmiştir. FE-SEM görüntüleri bunu desteklemektedir. Optik geçirgenlik TSS konsantrasyonuna bağlı olarak azalmıştır. Filmlerin tanecik boyutunun artması, tanecikler arasında boşluğun görülmemesi filmlerin daha düşük geçirgenliğe sahip olmasını açıklamaktadır.

Bir kristalde dislokasyon yoğunluğu (δ); kristalin belli bir kısmında bulunan dislokasyonların sayısının bir ölçüsü veya birim alanı kesen çizgisel düzensizliğin sayısı olarak da tanımlanabilir. Ayrıca, bir kristalde birim yüzey alandaki kristallerin sayısı N ile verilir. γ-MnS filmleri için dislokasyan

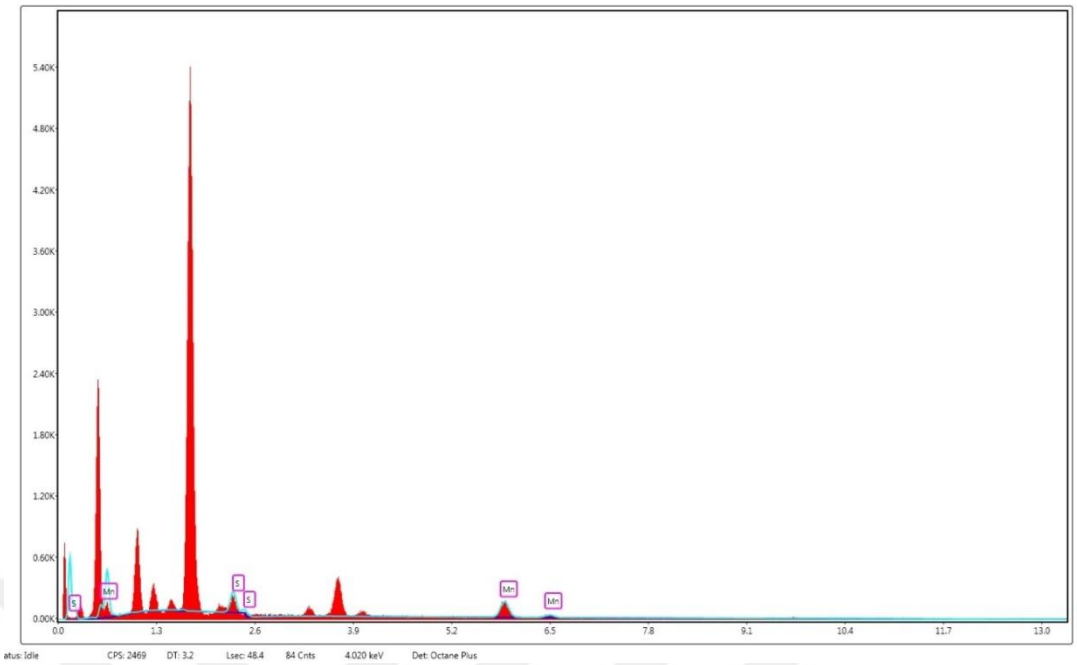
yoğunluğu (δ) ve birim yüzey alandaki kristallerin sayısı (N), filmlerin tanecik büyüklüğü değerleri kullanılarak denklem (4.11) ve denklem (4.12) kullanılarak hesaplanmıştır. Burada, G tanecik büyüklüğü, t film kalınlığıdır (Ulutaş vd., 2020).

