

**ALÜMİNYUM KATKILI ZnO İNCE FİMLERİNİN
BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

OlcaY EREN
Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı
Eylül-2006

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Olca EREN'in "Alüminyum Katkılı ZnO İnce Fimlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri" başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tez 26.07.2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı Soyadı		İmza
Üye (Tez danışmanı) : Yard. Doç. Dr. MÜJDAT ÇAĞLAR		
Üye	: Yard. Doç. Dr. DENİZ HÜR	
Üye	: Yard. Doç. Dr. YASEMİN ÇAĞLAR	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
..... tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALÜMİNYUM KATKILI ZnO İNCE FİLMLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Olca EREN

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Yard. Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR

2006, 64 sayfa

Bu çalışmada, püskürtme yöntemi kullanılarak farklı Al oranlarında (%1, %3, %5) katkılanmış Al katkılı ZnO filmleri cam tabanlar üzerinde elde edilmiştir. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen filmlerin hekzagonal ve polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Yapılanma sabitleri, tanecik boyutları ve örgü sabitleri hesaplanmıştır. Filmlerin yasak enerji aralıkları dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak optik absorpsiyon ölçümleri ile araştırılmış ve değerlerinin 3,2-3,3 eV arasında olduğu bulunmuştur. Filmlerin ortalama optik geçirgenliklerinin %80'nin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Absorpsiyon spektrumlarından yararlanarak filmlere ait optik geçirgenlik, yansıma, kırılma indisi, sönüm katsayısı, dielektrik sabitleri gibi optik sabitleri de hesaplanmıştır.

Filmlerin elektrik özellikleri Van der Pauw metodu kullanılarak araştırılmış ve filmlerin öz direnç değerleri 0,26 Ωcm -1,13 Ωcm arasında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: ZnO, Püskürtme Yöntemi, Yapısal Özellikler, Optik Özellikler, Optik Sabitleri, Van der Pauw Yöntemi

ABSTRACT**Thesis****SOME PHYSICAL PROPERTIES OF
ALUMINUM DOPED ZnO THIN FILMS****Olcay EREN****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program****Supervisor: Asist. Prof. Dr. Müjdat ÇAĞLAR
2006, 64 pages**

In this work, Al doped ZnO thin films doped with different aluminum concentration (1%, 3%, and 5%) were deposited onto glass substrates by spray pyrolysis method. The structural, optical and electrical properties of non-doped and Al-doped ZnO films have been investigated. X-ray diffractometer measurements revealed that all the obtained films were polycrystalline with the hexagonal structure. Texture coefficient (TC), grain size values and lattice constants were calculated. The optical band gap of all the films have been investigated by the measurement of the optical absorbance as a function of wavelength and found to be between 3.2-3.3 eV. The average optical transmittance for the films was over 80% in the visible range. The optical constants such as reflective index, extinction coefficient, real and imaginary components of dielectric constants were also calculated by using absorption spectrum data.

The electrical properties of the films were investigated by using Van der Pauw method. The resistivity values of the films were found between 0.26 Ωcm -1.13 Ωcm .

Keywords: ZnO, Spray Pyrolysis, Structural Properties, Optical Properties, Optic Constants, Van der Pauw Method

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, bilimsel katkılarını gördüğüm ve tecrübelerinden yararlandığım saygı değer hocam sayın Yard. Doç. Dr. Müjdat Çağlar'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Optik absorpsiyon spektrumların çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına, X-ışınları kırınım desenlerinin çekilmesine izin veren Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini gördüğüm Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Yard. Doç.Dr. Yasemin Çağlar, Yard. Doç.Dr. Saliha Ilıcan hocalarıma da teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca beni hep destekleyen ve her koşulda benim yanımda olan anneme, babama ve ağabeyime çalışmam sırasında bana gösterdikleri anlayış ve sabır için teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca sevgili arkadaşım ve tez yoldaşım Seval Aksoy'a yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Olcay Eren

Eylül-2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
1.1. Giriş	1
1.2. İnce Film Büyütme Teknikleri	2
1.3. II-VI Bileşikleri	4
1.4. Çinko Oksit Bileşiğinin Özellikleri	5
1.5. Amaç	7
2. YARIİLETKENLER	8
2.1. Giriş	8
2.2. Katılarda Bant Oluşumu	8
2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has (Intrinsic)Yarıiletkenler.....	10
2.4. Katkılı (Impurity)Yarıiletkenler	11
3. KATKISIZ ve Al KATKILI ZnO İNCE FİLMLERİN	
ELDE EDİLMESİ	14
3.1. Giriş	14
3.2. Püskürtme (Spray Pyrolysis) Yöntemi	15
3.3. Katkısız ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Elde Edilmesi	15
3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması	15
3.3.2. Püskürtme kabini	16
3.3.3. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü	17
3.3.4. Püskürtme başlığı (Spray-Head)	17
3.3.5. Püskürtme basıncı	18
3.3.6. Çözelti akış hızı	18
3.3.7. Deneyin yapılışı	18

3.4.Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları	20
4. KATKISIZ VE Al KATKILI ZnO YARIİLETKEN	
İNCE FİLMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ	22
4.1. Giriş	22
4.2. X-Işını Elde Etme Teknikleri	22
4.3. X-Işını Kırınımı	23
4.4. Katkısız ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri	25
5. KATKISIZ ve Al KATKILI ZnO YARIİLETKEN	
İNCE FİLMLERİNİN ABSORPSİYON SPEKTRUMLARI	33
5.1. Giriş	33
5.2. Temel Absorpsiyon Olayı	34
5.2.1. Direkt bant geçişi	34
5.2.2. İndirekt bant geçişi	36
5.3. Katkısız ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Temel	
Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları	37
5.4. Yarıiletken Filmlerin Bazı Optik Özellikleri	45
5.5. Elde Edilen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin	
Optik Özellikleri	47
6. KATKISIZ ve Al KATKILI ZnO FİLMLERİNİN	
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ	53
6.1. Giriş	53
6.2. Van Der Pauw Metodu ile Akım-Voltaj Ölçümü	53
6.3. Katkısız ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Akım-Voltaj Grafikleri	56
7.TARTIŞMA VE SONUÇ.....	59
KAYNAKLAR	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Film büyümesi.....	3
1.2. Taban yüzeyinde olası yapışma yerleri	3
1.3. Çinko oksit bileşiğinin yapısı	6
2.1. Enerji bantlarının oluşumu (a) Serbest atomlara ait enerji düzeyleri (b) Katı haldeki atomların birbirine yaklaşmaları sonucu oluşturduğu bantlar (c) Katı haldeki atomların iç içe girerek oluşturduğu bantlar	9
2.2. Atomlar arası uzaklığın değişmesine bağlı olarak enerji bantlarının oluşması.....	10
2.3. (a) $T=0K$ sıcaklığında has yarıiletkenlerin enerji bant yapısı (b) $T>0K$ 'den yüksek sıcaklıklarda has yarıiletkenlerin enerji bant yapısı.....	11
2.4. (a) n-tipi yarıiletken elektron alışverişi ve iletkenlik (b) p-tipi yarıiletkende elektron alışverişi ve iletkenlik	12
3.1. Püskürtme kabini.....	16
3.2. Püskürtme başlığı	17
4.1. Sıcak katotlu tüp	23
4.2. NaCl kristalinin basit kübik yapısı	24
4.3. NaCl kristalinden elde edilecek ağ sabitleri d_1 , d_2 , d_3 olan üç farklı kırınım ağı.....	24
4.4. Paralel x-ışını demetinin ardışık iki kristal düzleminden yansıması	25
4.5. 450^0C taban sıcaklığında elde edilen katkısız ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni	28
4.6. 450^0C taban sıcaklığında elde edilen %1 Al katkılı ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni	28
4.7. 450^0C taban sıcaklığında elde edilen %3 Al katkılı ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni	29
4.8. 450^0C taban sıcaklığında elde edilen %5 Al katkılı ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni	29
4.9. Katkısız ve Al Katkılı ZnO ince filmlerinin katkı miktarıyla (002) doğrultusundaki yapılanma sabitinin değişimi	34
5.1. Yarıiletkenlerde absorpsiyon grafiği	33
5.2. Yarıiletkende direk bant geçişinin şematik gösterimi	34

5.3. Yarıiletkende indirek bant geçişinin şematik gösterimi	36
5.4. Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısının foton enerjisine göre değişiminden yasak enerji aralığının belirlenmesi	38
5.5.a) 450°C taban sıcaklığında elde edilen katkısız ZnO filminin temel absorpsiyon spektrumu, b) 450°C taban sıcaklığında elde edilen katkısız ZnO filminin $(\alpha h\nu)^2 \approx (h\nu)$ değişimi	41
5.6.a) 450°C taban sıcaklığında elde edilen %1 Al katkılı ZnO filminin temel absorpsiyon spektrumu, b) 450°C taban sıcaklığında elde edilen %1 Al katkılı ZnO filminin $(\alpha h\nu)^2 \approx (h\nu)$ değişimi	42
5.7.a) 450°C taban sıcaklığında elde edilen %3 Al katkılı ZnO filminin temel absorpsiyon spektrumu, b) 450°C taban sıcaklığında elde edilen %3 Al katkılı ZnO filminin $(\alpha h\nu)^2 \approx (h\nu)$ değişimi	43
5.8.a) 450°C taban sıcaklığında elde edilen %5 Al katkılı ZnO filminin temel absorpsiyon spektrumu, b) 450°C taban sıcaklığında elde edilen %5 Al katkılı ZnO filminin $(\alpha h\nu)^2 \approx (h\nu)$ değişimi	44
5.9. Katkısız ve %3 Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı geçirgenliklerinin grafikleri	48
5.10. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı yansıma katsayılarını grafiği	49
5.11. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı sönüm katsayılarını grafikleri	50
5.12. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı kırılma indislerinin grafikleri	51
5.13. Katkısız ve %3 Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı dielektrik sabitlerinin reel kısmının grafikleri	52
5.14. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı sanal dielektrik sabitlerinin grafikleri	52
6.1. Van der Pauw metoduyla öz direnç ölçümü	53
6.2. Van der Pauw metoduyla öz direnç ölçümünde kontakların yerleştirilmesi	54
6.3. $f(R_1 / R_2)$ ise düzeltme fonksiyonunun grafiği	55

6.4 Van der Pauw metodu ile öz direnç ölçümünde kullanılan	
numunelerin geometrik şekilleri	55
6.5. Katkısız ZnO filmlerinin sabit sıcaklıktaki akım-voltaj grafikleri	57
6.6. %1 Al katkılı ZnO filmlerinin sabit sıcaklıktaki akım-voltaj grafikleri	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri	5
3.2. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kalınlıkları	21
4.1. 450°C katkısız ve Al katkılı ZnO ince filmlerine ait örgü sabitleri ve yapılanma katsayıları	30
4.2. Katkısız ve Al Katkılı ince filmlerinin değişik yönelmelerine ait yapılanma faktörleri	31
4.3. 450°C Katkısız ve Al Katkılı ZnO ince filmlerine ait tanecik boyutu değerleri	32
6.1. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerin sabit sıcaklıktaki öz direnç değerleri.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

a	: Kristalografik örgü parametresi
d	: İki metal kontak arasındaki mesafe
d_0	: Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
e	: Elektronun yükü
E	: Elektrik alan
E_a	: Akseptör enerji seviyesi
E_c	: İletim bandındaki minimum enerji seviyesi
E_d	: Donör enerji seviyesi
E_f	: Son durum enerji seviyesi
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_i	: İlk durum enerji seviyesi
eV	: Elektron volt
$f(E)$	: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
h	: Planck sabiti
I	: Materyali geçen elektromagnetik dalganın şiddeti
I_0	: Materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddeti
$\vec{k}$	: Dalga vektörü
m_e^*	: Elektronun etkin kütlesi

m_h^*	: Holün etkin kütlesi
m_0	: Serbest elektron kütlesi
m	: Eğim
M	: Molarite
N	: İletim bandındaki elektron yoğunluğu
N_i	: Has yarıiletkende taşıyıcı yoğunluğu
N_0	: İletim bandındaki birim enerji başına düşen tuzak yoğunluğu
P	: Valans banındaki hol yoğunluğu
t_f	: Film kalınlığı
T	: Sıcaklık
V	: Uygulanan voltaj
A	: Lineer absorbsiyon katsayısı
ϵ_0	: Boşluğun permivitesi
ϵ	: Materyalin dielektrik sabiti
λ	: Dalgaboyu
λ_g	: Gelen fotonun dalgaboyu
μ	: Mobilite
ν	: Frekans
θ	: Bragg açısı

ρ_f	: Film yoğunluğu
σ	: Elektriksel iletkenlik
$h\nu_e$	: Emisyon enerjisi
$h\nu_a$	: Absorpsiyon enerjisi
ΔE	: Aktivasyon enerjisi
n	: Kırılma indisi
k	: Sönümlenme katsayısı
R	: Yansıma
T	: Geçirgenlik

1. GİRİŞ ve AMAÇ

1.1. Giriş

Son yıllarda teknolojik ve bilimsel araştırmalardaki gelişmeler birçok alanda olduğu gibi ince film üretiminde de çeşitli değişimlere neden olmuştur. İnce filmler üzerinde yapılan araştırmalar 1950’li yıllardan günümüze kadar çeşitli yöntemler denenerek yapılmıştır. İnce film elde etmede kullanılan ilk teknik “elektroliz yöntemi” dir. Yarıiletken filmler elde edilmesinde kullanılan çeşitli yöntemler şunlardır: Kimyasal buharlaştırma yöntemi (chemical vapour deposition; CVD), püskürtme yöntemi (spray- pyrolysis), vakumlu buharlaştırma yöntemi (vacuum evaporation; VE) ve saçma yöntemi (sputtering; sıçratma) (Rossnagel 1990). İnce filmler, kalınlıkları 100 Å ile birkaç µm arasında değişen kaplamalar olup, atomların ya da moleküllerin kaplanacakları yüzeye tek tek dizilmeleriyle hazırlanabilmektedir.

Bu yöntemlerin içerisinde en ekonomik ve kolay olan püskürtme yöntemi (spray pyrolysis) ile ilk filmi elde etme çalışmaları 1940’lı yıllara dayanmaktadır. Spray pyrolysis yöntemi kimyasal püskürtme veya sıcak püskürtme olarak da adlandırılır. Spray pyrolysis tekniği metal oksitlerin I-VI, II-VI, III-VI, IV-VI, V-VI, VIII-VI ikili bileşiklerinde I-III-VI, II-II-VI, II-II-VI, II-VI-VI, V-II-VI üçlü bileşiklerde ve çoklu bileşiklerin ince film olarak üretilmelerinde oldukça kullanışlıdır (Patil 1999). Saydam SnO₂ bu yöntemle elde edilen ilk filmidir (Zor 1982). Spray pyrolysis tekniği ince film formundaki materyallerin çok çeşitli depolanmasında son on yıldır ana teknik olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple son yıllarda spray-pyrolysis tekniği değiştirilip çeşitlendirilmiştir (Patil 1999).

Ayrıca ince filmler, hacimli malzemelerin yüzeyine kaplandığında onların tek başlarına sağlayamadıkları bir çok özellikten dolayı optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik alanlarını ilgilendiren endüstrilerde ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte çok katmanlı üretildiklerinde hacim özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde, yeni malzemeler gibi davrandıklarından elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler.

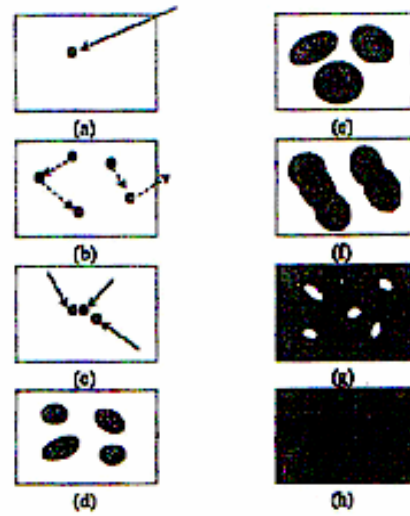
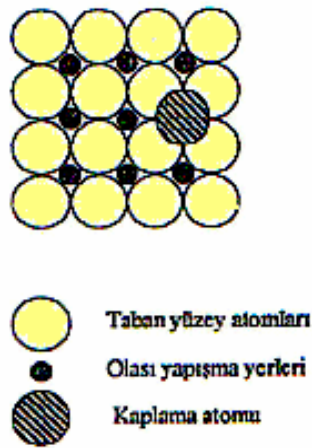
1.2. İnce Film Büyütme Teknikleri

Yarıiletkenler yapısal özelliklerine göre, single ve polikristal yapı olmak üzere iki temel grupta incelenirler. Polikristal filmler, single kristal filmlere göre daha kolay elde edilebilmektedir. Bunun yanı sıra teknolojiye kullanımlarından dolayı tercih edilirler. Yarıiletken filmler kalınlıklarına göre iki sınıfa ayrılırlar. Kalınlığı 1µm ve daha ince olanlar “ince film”, kalınlığı 1µm den daha fazla olanlar ise “kalın film” olarak adlandırılır (Wasa 1992).