$$\delta = \frac{1}{G^2} \tag{4.11}$$

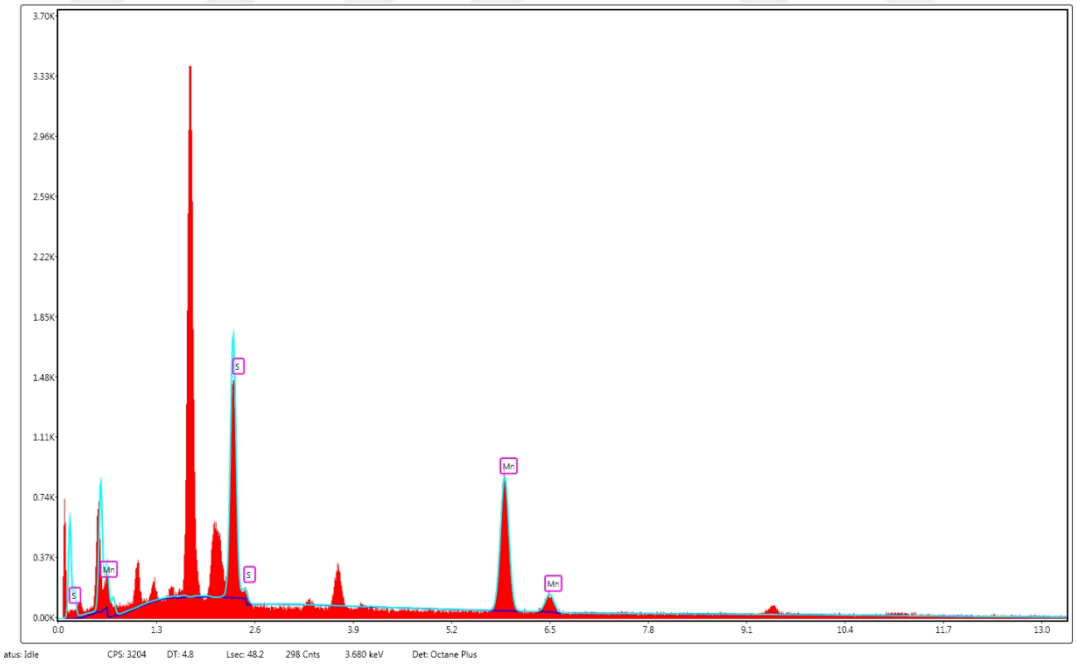
$$N = \frac{t}{G^3} \tag{4.12}$$

1 M, 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen γ-MnS filmlerin dislokasyon yoğunluğu ve birim yüzey alandaki kristallerin sayısı sırasıyla $4x10^{-5}$ nm^{-2}, 1×10^{-5} nm^{-2} ve 2×10^{-4} çizgi/nm^2, 9×10^{-4} çizgi/nm^2 olarak hesaplanmıştır. Dislokasyon yoğunluğu kristalleşmenin bir göstergesidir ve dislokasyon yoğunluğunun büyük olması kristalleşmenin az olduğunu ifade eder. Hesaplanan dislokasyon yoğunluğu değerlerine bakılırsa 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen γ-MnS filmin, 1M TSS kullanılarak elde edilen γ-MnS filmden daha iyi kristalleştiği söylenebilir.

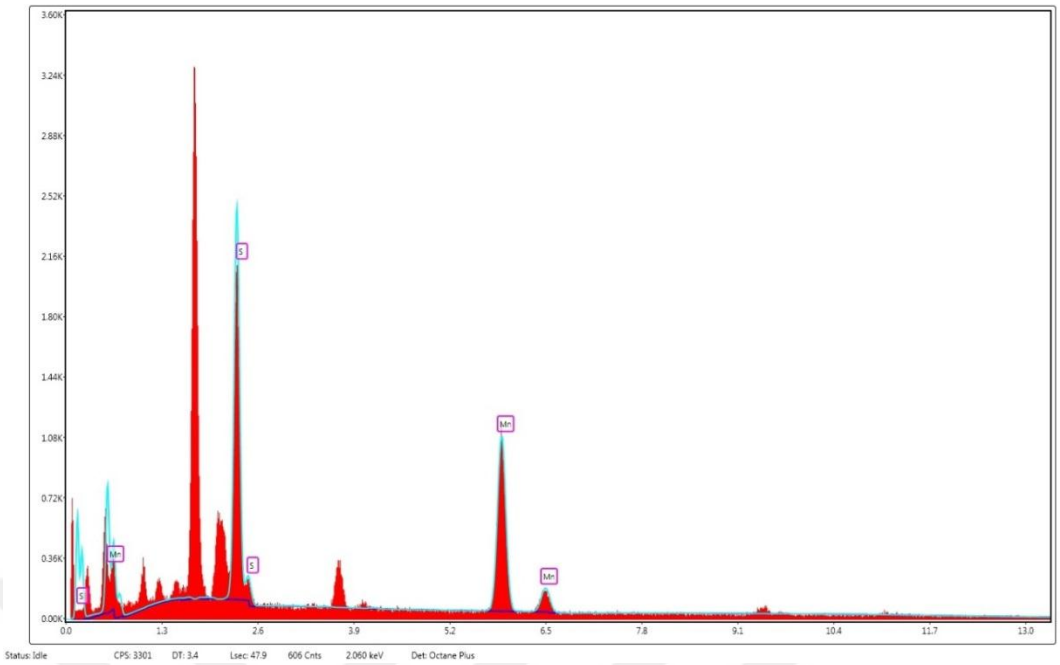
MnS filmlerini oluşturan Mn ve S elementlerinin atomik yüzdeleri EDAX analizi yapılarak bulunmuştur. Şekil 4.17, şekil 4.18, şekil 4.19' de, 0.5 M, 1 M, 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin EDX desenleri ve bu filmlere ait filmleri oluşturan Mn ve S elementlerinin ağırlık % ve atomik % çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.17. 0.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin EDX deseni.