İnce film teknolojisinin gelişmesi, geniş kullanım alanlarına sahip malzemelerin daha kolay elde edilmesine olanak tanır. Örneğin, elmas 2000 °C sıcaklıkta ve 50000 psi basınçta sentezlenirken, katodik ark plazma tekniğiyle 10-100eV’luk karbon iyonları ile 200 °C’de elmas film yapılabilir. Yeni gelişmelerden biri de Ni-Fe-Cr gibi çok katlı süper örgü alaşım filmleri oluşturularak manyetik kayıt cihazlarının yapılmasıdır. Manyetik alan etkisinin bu filmlerin dirençlerinde büyük değişim yaratması, 1993’te IBM tarafından yeni manyetik algılayıcılar olarak tanıtılmalarını sağlamışlardır. Önceleri teorik olarak incelenen ince film teknolojisi artık günlük yaşamımıza girmiştir (Rosnagel 1990).

Film oluşumu işlemi üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlardan birincisi, kaplama malzemesinin fiziksel buharlaştırma tekniğinde katı kaynaktan, kimyasal buharlaştırma tekniğinde gaz kaynaktan, çözelti ile kaplama tekniğinde sıvı kaynaktan atomik, moleküler ya da iyonik parçacıklar halinde ayrılmasıdır. İkinci aşama bu parçacıkların ulaşım uzayında doğrudan ya da elektrik ve/veya manyetik alan etkisi ile kaplanacak yüzeye taşınmasıdır. Üçüncü aşama ise kaplanacak yüzey üzerinde katı bir yapı oluşturmak için bu parçacıkların doğrudan ya da kimyasal yolla yoğunlaşmasıdır. İnce film büyümesi üçüncü aşama içindedir. Kaplama malzemesi, tekniği kadar film büyümesi de kaplamanın karakterini etkiler. İnce film büyütme işlemi şu şekilde gerçekleşmektedir (Wasa 1992).

İlk durumda, taban yüzeyine çarpan parçacıklar, bu yüzeye dik hız bileşenlerini kaybederler ve taban yüzeyine tutunurlar (Şekil 1.2.a). Bu parçacıkların sahip oldukları enerji ile bağlanabilecekleri çok yer vardır. Şekil 1.2’de kare yapıdaki bir taban yüzeyinde uygun yapışma yerleri gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Taban yüzeyinde olası yapışma yerleri Şekil 1.2. Film büyümesi

İkinci durumda ise, taban üzerine tutunan parçacıklar başlangıçta taban ile ısı dengede değildirler, dolayısıyla oldukları yerde hareketsiz kalamazlar, olası yapışma yerlerine sıçrama hareketi yaparlar (Şekil 1.2.b). Parçacıklar bu hareket enerjisini ulaşım uzayında ve tabanın sıcaklığından kazanmaktadırlar. Sıçrama için gereken difüzyon enerjisi yapışma enerjisinden küçük olduğundan sıçrama olasılığı daha yüksektir. Kaplama parçacıkları bu hareketle taban yüzeyinde en uygun durumu bulmaya çalışırlar. Üçüncü durumda ise, bu hareketlilik esnasında sıçrama dışında diğer kaplama parçacıklarıyla da etkileşerek çarpışma ve birleşme yapmaktadırlar (Şekil 1.2.c).

Dördüncü durumda ise, birleşmeye tabana gelen diğer parçacıkların da katılmasıyla atomlar arası bağlanma kuvvetlenir. Böylece yüzeye çarpan parçacıkların gruplara katılma olasılığı artar. Bu kümecikler veya çekirdekler ısı dengede değildirler. Bu nedenle kaplama koşullarına bağlı olarak zamanla yerlerinden kalkabilirler. Eğer kaplama parametreleri bu çekirdeklerin kalkmalarından ziyade yüzeye yapışan diğer çekirdeklerle çarpışması yönünde ise çekirdekler büyümeye devam ederler. Kritik bir büyümeye ulaşıldığında kümecikler termodinamik olarak kararlı hale gelirler ve çekirdeklenme barajı aşılmış olur. Bu aşama ‘çekirdeklenme’ olarak adlandırılır (Şekil 1.2.d).

Beşinci durumda ise bu çekirdekler sayıca ve boyutça büyümeye devam ederler ve doyum çekirdek yoğunluğuna ulaşırlar. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek boyutu tabana gelen parçacıkların enerjisine, birim zamanda tabana ulaşan parçacık sayısına, yapışma, kopma ve ısı difüzyon aktivasyon enerjilerine, tabanın sıcaklığına, fiziksel ve kimyasal yapısına bağlıdır. Bir çekirdek tabanın yüzeyine dik ya da paralel büyüyebilir, fakat film oluşmasının ilk aşamalarında enine büyüme boyuna büyümeden çok daha fazladır. Büyüyen bu çekirdeklere “ada” denir (Şekil 1.2.e).

Altıncı durumda ise, film oluşumundaki bir sonraki aşama birleşme aşamasıdır. Bu aşamada küçük adacıklar birleşerek yüzey alanlarını minimum yapmaya gider, başka bir deyişle kararlı hale geçmeye başlarlar. Bu gidiş daha büyük adacıkların oluşmasına yol açar (Şekil 1.2.f). Bu gidişi hızlandırmak için yüzeye gelen parçacıkların yüzey hareketliliklerini arttırmak gereklidir.

Yedinci ve son durumda ise, büyük adacıklar birleşirler, dolayısıyla arkalarında kaplanmamış delikler ve kanallar bırakırlar. Bu aşamada filmin yapısı süreksiz adalar yapısından delikli bir yapıya dönüşür (Şekil 1.2.g). Bu kanallar ve oyuklarda dolarak film sürekli hale gelir (Şekil 1.2.h). Bu birleşmeler ve dolmalar nedeniyle kaçınılmaz olarak yapısal örgü hataları doğar (Wasa 1992).

1.3. II-VI Bileşikleri

II-VI bileşikleri hem kübik hem de hekzagonal yapıda olup, çeşitli bileşiklerle iyonik veya kovalent bağlanma yapabilirler. II-VI bileşikleri oluşurken II.grup elementlerinden olan Zn, Cd, Hg ve VI.grup elementlerinden olan O, S, Se ve Te elementleriyle on iki tane ikili bileşik oluştururlar. CdS, CdZnS, ZnS, ZnO...v.b. gibi bileşikler örnek olarak verilebilir. Yasak enerji aralığı 1,8-4 eV olan bu bileşikler kızılötesi dedektörlerde, güneş pillerinde, lazer yapımında, çeşitli diyotlar.. vb bir çok alanda kullanılmaktadırlar (Fahrenbruch 1977).