Şekil 4.18. 1 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin EDX deseni.



Şekil 4.19. 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin EDX deseni.

Çizelge 4.2.Tri Sodyum Sidratkonsantrasyonuna bağlı olarak S ve Mn için Ağırlık % Atomik %.

Tri Sodyum Sidrat Konsantrasyonu	**Element**	**Ağırlık %**	**Atomik %**
0.5 M	S	30.01	42.35
	Mn	69.99	57.65
1M	S	33.36	46.17
	Mn	66.64	53.83
1.5M	S	36.09	49.18
	Mn	63.91	50.82

0.5 M TSS kullanıldığında filmi oluşturan elementlerin atomik yüzdeleri oranı % Mn ve % S ortalama olarak 1:0.74, 1M TSS kullanımında bu oran 1:0.85 ve 1.5M TSS kullanıldığında 1:0.96 olarak ölçülmüştür. TSS miktarının artması ile reaksiyon hızı azalmış olup film daha düzenli yapıda iyon - iyon etkileşimi ile oluşmuştur. Filmler stokyometrik olarak elde edilmiştir.

4.3. Filmlerin Elektriksel Özellikler

40^{o}C'de 0.5 M, 1 M, 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS ince filmlerin taşıyıcı mobilitesini (μ) ve öz dirençlerini (ρ) belirlemek için filmlerin üzerine gümüş boyası ile kontaklar oluşturulmuştur ve bu filmlerin ölçümleri Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Yarıiletken İnce Film Labaratuvarında bulunan Hall Ölçüm Sistem'i (HS-3000 Manual Ver 3.5) ile yapılmıştır. Yapılan bu ölçümler sonucunda filmler n-tipi özellik göstermiş olup sırasıyla mobiliteleri 33.01, 36.93, 56.53 $cm^2(Vs)^{-1}$ ve elektriksel öz dirençler $10.03x10^5$, $9.6x10^5$ ve $4.1x10^5$ (Ωcm) ölçülmüştür. Ölçülen öz direnç değeri literatürde verilen (Lokhande vd., 1991) değerlerinden düşük, (Ulutaş vd., 2020) değerleri ile uyum içerisindedir. Film kalınlığına bağlı olarak özdirenç değerinin azalması filmin tanecik boyutunun artması ile tanecikler arasında boşlukların azalmasından dolayı özdirenç azalmıştır. Ayrıca buna bağlı olarak mobilite artmıştır. Literatürde yapılan çalışmada benzer etki gözlenmiştir (Prathap vd.,2007).

5. SONUÇ

γ-MnS ince filmleri 40 ^{0}C'de 0,5 M, 1 M, 1.5 M TSS kullanılarak elde edilmiştir. Filmler ardışık olarak iki kez daldırılmış olup her bir daldırma için 5 saat süre tutulmuştur. Elde edilen γ-MnS ince filmlerin oda sıcaklığındaki optik geçirgenlik değerleri, UV-visible spektofotometresi kullanılarak 300-1100 nm aralığında yapılmıştır. Görünür bölgede (400-700 nm) 0,5 M TSS kullanılarak elde edilen filmin oda sıcaklığındaki ortalama geçirgenlik değeri % 71, 1 M kullanımında % 64 ve 1.5 M kullanımda % 61 olarak ölçülmüştür. Görünür bölgede (400-700 nm) filmlerin oda sıcaklığındaki ortalama yansıma değerleri ise 0,5 M TSS kullanımında % 9 iken, 1 M kullanımında % 11'e, 1.5 M kullanımda % 13'e, kadar arttığı gözlenmiştir.