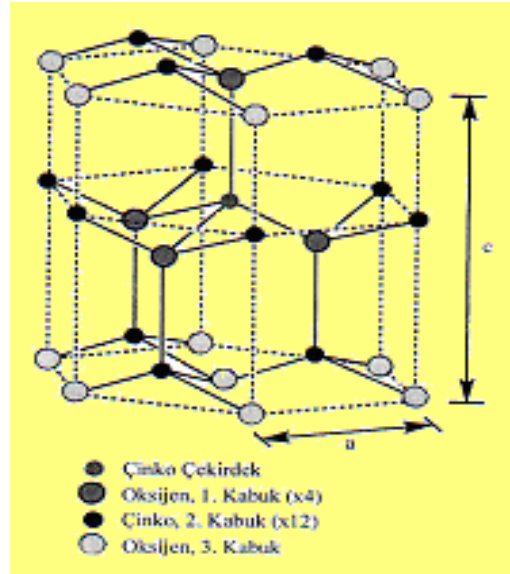
Çizelge 1.1 Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300 K)

Materyal	İletkenlik Tipi	E _g (eV)
CdS	n	2,42
CdSe	n	1,74
ZnO	n	3,2
ZnTe	P	2,25
ZnSe	n	2,67

1.4. Çinko Oksit Bileşiğinin Özellikleri

18. yüzyılın ortalarında, Alman kimyager Cramer Cadmia'nın metal çinkonun yansımından ısı ve ışık veren oksitlenme elde edildiğini keşfetmiştir. Courtois Fransa'da 1781'de beyaz çinkoyu üretmiş, fakat 1840'a kadar sanayide kullanılmamıştır. Sülfür gazından etkilenmemesi (siyahlaşmaması), toksik madde içermemesi ve iyi saklanabilmesi nedeniyle kurşun oksidin yerini almıştır (Encyclopedia of Chemical Technology 1998). Ayrıca çinko oksit 19. yüzyılın ikinci yarısı süresince, kauçuğun ebonitleştirilme mekanizmasını kısaltmak için kullanılmış, 1906 yılında ilk ebonitleştirme organik hızlandırıcılarının bulunması ile bu malzemelerin içinde aktivatör görevi gören çinko oksidin önemi artmıştır (Deker 1988).

Çinko oksit, çeşitli bilimsel alanlarda kullanılan çok fonksiyonlu bir materyaldir. Çinko oksit bileşiğiyle hazırlanan filmler yüksek elektriksel iletkenliğe, yüksek geçirgenliğe sahiptir ve görünür bölgedeki yansımalarından dolayı, metal oksit yarıiletkenleri arasında en çok tercih edilen materyallerdir. Düşük dirençli çinko oksit filmler, III. grup elementleri olan Al, Ga, In veya VII.grup elementleri olan Flor gibi elementlerle katkılanarak elde edilirler. Şekil 1.3'de gösterildiği gibi çinko oksit birim hücresinin hekzagonal yapısında her Zn atomu birinci kabukta dört O atomu, ikinci kabukta on iki Zn atomu ile çevrilmiştir.



Şekil 1.3. Çinko oksit bileşiğinin yapısı

Çinko oksit 300 °C'ye kadar ısıtıldığında rengi beyazdan sarıya döner. Tek veya üç değerli bir atom kristal örgüsü içine girdiğinde de yarıiletken özelliğini sürdürür (Grigoriev 1997).

Çinko oksit, doğada mineral zinkit olarak bulunan, hekzagonal yapıda kristallenen bir bileşik olup, örgü sabitleri $a=3,24 \text{ Å}$, $c=5,20 \text{ Å}$ değerine sahiptir. Ayrıca ince filmlerde çinko oksidin bulk wurtzite yapısını koruduğu ve tanecik boyları 50-300 Å aralığında yer aldığı gözlemlenmiştir (Fend 1993). Çinko oksit; organik ve inorganik asitlerle reaksiyona girebilen amfoterik bir bileşik olup, aynı zamanda hem alkaliler hem de amonyak çözeltisi içerisinde çözünerek çinko asetat oluşturabilen bir bileşiktir. Çinko oksit bileşiği, yoğunluğu (ρ): 5,65-5,68 g/cm³, erime sıcaklığı T: 1975 °C, ısı iletkenliği : 25,2 W m⁻¹ K⁻¹ olan bir bileşiktir (Kazmerski 1980).

Elektriksel özellikleri açısından çinko oksit, II-VI grup n-tipi yarıiletken bileşiklerden biri olup, oda sıcaklığında yaklaşık ~3,5 eV yasak enerji aralığına sahiptir. Çinko oksit yüksek elektriksel iletkenliğe, görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe ve 10⁻³-10⁺² Ωcm değerleri arasında bir elektriksel direnç sahiptir. Püskürtme yöntemiyle elde edilmiş Al katkılı ZnO filmleri %1 ile %5 arasında değişen farklı katkı oranlarında elde edilmiş ve bu yapılan

Çalışmalarda iletkenlik değerleri yaklaşık $2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ olduğunu bulunmuştur (Joseph ve ark. 2005; Sagar ve ark. 2005).

Belirttięimiz tüm bu özelliklerinden dolayı günümüzde yarıiletken ince filmler bir çok alanda kullanılmaktadır. Son yıllarda kadminyum oksit, kalay oksit ve indiyum oksit gibi çeşitli metal oksitler filmler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunların arasından da en kullanışlı olanı çinko oksittir. Bu bileşikler kullanılarak elde edilen yarıiletken ince filmler birçok kullanım alanlarına sahiptir. Fotovoltaik uygulamalar, güneş pilleri, gaz sensörleri, güneş ısı kolektörleri, saydam elektrotlar bunlardan sadece bazılarıdır.

1.5.Amaç

Yapılan bu çalışmada, ince film elde etme tekniklerinden “Püskürtme (Spray Pyrolysis) Yöntemi” kullanılarak, cam tabanlar üzerine uygun sıcaklık ve basınç altında çinko asetat çözeltisinin püskürtülmesiyle ZnO yarıiletken ince filmler elde edilecektir. Ayrıca hazırlanan çözeltiye uygun miktarda Al katkısı yapılarak elde edilecek olan Al katkılı ZnO yarıiletken ince filmlerinin elektriksel ve optik özellikleri incelenecektir.

Elde edilen filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi bu filmlerin fiziksel özelliklerinin de belirlenmesinde oldukça faydalı olacaktır. Katkısız ve Al katkılı ZnO ince filmlerinin X-ışını spektrumu, UV absorpsiyon spektrumu, akım voltaj ölçümleri gibi özellikleri incelenerek sahip oldukları kristal yapıları, yapılanma sabitleri, geçirgenlikleri, kırılma indisleri, sönüm katsayıları, dielektrik sabitleri ve öz dirençleri belirlenecektir.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Katılar elektriksel özelliklerine (özdirençlerine) göre üç gruba ayrılırlar. Bunlar $10^{-6} - 10^{-4} \Omega\text{m}$ arasında özdirenç değerlerine sahip olan “metaller”, $10^{-4} - 10^{10} \Omega\text{m}$ “yarıiletkenler” ve özdirençleri $10^{10} \Omega\text{m}$ değerine eşit ya da büyük olan “yalıtkan”lardır (Gündüz 1999).

Yarıiletken malzemelerde elektriksel iletim hem elektron hem de holler tarafından sağlanır. Yarıiletken maddelerin enerji bantlarının yapıları yalıtkan maddelere benzemesine rağmen aralarında önemli bir fark vardır. Yarıiletkenlerin elektronlarla tamamen dolu olan değerlik bandı ve boş olan iletkenlik bandı arasında kalan yasak enerji aralığı, yalıtkanlara göre daha küçüktür. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği sıcaklık arttıkça artar. Fakat mutlak sıfırda ($T=0\text{K}$), elektriksel özellik bakımından tıpkı bir yalıtkan gibi davranır. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı 3,5 eV’dan küçük, yalıtkanların ise 3,5 eV’dan büyüktür. Oda sıcaklığındaki bir yarıiletkenin özdirenci $10^{-3}-10^9 \Omega\text{cm}$, yalıtkanların ise $10^{14}-10^{22} \Omega\text{cm}$ mertebesinde dir.

Günümüzde özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletkenler IV. Grup elementleri olan Ge ve Si elementleridir. Yarıiletkenlerin diğer önemli bir bölümünü de III-V bileşikleri (GaAs, InSb, GaP, InAs...) oluşturur. Bu bileşikler periyodik tablonun üçüncü ve beşinci grup elementlerinin bileşik oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle oluşurlar. Böyle elementler kübik yapıda kristallenir ve bağ yapısı çoğunlukla kovalenttir. Yarıiletken özellik gösteren diğer bir grup ise II-VI bileşikleridir (CdZnS, ZnS, ZnO, CdS, CdSSe...). Bu bileşiklerin bağlanma çeşitleri iyonik ve kovalent olup hem kübik hem de hekzagonal yapıda kristallenirler (Tyagi 1991; Muller 1993).