MnS filmlerin soğurma katsayısı değerleri 10^4 cm^{-1} boyutunda hesaplanmış olup; sönüm katsayıları 0,5 M, 1 M,1.5 M TSS kullanımı için λ=550 nm' de sırasıyla 0.027, 0.019 ve 0,013 olarak hesaplanmıştır.

0,5 M, 1 M, 1,5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmlerin kırılma indisi değerleri görünür bölgede (400-700 nm) yaklaşık olarak 1.87, 2.02 ve 2,1 olarak hesaplanmıştır. TSS konsantrasyonunun artması ile kırılma indisinin arttığı görülmüştür. Filmlerin dielektrik sabitlerinin sırasıyla reel kısımları ε_1 değerleri 3.6, 4.13 4.54 ve imajiner kısımları ε_2 değerleri 0.121, 0.077, 0.066 olarak hesaplanmıştır.

0,5 M, 1 M, 1,5 M TSS kullanılarak elde edilen γ-MnS filmlerin enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 3.77 eV, 3.47 eV ve 3,42 eV olarak hesaplanmıştır. TSS miktarına bağlı olarak yasak enerji aralığı azalmıştır.

X ışınları kırınım desenlerinden 0.5 M TSS kullanıldığında elde edilen filmlerin amorf yapıda oluştuğu görülmüştür. 0.5 M TSS kullanımında amorf yapı içerisinde oluşan film, 1M TSS kullanıldığında kristalleştiği, kırınım şiddetinin yüksek olduğu ve 2θ =28.13^o de keskin bir tek pik verdiği gözlenmiştir bu pikten sorumlu olan düzlemler arası uzaklığı 3.17 Å olarak hesaplanmıştır. Filmin (002) düzlemi boyunca hegzagonal yapıda c ekseni boyunca kristalleştiği görülmüştür.

1,5 M TSS kullanımında filmin sahip olduğu (002) pikinin kırınım şiddetinin arttığı gözlenmiştir.

FE-SEM analizleri sonucunda 0.5 M TSS kullanılarak elde edilen filmin düzensiz adacıklar şeklinde alttaban üzerine büyüdüğü ve çökelek görünümüne sahip olduğu gözlenmiştir. 0.5 M TSS kullanılarak elde edilen filminde gözlenen düzensiz adacıkların aksine 1 M TSS kullanılarak elde edilen film tüm yüzeye homojen dağılmış olup, tanecikler arasında boşluklar oluşmamıştır. Bu filmin tanecik boyutu ortalama 150 nm olarak hesaplanmıştır. 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen MnS filmin FE-SEM görüntüsünden filmin cam alttabana iyi tutunduğu ve çok sayıda plaka-benzeri taneciklerden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, filmin homojen bir dağılım gösterdiği, filmi oluşturan tanecikler arasında herhangi bir boşluğun olmadığı, sıkı bir yapıda oluştuğu yaprak şeklinde olduğu görülmüştür. Tanecik boyutu ortalama 240 nm olarak hesaplanmıştır.

1 M, 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen γ-MnS filmlerin dislokasyon yoğunluğu ve birim yüzey alandaki kristallerin sayısı sırasıyla $4x10^{-5}$ nm^{-2}, 1×10^{-5} nm^{-2} ve 2×10^{-4} çizgi/nm^2, 9×10^{-4} çizgi/nm^2 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre 1.5 M TSS kullanılarak elde edilen γ-MnS filmin, 1M TSS kullanılarak elde edilen γ-MnS filmden daha iyi kristalleştiği gözlenmiştir.

0.5 M TSS kullanıldığında filmi oluşturan elementlerin atomik yüzdeleri oranı % Mn ve % S ortalama olarak 1:0.74, 1M TSS kullanımında bu oran 1:0.85 ve 1.5 M TSS kullanıldığında 1:0.96 olarak ölçülmüştür. TSS miktarının artması ile reaksiyon hızı azalmış, film daha düzenli yapıda iyon - iyon etkileşimi ile oluşmuştur. Filmler stokyometrik olarak elde edilmiştir.

Yapılan bu ölçümler sonucunda filmler n-tipi özellik göstermiş olup 0,5 M, 1 M, 1,5 M TSS kullanımına bağlı olarak filmlerin mobilite değerleri sırasıyla 33.01, 36.93, 56.53 $cm^2(Vs)^{-1}$ ölçüldüğü görülmüştür. Ayrıca elektriksel öz dirençler $10.03x10^5$, $9.6x10^5$ ve $4.1x10^5$ (Ωcm) olarak ölçülmüştür.

Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda MnS ince filmlerin n tipi özellik göstermeleri ve yüksek geçirgenliğe sahip olmasından dolayı başta güneş pillerinde pencere materyali olmak üzere pn eklemli diyotlarda ve heteroeklem

malzemelerde kullanılabilir. Ayrıca kimyasal depolama yönteminde sıcaklık, ortamın asidik özelliği, alttaban ve kompleksleştirci parametreleri kullanılarak film elde edilebilir bu parametrelerin TSS kullanılarak elde edilen film oluşumu üzerindeki etkileri çalışılabilir.

KAYNAKLAR

Amara Z.,Khadraoui, M., Miloua, R., Boukhachem, A., Ziouche, A., Nakrela, A., Bouzidi, A. 2020. Unraveling The Effect of Bi_2S_3 on The Optical, Electrical and Magnetic Properties of γ-MnS-based Composite Thin Films. **Physica B**,585:412-421.

Akat, E. 2012. Katıhal Fiziği Temelleri. 2.Baskı. Papatya Yayıncılık, 26-171s.,Adana.

Azaroff L. 1960. Introduction to Solids. McGraw-Hill Book Company, Inc. 310-350p., New York.

Baz, Z. 2008. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark DepolamaYöntemiyle Çinkonitrür (Zn3N2) Üretimive Optiksel Özellikleri. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 33-38s., Adana.

Blood, P. and Orton, J., 1992, The Electrical Characterization of Semiconductor: Majority Carriers and Electron States, **N.H. March, Ed. Acad. Press**, London.

Caferov, T. 1998. Yarıiletken Fiziği. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-YayınMerkezi, 200-201s.,İstanbul.

Caferov, T. 2000. Katıhal Elektroniği. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, 234s.,İstanbul.

Chakia S. H., Chauhana, S. M., Tailor, J.P., Deshpandea, M.P. 2017. Synthesis of Manganese Sulfide (MnS) Thin Films by Chemical Bath Deposition and Their Characterization.**J. Mater. Res. technol**.,6(2):123-128.

Changhua A., Tanga, K., Liub, X., Lib, F., Zhoub, G., Qiana, Y.2003. Hydrothermal Preparation of α-MnS Nanorods From Elements.**J. Cryst. Growth**, 252:575-580.

Çetin Karakaya, G. 2014. Kramers-Kronig Dönüşümleri Kullanılarak Yarıiletken İnce Filmlerin Optik Parametrelerinin Belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 24s., Adana.

Çevlik, H.Ç. Sılar Yöntemi ile Hazırlanan Bakır(I) Oksit İnce Filmlerin Fiziksel Özeliklerinin Araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,32-33s.,Adana.

Das, R. and Pandey. S. 2011. Comparison of Optical Properties of Bulk and Nano Crystalline Thin Films of CdS Using Different Precursors.**Int.J. Mater. Sci.**,1(1):35-40.

David, L., Bradford, C., Tang, X., Graham, T.C.M. , Prior, K.A., Cavenett, B.C. 2003. Growth of Zinc Blende MnSand MnS Heterostructures by MBE Using ZnS as a Sulfur Source.**J. Cryst. Growth**,251:591-595p.