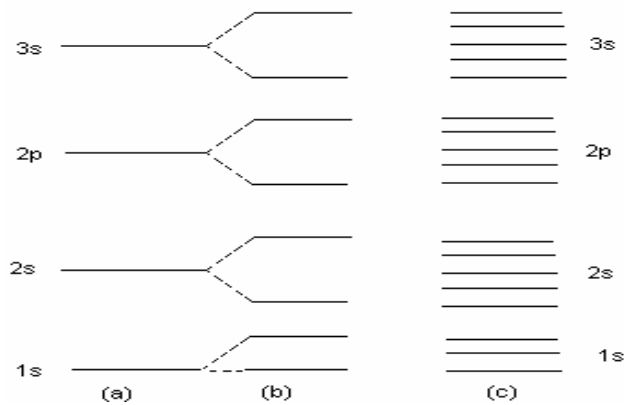
2.2. Katılarda Bant Oluşumu

Katıların elektriksel özellikleri maddeden maddeye büyük oranda değişiklik gösterir. Örneğin; en iyi metalik iletkenin elektriksel iletkenliği, en iyi metalik yarıiletkeninkinden $\sim 10^{24}$ kat daha büyük olabilmektedir. Ayrıca elektriği

iletmeyen veya az ileten bazı maddeler, içlerine milyonda bir oranında yabancı madde katkılanması durumunda iyi bir iletken davranışı gösterebilmektedir.

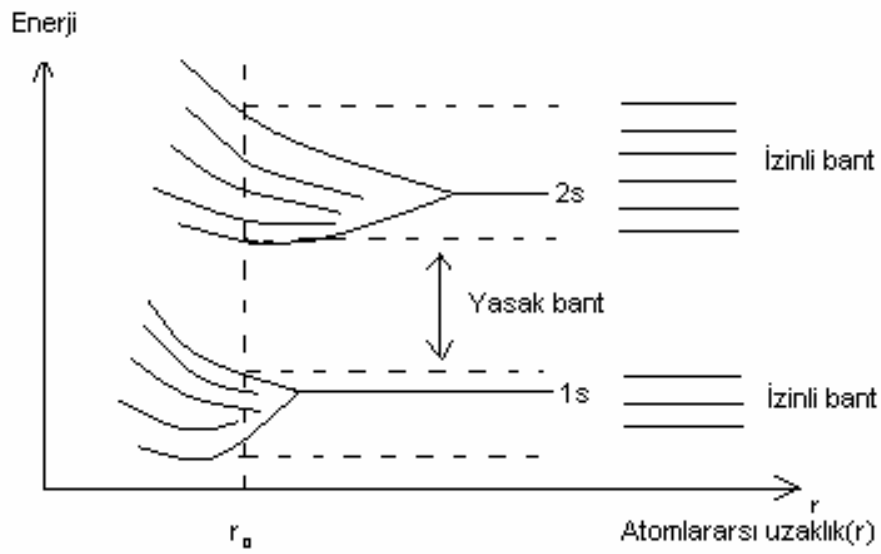
Katıların elektriksel özellikleri “enerji bant teorisi” ile açıklanabilmektedir. Bu teoriye göre; madde gaz veya buhar halinde iken, atomlar arası uzaklık katılara kıyasla oldukça büyük, buna birlikte atomlar arası etkileşimler yok denecek kadar azdır. Birbirinden bağımsız ve serbest haldeki her atom için uygun olarak belirlenmiş bir elektron düzeni ve elektronların bulundukları belirli enerji seviyeleri vardır. Maddenin katı hali için ise durum oldukça farklıdır. Atomlar arası uzaklıkların azalması karşılıklı bağ kuvvetlerinin etkinlik kazanmasına, bu durum ise maddeye özgü bir kristal yapının ve belirli bir simetri düzeninin oluşmasına yol açmaktadır. Böyle bir durumda kristal örgü içindeki elektrik alan etkisinde kalan elektronların belirli bir enerji bandına sahip olduğu görülür (Tyagi 1991; Moller 1993; Gündüz 1999).

Enerji bantlarının oluşumu Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmiştir. Gaz ve buhar halinde iken birbirinden bağımsız durumdaki atomlara ait enerji düzeyleri, maddenin katı halde iken atomların birbirlerine yaklaşmaları sonucu, iç içe geçmekte ve atomlar arası elektrik alan değişimleri de enerji düzeylerinin gruplaşıp, bant yapısının oluşmasını sağlamaktadır. Serbest hidrojen atomlarının bir araya gelmesi ile oluşan katı bir maddede 1s, 2s, 2p ...düzeyleri, madde katı halde iken atomların birbirlerine yaklaşması sonucu 1s, 2s, 2p...bant yapısının doğmasına yol açmaktadır.



Şekil 2.1 Enerji bantlarının oluşumu (a) Serbest atomlara ait enerji düzeyleri (b) Katı haldeki atomların birbirine yaklaşmaları sonucu oluşturduğu bantlar (c) Katı haldeki atomların iç içe girerek oluşturduğu bantlar

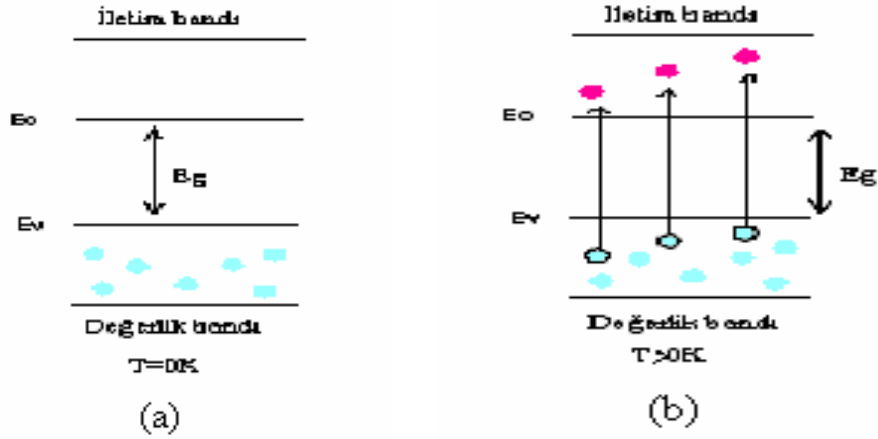
Şekil 2.2’de genel olarak, N sayıda atomun bir araya gelmesi ile oluşan bir katı maddede 1s, 2s, 3s... bantlarının her birinde 2N sayıda, 2p, 3p, 4pbantlarının her birinde de 6N sayıda, 3d, 4d, 5d ...bantlarının her birinde de 10N sayıda enerji düzeyi vardır. Dolayısıyla her banttaki toplam enerji düzeyi sayısı, $2(2\lambda+1)N$ değerindedir. Elektronların bulunduğu en üst enerji bandına “değerlik bandı (db)”, bu bandın hemen üstünde belli bir yasak enerji aralığı ile ayrılmış bulunan boş enerji bandına da “iletim bandı(ib)”denir (Gündüz 1999).



Şekil 2.2. Atomlar arası uzaklığın değişmesine bağlı olarak enerji bantlarının oluşması

2.3. Taşıyıcı Konsantrasyonu ve Has (Intrinsic) Yarıiletkenleri

İçerisinde önemli oranda kimyasal ve kristalografik kusurlar içermeyen maddelere “has (intrinsic) yarıiletken” denir. Kimyasal bakımdan saf germanyum (Ge), silisyum (Si), selenyum (Se)...gibi elementlerle galyum arsenit (GaAs), indinyum arsenit (InAs), indinyum antimonit (InSb), silikon karbit (SiC)... gibi bileşikler has yarıiletkenler olarak bilinen bileşikleridir.

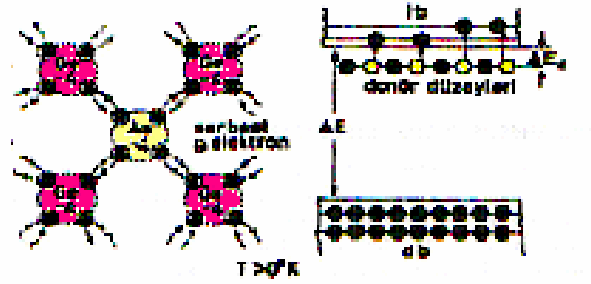


Şekil 2.3. (a) T=0K sıcaklığında has yarıiletkenlerin enerji bant yapısı **(b)** T>0K'den yüksek sıcaklıklarda has yarıiletkenlerin enerji bant yapısı

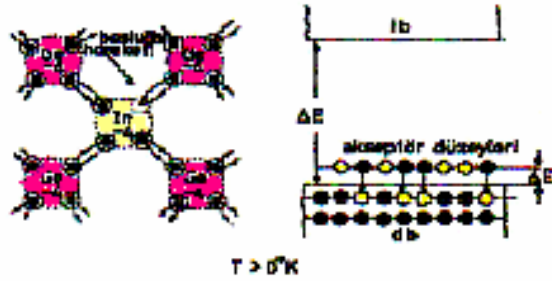
Şekil 2.3.a.'da görüldüğü gibi has yarıiletkenlerin T=0 K'de değerlik bandı tamamen dolu iken iletkenlik bandı ise tamamen boştur. Dolayısıyla yarıiletkenler mutlak sıfır sıcaklığında elektriksel özellikleri bakımından yalıtkan gibi davranırlar. Sıcaklığın yükselmesiyle birlikte enerji kazanan değerlik elektronlarının bir kısmı yasak enerji aralığını aşarak iletim bandına geçer ve maddeye iletkenlik özelliğini kazandırmış olurlar. Has yarıiletkenlerde iletim bandındaki elektron yoğunluğu ile değerlik bandındaki hollerin yoğunluğu birbirine eşittir.

2.4. Katkılı (Impurity) Yarıiletkenler

Has yarıiletkenlerin elde edilme güçlüklerinden dolayı yarıiletken devre elemanları hazırlanırken genellikle katkılı yarıiletkenler kullanılmaktadır. Katkılı yarıiletkenlerin elektriksel ve optiksel özellikleri kristal içerisine giren yabancı atomların sayısına ve cinsine bağlıdır. Madde içerisine giren yabancı atom, maddenin kendi doğal enerji bant yapısını bozar ve madde içerisinde kendine özgü enerji düzeyleri oluşturur. Buna göre yarıiletken içine giren atom elektron ortama vererek iyonlaşır (verici veya donör) ve iletkenliğe katkıda bulunursa “n-tipi yarıiletken”, yarıiletken içine giren atom içinde bulunduğu ortamda elektron alarak iyonlaştığında (alıcı veya akseptör) iletkenliğe katkıda bulunursa “p-tipi yarıiletken” adını alır.



(a)



(b)

Şekil 2.4. (a) n-tipi yarıiletken elektron alışverişi ve iletkenlik (b) p-tipi yarıiletkende elektron alışverişi ve iletkenlik

Şekil 2.4.a’da saf germanyum kristal örgüsünün içine; arsenik (As) atomunun girmesi gösterilmiştir. Arsenik atomunun beş elektronundan dördü komşusu olduğu germanyum atomlarının elektronları ile kovalent bağların kurulması için kullanılırken, geriye kalan beşinci elektron atoma diğerlerinden çok daha zayıf bağlanmış olması sonucu, kolaylıkla iletkenlik bandına çıkabilecek durumdadır. Başka bir deyişle; ortamda safsızlık elektronuna ait enerji düzeyleri o maddeye özgü iletim bandının (ib) daha da altında yer almaktadır. Donör (verici) düzeylerinin mutlak sıfırdan daha yüksek sıcaklıklarda ($T > 0K$) yasak bant içindeki konumu Şekil 2.4.a’da verilmiştir. Germanyum kristali içinde arsenik atomunun katılması durumunda, donör enerji düzeyi ile germanyumun iletkenlik bandının en altında bulunan enerji düzeyi arasında $\Delta E_d \approx 0,01 \text{ eV}$ ’luk çok küçük

enerji aralığı bulunur. Donör düzeyinde bulunan elektronlar herhangi bir yolla kazandıkları ek enerji sonucu, bu çok küçük enerji barajını kolaylıkla geçerek iletkenlik bandına çıkabilirler.

Bu elektronların geride bıraktıkları boşlukların ise, durağan haldeki arsenik atomlarına bağlı bulunmaları nedeniyle elektriksel iletkenliğe herhangi bir katkıları yoktur. Elektriksel iletkenliğin ortamdaki elektronların (negatif yük taşıyıcılarının) hareketleri sonucu ortaya çıktığı bu tür yarıiletkenler “n-tipi yarıiletkenler”dir.

Şekil 2.4.b’de saf germanyum kristalinde, örgü atomlarının arasına indiyum (In) gibi üç değerli elementlerden birinin girdiğini göstermektedir. Bu atomlar boş kalan yörüngelerini doldurabilmek için kendilerine komşu olan germanyum atomlarının elektronlarından birini kendine doğru çeker ve yerlerinden çekilen elektronun yerine elektron boşluğu kalacaktır. Bu boşluklar germanyum içindeki elektronlar tarafından doldurulmak sureti ile, kristal içinde elektronların hareketine zıt yönde pozitif yüklü boşlukların hareketi sonucu bir akım oluşur.

Bu durumda, kristal örgüye ait karakteristik bant yapısı içinde serbest elektron boşluklarına karşı enerji düzeyleri, değerlik bandının (db) biraz üzerinde ve ondan Şekil 2.4.b’de gösterilen E_a kadar uzaklıkta yer almaktadır ve mutlak sıfır sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda ($T > 0$ K), $E_a \approx 0,01$ eV değerindedir. Bu düzeylere “akseptör düzeyleri” denir. Pozitif yüklü elektron boşluklarının ortam içindeki hareketleri, ortamın elektriksel niteliği üzerinde etkin bir rol oynamaktadır. Elektriksel iletkenliğin pozitif yüklü elektron boşluklarının hareketleri sonucu ortaya çıktığı yarıiletkenlere “p-tipi yarıiletkenler” adı verilir (Moller 1993; Gündüz 1999).

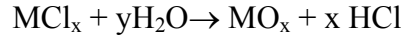
3. KATKISIZ ve Al KATKILI ZnO İNCE FİMLERİN ELDE EDİLMESİ

3.1. Giriş

Püskürtme yöntemi ilk kez 1950 yılında Mochel tarafından uygulanmıştır. Bu yöntem, endüstriyel ve bilimsel çalışmalarda kolaylıkla uygulanabilen bir yöntemdir. Yarıiletken film hazırlamada püskürtme yöntemi, diğer yöntemlere göre daha ekonomik, basit, kolaylıkla katkı yapılabilmesi ve büyüme hızının yüksek olması gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir. Bu yöntem yıllardır saydam iletken oksit filmlerin ve son yıllarda da üçlü, dördü, beşli yarıiletken filmlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.2. Püskürtme (Spray Pyrolysis) Yöntemi

Püskürtme yöntemi endüstriyel uygulamalar için büyük ölçekli kaplamaların seri üretimi için kolayca uygulanabilen basit ve ucuz bir yöntemdir. Bu yöntem, önceden ısıtılmış tabanlar üzerine elde edilecek film için hazırlanan çözeltinin hava veya azot gazı yardımıyla atomize edilerek püskürtülmesi yöntemidir. Bu yöntem, metal kloridin



reaksiyonuna göre ısıtılmış bir taban üzerinde metal hidrolizine bağlıdır. Bu reaksiyonda M, oksit filmlerin Al, In, Sn vs gibi herhangi bir metal kaynağıdır. (Kazmerski 1980). Püskürtme yönteminde uygulanan sıcaklık 200-650 °C arasında değişmektedir.

Yapılan çalışmalarda genellikle 300 °C'nin altındaki taban sıcaklıklarında elde edilen filmler amorf özellik gösterirken, daha yüksek taban sıcaklıklarında polikristal filmler elde edilmiştir (Handbook of Thin Film Process Technology 1995).

3.3. Katkısız ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Elde Edilmesi

Katkısız ve Al katkılı filmlerin elde edilmesinde püskürtme yöntemi için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Püskürtme yönteminde, istenilen sıcaklığa kadar ısıtılan taban üzerine hazırlanan kimyasal çözeltinin hava veya azot gazı kullanılarak atomize edilmesiyle ince damlacıklar halinde yüzeye püskürtülmesi sağlanır. Püskürtme işlemi yapılırken sıcaklığın sabit tutulması için ayarlanabilen güç kaynağı kullanılır.

Püskürtülen kimyasal çözeltinin damlacıkları, tabana ulaşmadan buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirirler. Bu reaksiyon, reaksiyon moleküllerinin tabana difüzyonu, yüzeyde bir veya birden çok molekülün absorbe veya desorbe olması, örgü içerisinde birleşme, tabana ulaşan bazı moleküllerin yüzeyden uzaklaşması gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir.