Dhanam, M., Kavitha, B., Shanmugapriya, M. 2009. Structural Analysis of CBD γ-MnS Thin Films.**Chalcogenide Lett.**,6:541-547.

Dikici, M. 2013. Katıhal Fiziği.3.Baskı. Seçkin Yayınları Fen Bilimleri Serisi. 27-311s., Ankara.

Durlu, T. 1992. Katıhal Fiziğine Giriş. Set ofset Ltd, 313s., Ankara.

Esen, R. 1986. Amorf Silisyum Karbür Filmlerin Hazırlanmasıve Çeşitli FizikselÖzelliklerin Ölçümü. Çukurova Üniversitesi, Fen BilimleriEnstitüsü, Doktora Tezi,1- 107s., Adana

Er, A. O. ,Farha, A. H. , Gumus,C. , Guneri, E. , Ufuktepe, Y. 2011.Morphology of Zinc Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis. **Optoelectron.Adv. Mater. - Rapid. Commun.**, 5 (12): 1286

Erol, A. ve Balkan, N. 2015. Yarıiletkenler ve Optoelektronik Uygulamaları. 2.Baskı. Seçkin Yayıncılık. 36-61s., Ankara

Fan, D. B., Yang, X. D., Wang, H., Zhang,Y. C.,Yan H. 2003.Photoluminescence of MnS Thin Film Prepared by Chemical Bath Deposition. **Physica B**,337:165–1

Farea, A. M. M., Kumar, S., Batoo, K. M., Yousef, A., Lee, C. G. andAlimuddin.2008.Structure and Electrical Properties of $Co_{0.5}Cd_xFe_{2.5x}O_4$ Ferrites.**J. Alloys Compd.**,464:1-2(361)

Ge, S.S., Zhang Q.X., Wang, X.T., Li, H., Zhang,L., Wei Q.Y . 2015. Photocathodic Protection of 304 Stainless Steel by MnS/TiO2 Nanotube Films Under Simulated Solar Light. **Surf. Coat.Tech.**,283:172-176

Göde, F., Gümüş, C., Zor, M. 2007. Influence of The Thickness on Physical Properties of Chemical Bath Deposited Hexagonal ZnS Thin Film.**J. Optoelectron. Adv. Mater.**,9 (7): 2186

Göde, F. Gümüş, C. 2009. Influences of Copper and Manganese Concentrations onThe Properties of Polycrystalline ZnS:Cu and ZnS:Mn Thin Films.**J. Optoelectron. Adv. Mater.**,11(4): 429.

Gümüş, C., Özkendir, O. M., Kavak, H., Ufuktepe, H. 2006 .Structural and Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by Spray PyrolysisMethod. **J. Optoelectron. Adv. Mater.**,8(1): 299.

Gümüş C., Ulutas, C., Esen, R., Ozkendir, O.M., Ufuktepe, Y. 2005. Preparation and Characterization of Crystalline MnS Thin Films by Chemical Bath Deposition.**Thin Solid Films**,492:1-5.

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

Güneri, E. 2009. Kimyasal Depolama Yöntemiyle SnS İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi,54s., Adana.

Hannachii 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. **J. Alloys Compd.**,6638:507-515.

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. **J. Solid State Chem.**, 247: 120-130.

Hook, J.R. and Hall, H.E.1997.Katıhal Fiziği (Çeviri: F.Köksal). 2. BaskıLiteratür Yayıncılık. 91-92s., İstanbul.

Kabak, M. 2004. X-IşınlarıKristalografisi. Bıçaklar Kitabevi, 234s., Adana

Karakaya, S. ve Özbaş, Ö. 2014. CdS:In Filmlerinin Optik, Yüzey ve Elektrik Özellikleri Üzerine Isıl Tavlamanın Etkisi. **Nevşehir Bilim Teknol. Derg.**, 3(1):1-7.

Kittel, C. 2014. Katıhal Fiziğine Giriş(Çeviri: G. Önengüt ve D. Önengüt,). 8.Baskı. Palme Yayınları. 11-181s., Ankara.

Köksal, F. ve Köseoğlu, R. 2015. Katıhal Fiziği.1. Baskı Nobel Akademik Yayıncılık Fen Bilimleri No:103, 9-30s., Ankara.