Bu yöntemle elde edilen yarıiletken filmin kalitesi, püskürtme yapısına, damlacıkların boy dağılımına, püskürtme oranına, kimyasal çözeltinin bileşimine, gaz ve çözeltinin akış hızına, püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, tabanın cinsi ve sıcaklığı vs. gibi parametrelere bağlıdır.

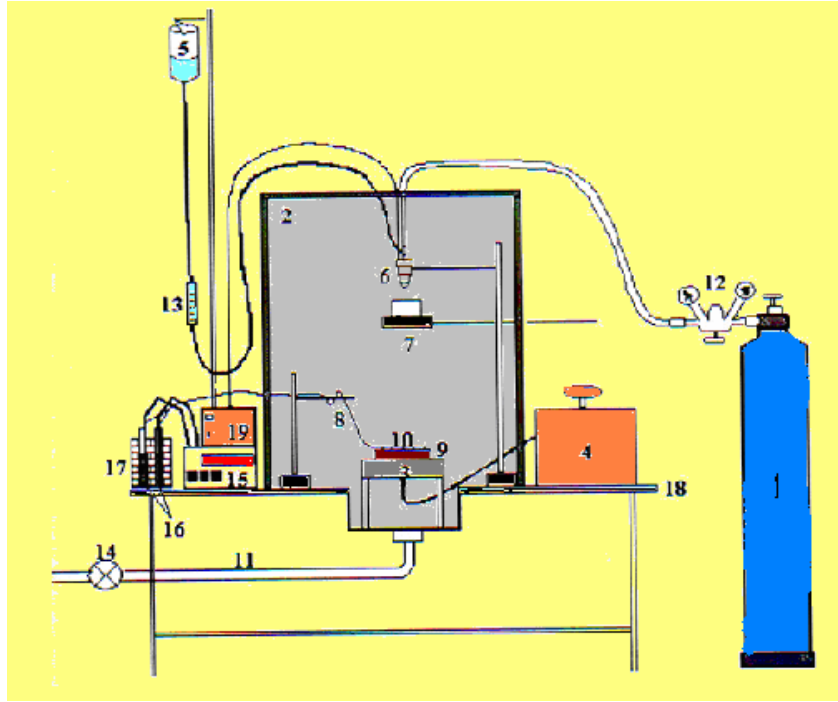
3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması

Katkısız ve Al katkılı ZnO yarıiletken filmlerini elde etmek için molekül ağırlığı 219,49 g/mol olan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (çinko asetat tuzu) kullanılmıştır. 1000 ml deiyonize su içerisinde 43,898 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu çözülerek 0,2M’lık $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti hazırlanırken çözücü olarak 1:3 oranında, 60 ml deiyonize su ile 180 ml metil alkol kullanılmıştır.

Al katkılı ZnO filmlerinin hazırlanmasında molekül ağırlığı 241,43 g/mol olan $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (alüminyum klorür) kullanılmıştır. Çözelti 0,2M derişiminde olup, 50 ml deiyonize su içerisinde 48,286 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (alüminyum klorat) çözülerek elde edilmiştir. Al katkı oranı belirlenirken iki çözeltinin toplamı 80ml olarak alınmıştır. Elde edilen çözeltiler süzgeç kağıdından süzülerek kullanıma hazır hala gelmiştir. Püskürtme işleminden hemen önce çözelti içerisine hidroksit oluşumunu önlemek için asetik asit damlatılmıştır.

3.3.2. Püskürtme kabini

Püskürtme kabini, $80 \times 80 \times 80 \text{ cm}^3$ ebatlarında 2 cm kalınlığında suntadan yapılmış ve çelik masa üzerine sabitlenmiş, ön yüzünde camlı penceresi bulunan bir kabindir. Kabinin içi sıcaklık kaybını önlemek için alüminyum folyo ile kaplı, üst kısmında; kabinin içinin aydınlanmasını sağlayan lamba, püskürtme başlığı, çözeltiyi ve azot gazını hortumlar, alt kısmında atık gazların dışarı atılmasını sağlayan aspiratör ve lavabo, yan tarafında ise sıcaklık kontrolü yapılmasını sağlayan güç kaynağı, temokupl giriş yerleri, istenmeyen damlacıkların yüzeye ulaşmasını engellemek için kullanılan sürgülü bir kap vardır.



Şekil 3.1. Püskürtme kabini

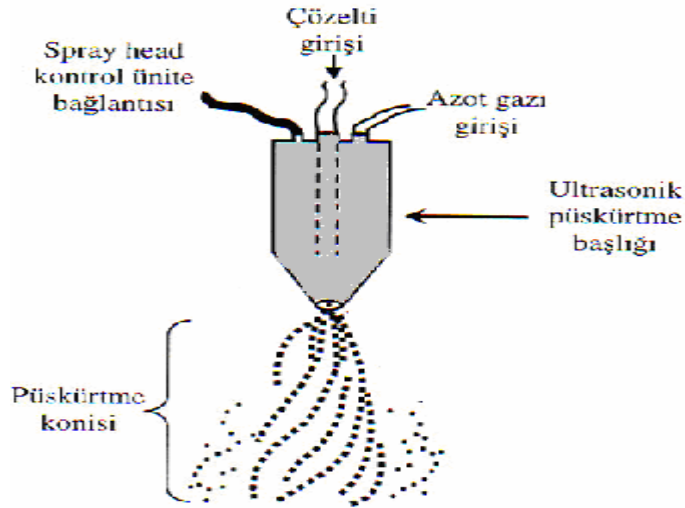
Şekil 3.1’de gösterilen püskürtme kabini; (1) azot gazı tüpü, (2) püskürtme odası, (3) ısıtıcı, (4) ayarlanabilir akım kaynağı, (5) çözelti kabini, (6) püskürtme başlığı, (7) istenmeyen damlacıkları engellemeye sağlayan sürgülü kap, (8) termokuplu, (9) bakır blok, (10) payreks cam tabanlar, (11) atık gaz çıkışı, (12) azot gazı ve püskürtme basıncı göstergeleri, (13) ayarlanabilir flowmetre, (14) valtilatör, (15) dijital multimetre, (16) civalı deney tüpleri, (17) buzlu su kabı, (18) masa, (19) püskürtme başlığı kontrol ünitesi bölümlerinden oluşmaktadır.

3.3.3. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü

Isıtıcı olarak ytong bloklar tarafından muhafaza edilen direnç teli ve 5kW'lık ayarlanabilen bir güç kaynağı kullanılmıştır. Sıcaklığı ölçmek için Eskord EDM-1341 model multimetre ve demir-konstantan ve sıcaklık değişimini izlememizi sağlayan termokupl kullanılmıştır. Sıcaklık ölçümü, demir-konstantanın gerilim sıcaklık tablosundan yararlanarak belirlenmiş ve 0°C referans sıcaklığı civa ve buzlu sudan oluşan bir sistemle sağlanmıştır. Püskürtmenin yapılacağı Objektträger marka mikroskop camlarından kesilerek hazırlanmış cam tabanlar, ısıtıcı olarak kullanılan rezistans üzerinde ısı iletimini sağlayan 15x15x1cm³ ebatlarında bakır bir blok üzerine yerleştirilmiştir.

3.3.4. Püskürtme başlığı (Spray-Head)

Püskürtme işleminde, taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılır. Azot gazı püskürtme başlığının ucunda çözeltinin atomize olmasını sağlar. Püskürtme başlığı olarak, paslanmaz çelikten yapılmış Lechler Ultrasonik Atomizer US1 marka püskürtme başlığı kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Püskürtme başlığı

Püskürtme başlığının püskürtme yapılacak tabana olan uzaklığı 30cm'dir. Bu uzaklıkta bulunan püskürtme başlığından çözelti azot gazı yardımıyla ivmelenerek, yani hızını değiştirerek çıkar. Çözeltinin akışı girdaplı ve koni şeklindedir. Püskürtme başlığının ağzından ilk çıkışta damlacıklar sıkışık halde ve hızları çok düşüktür. Akış sağlanarak girdap oluştukça akmakta olan çözeltiye kesme kuvvetleri uygulanır ve atomize damlacıklar oluşur. Damlacıklar tabana yaklaştıkça daha geniş bir koni görünümü alırlar. Püskürtme sırasında akış konisinin genişlemesi püskürtücünün ucunda oluşan çözelti tortularından ve aşınmadan kaynaklanmaktadır. Koni genişledikçe daha çok hızlanan atomize damlacıklar geniş bir yüzeye dağılmakta ve sıcak tabana ulaştıkları anda parçalara ayrılmaktadır.