Köroğlu, G. 2005. Bileşik Yarıiletken Filmlerde Fotoiletkenlik Ölçümleri. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 94s.,Adana.

Lokhande, C.D.1991.Chemical Deposition of Metal Chalcogenide Thin Films. **Mater. Chem.Phys.**,27: 1.

Lokhande, C.D., Ennaoui, A., Patil, P.S., Giersig, M., Muller,M., Diesner, K. Tributsch, H. 1998. Process and Characterisation of Chemical Bath Deposited Manganese Sulphide (MnS) Thin Films. **Thin Solid Films**, 330:70-75.

Meyer, R.J. 1972. Indroduction to Classial and Modern Optics. Prentice-Hall,471-478p., Denver.

Michel, F.M, ve Schoonen, M.A.A., Zhang, X.V,. Martin, S.T., Parise, J.B. 2006. Hydrothermal Synthesis of Pure r-PhaseManganese(II) Sulfide with out the Use of Organic Reagents. **Chem. Mater.**, 18 (1726-1736).

Mott, N. F. ve Davis, E. A. 1979. Electronic Process in Noncrystalline Materials. Clarendon Press, Inc. 273-274pp., Oxford.

Neamen, D.A. 2007. Yarıiletken Fiziğine Giriş(Çeviri: M. Sağlam ve A. Ateş). 1.Baskı. Bizim Büro Basımevi Yayın- Dağıtım. 12-172s., Ankara.

Özalp, Ö. 2020. Genel Kimya 1 Laboratuvarı Ders Notları. Erciyes Üniversitesi, Kimya Bölümü, 8s., Kayseri.

Pankaj, T. ve Vedeshwar, A. G. 2001.Grain Size Dependent Optical Bandgap of CdI_2Films. **Bull. Mater. Sci.** Indian Academy of Sciences. 24(3): 297–300.

Pankove, J. I. 1971. Optical Process in Semiconductors. Dover Publications. Inc.422s., New York.

Pathan, H.M., Kale, S.S., Lokhande, C.D., Han, S.H., Joo. O.J. 2007. Preparation and Characterization of Amorphous Manganese Sulfide Thin Films by SilarMethod.**Mater. Res. Bull.**,42:1565-1569.

Pujari R. B., Lokhande, A.C., Yadav, A.A., Kim, J.H., Lokhande, J.H. 2016. Synthesis of MnS Microfibers for High Performance Flexible Supercapacitors.**Mater. Des.**, 108 (2016) : 510–517.

Prathap, P., Revath, N., Venkata Subbaiah, Y. P . ve Ramakrishna Reddy, K. T. 2007. Thickness Effect on Them İcrostructure, Morphology and OptoelectronicProperties of ZnS Films. **J. Condens. Matter.Phys.**, 20:3.

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.**J. Cryst. Growth**, 256: 12-19.

Shi ,Y., Xue, F., Li ,C., Zhao, Q., Qua ,Z. 2011. Preparation and Hydrothermal Annealing of Pure Metastable β-MnS Thin Films by Chemical Bath Deposition (CBD). **Mater. Res. Bull.**, 46: 483-486.

Streetman, B.G. 1980. Solid State Electronic Devices. Prentice Hall Int., New Jersey.

Swami V. I. ve Manikshete A. H. 2014. Preparation And Characterisation of Crystalline Manganese Sulphide Thin Films. **IOSR -JAP**, 6:38-42.

Turton R. 2005. Katıların Fiziği(Çeviri: Y.K. Yoğurtçu). 3.Baskı. Bizim Büro Basımevi Yayın-Dağıtım. 54-55s., Ankara.

Reddy, D.S., Reddy, D.R., Reddy, B. K., Reddy, A.M., Gunasekhar, K. R., Reddy, P.S. 2007. Annealing Effect on Physical Properties of Thermally Evaporated MnS Nanocrystalline Films. **J. Optoelektron. Adv. Mater.**, 9: 2019-2022.

Ulutaş, C. 2004. Kimyasal Depolama Yöntemi ile MnS İnce Filmlerin Elde Edilmesi ve Karekterizasyonu. Çukurova Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi. 34s.Adana.

Ulutaş, C. 2009. Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde EdilmişMnS İnce Filmlerin Özelliklerine Isısal Tavlamanın Etkisi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2-54-68s.,Adana.

Ulutas, C., Guneri, E., Kirmizigül, F., Altindemir, G., Gode, F., Gumus C. 2013. γ-MnS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition: Effect of Bath Temperature on Their Physical Properties. **Mater. Chem.Phys.**, 138:817.

Ulutaş C., Gunes, M., Gumus, C. 2018. Influence of Post-Deposition Annealing 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. Kimyasal Depolama Yöntemi ile Elde Edilen γ-MnS İnce Filmlerin Fiziksel Özellikleri Üzerindeki Etkileri. **Physica B: Condens.**,588:412(175).

Usoh C.I. ve Okujagu C.U. 2014. Spectral Analysis of Amorphous Thin Films of MnS Obtained Chemically by Varying Solution Concentrations.**J. Phys. Sci.**, 2:1-8.

Uyanık, C. 2011. X-Işınları Kristalografisi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, 9-71s., Edirne .

Yıldırım M. A.,Tuna Yıldırım, S., Cavanmirza, İ., Ates, A. 2016. Chemically Synthesis and Characterization of MnS Thin Films by Silar Method.**Chem. Phys. Lett.**, 647:73–78.

Yılmaz, A. 2011. Characterization of MnS Films Deposited by The Spray Pyrolysis Method**.Phys. Scr.**,83:5.

Yu X. Li-yun, C., Jian-feng, H., Jia, L., Jie, F., Chun-yan, Y. 2013. Influence of S/Mn Molar Ratio on The Morphology and Optical Property of γ-MnS Thin Films Prepared by Microwave Hydrothermal. **J. Alloys Compd.**, 549:1-5.

Yuvaloshini J. Ve Shanmugavadivu R. 2014. Effect of Annealing on Optical and Structural Properties of ZnS/MnS and MnS/ZnS Superlattices Thin Films for Solar Energy Application. **Optik**,125(2014):1775-1779.

Zhang, Y., Zhang, Z., Wang, S., Ma, X., Qian, Y. 2006. Synthesis and Characterization of α-MnS Polyhedrons and Spheres.**Mater. Chem. Phys.**,97:365-37.

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

Zuo, F., Zhang, B., Tang, X. And Xie, Y. 2007. Porous Metastable γ –MnS Networks: Biomolecule-assisted Synthesis and Optical Properties.**Nanotechnology**, 18: 6.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Zeynel BUDAK

Doğum Yeri ve Tarihi :Şemdinli/ 25.03.1983

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Sakarya Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Anadolu Üniversitesi İktisat Fakültesi İktisat Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi : Hakkâri Üniversitesi Yükseklisans Enstitüsü Fizik Bölümü

Yabancı Diller :

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

A) Bildiriler

Efect Of Trı Sodium Sidrat Complexing Salt On The Properties Of Chemical Bath Deposited MnS Thın Films. 2. INTERNATIONAL SCIENCES AND INNOVATION CONGRESS, ANKARA,22-23 Mayıs 2021.

İLETİŞİM

E-Posta Adresi : 181178010@hakkari.edu.tr

Tarih :…/..../.....

T.C
HAKKARİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORİJİNALLİK RAPORU

Tarih:…..…/…...../20……

Tez Başlığı / Konusu: Farklı Konsantrasyonlarda Tri Sodyum Sitrat Tuzu Kullanılarak Elde Edilen MnS İnce Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin Araştırılması

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 113 sayfalık kısmına ilişkin, ..……/……/…...….. tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından turnitin .intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 5 (Beş) dır. Uygulanan filtreler: Kabul ve onay sayfası hariç, Teşekkür hariç, İçindekiler hariç, Simge ve kısaltmalar hariç, Materyal ve yöntemler hariç, Kaynakça hariç, Alıntılar hariç, Tezden çıkan yayınlar hariç, 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Hakkari Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Zeynel BUDAK

Öğrenci No:181178010

Anabilim Dalı: Fizik

Statüsü:Y. Lisans ■ Doktora □

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

Doç. Dr. Cemal ULUTAŞ

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR

Doç. Dr. Can YILMAZ