3.3.5. Püskürtme basıncı

Basıncı 0,2 bar olan azot gazı yardımı ile çözelti atomize edilerek püskürtülmektedir. Azot gazı basıncı ve miktarı azot tüpüne bağlanmış olan manometrelerden kontrol edilerek istenilen değerde sabit tutulmuştur. Elde edilecek filmlerin bozuk olmaması için basınç değerlerinin iyi belirlenmesi gerekir.

3.3.6. Çözelti akış hızı

Elde edilecek olan filmlerin kalitesini etkileyen en önemli faktörlerden biri de çözeltinin akış hızıdır. Çözelti akış hızını ayarlamak ve istenilen değerde tutabilmek için flow-meter kullanılmaktadır. En uygun akış hızı deneme yanılma yolu ile tespit edilerek ~4 ml/dak. olarak ayarlanmıştır.

3.7. Deneyin yapılışı

Yapılan bu çalışmada katkı konsantrasyonu, elde edilen filmlerin yapısında önemli bir etkiye sahiptir. Katkısız filmlere Al katkılanmak için 450 °C taban sıcaklığı seçilmiş ve %1, %3, %5 oranlarında çözeltiye Al katılarak, katkılı ZnO filmleri elde edilmiştir.

Katkısız ve Al katkılı ZnO ince filmlerini elde etmek için 1mm kalınlığında $1 \times 1 \text{ cm}^2$ yüzeyinde mikroskop camlar taban olarak kullanılmak üzere önceden hazırlanmıştır. Elde edilecek filmlerin kalitesini bozmamak için bu camlar, önce sabunlu su ile kaynatılmış, daha sonra da deiyonize su ile durulanıp, alkolden geçirildikten sonra kullanılmıştır. Püskürtme işlemi yapılmadan önce püskürtme kabininin içinde camlara ısının iletilmesini sağlayan bakır blok temizlenmiş, blok ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe ayarlanmıştır. Bu işlemlerden sonra püskürtmeyi yapacağımız temiz camlar bakır bloğun üzerine, püskürtme başlığının tam ortasına gelecek şekilde dizilmiştir. Camlar üzerindeki sıcaklık kontrolünü yapabilmek için cam tabanlardan birisinin üzerine termokupl yerleştirilmiştir. Cam tabanlar ve püskürtme başlığı arasında camların üzerine yabancı maddelerin gelmesine engel olmak için askı ile tutulması sağlanan beher konulmuştur. Bu işlemler yapıldıktan sonra püskürtme kabinin cam kapakları kapatılmış ve kabin hazır hale getirilmiştir.

Önceden hazırlanmış çözeltimiz ayırma hunisine konulmuş ve püskürtme başlığında toplanan atıkların temizlenmesi için kabin içerisindeki behere biraz akıtılmıştır. Azot gazı basınç ayarı ve çözelti akış hızı istenilen değerlerde ayarlanmıştır. Sıcaklık kontrolünü yapabilmek için 0°C referans sıcaklığı buzlu su ile sağlanmıştır. Buzlu suyun bulunduğu kabin içersine cıva dolu iki tane deney tüpü, deney tüplerinin içine de termokuplın referans uçları cıva ile temas edecek şekilde yerleştirilmiştir. Kullanılan deney tüplerinden çıkan bir başka kablo da multimetreye bağlanmıştır.

Püskürtme için yapılan bu hazırlıklar tamamlandıktan sonra ısıtıcı açılıp, sıcaklık yavaş yavaş artırılmış ve sıcaklık kontrolü multimetre ile yapılmıştır. Püskürtme süresince sıcaklık varyak yardımıyla ayarlanmıştır. Püskürtme işleminin gerçekleştirileceği sıcaklık değerini sabit tutabilmek için, püskürtme sırasındaki ani sıcaklık düşmesinden dolayı ilk sıcaklık değeri püskürtme sıcaklık değerinden 50°C daha fazla olarak ayarlanmıştır.

Püskürtmenin yapılacağı sıcaklık değerine 450°C 'ye ulaşıldıktan sonra, püskürtme kabini içerisinde camların üzerinde bulunan beher çekilerek püskürtme işlemine başlanılmış ve püskürtme süresi tüm filmler için 10 dakika olarak ayarlanmıştır. Püskürtme süresince atık gazların çıkışını sağlamak için aspiratör

açılmıştır. Referans sıcaklığında çok büyük değişiklikler olmaması için püskürtme işlemi süresince sıcaklık devamlı kontrol edilmiştir.

Püskürtme işlemi süresince, çözelti akış hızı, taban sıcaklığı ve 0 °C referans sıcaklığı sürekli olarak kontrol edilmiştir. Püskürtme işlemi biterken beher tekrar camların üzerine getirilmiş, çözelti akışı durdurulmuş ve camlar soğumaya bırakılmıştır. Soğuma işlemi bittikten sonra camlar dikkatli bir şekilde toplanıp saklama kaplarına yerleştirilmiştir.

3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Püskürtme yöntemiyle cam tabanlar üzerinde elde edilen katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kalınlıkları, deneyden önce ve sonra camların tartımları yapılarak bulunmuştur. Başlangıçta cam tabanlar üzerine püskürtme yapılmadan önce kütle tartımı yapılmış ve ölçümler kaydedilmiştir. Daha sonra tartımı yapılan cam tabanlar üzerine püskürtme işlemi yapıldıktan sonra tekrar tartılmıştır. Bu iki tartım arasındaki fark, cam taban üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Bu yöntemle, elde edilen filmlerin kütlelerinden yararlanarak filmlerin kalınlıkları;

$$t_f = \frac{\Delta m}{s \rho_f} \quad (3.1)$$

formülünden hesaplanmıştır. Burada Δm ; filmin kütlesi, ρ_f ; filmin yoğunluğu, s; cam tabanının yüzey alanını göstermektedir.

Elde edilen filmlerin kalınlığı hesaplanırken ZnO kristalinin yoğunluğu 5,68 g/cm³ olarak alınmıştır. Al katkılı filmlerin kalınlığı hesaplanırken Al katkısının yoğunluğa etkisi ihmal edilmiştir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları Çizelge 3.2’de verilmektedir. Elde edilen katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kalınlıkları 186-230 nm arasında değişmektedir. Elde edilen kalınlık değerlerine göre, katkısız ince filmlerin Al katkılı ZnO filmlerine göre daha kalın olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.2. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kalınlıkları

Filmler	Taban Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Kalınlık (nm)
Katkısız	450 ± 5	230
%1 Katkılı ZnO	450 ± 5	228
%3Katkılı ZnO	450 ± 5	156
%5Katkılı ZnO	450 ± 5	186

4. KATKISIZ ve Al KATKILI ZnO YARIİLETKEN İNCE FİMLERİNİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

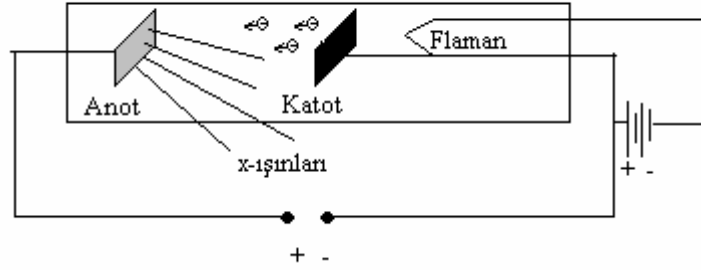
4.1. Giriş

X-ışınlarının keşfi 1895 yılında Alman Fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından yapılmış ve modern fizik çağının başlamasına büyük katkı sağlamıştır. X-ışınları çok kısa dalgaboylu (10^{-10} - 10^1 m), yüksek giricilik özelliklerine sahip, elektromanyetik tayfın yüksek frekans (3.10^{18} - 3.10^{16} s⁻¹) bölgesinde yer alma vs gibi özelliklere sahiptir. Günümüzde x-ışınları, yüksek giricilik özelliklerinden dolayı maddenin yapısının incelenmesinde kullanılmaktadır (Gündüz 1999).

4.2. X-Işını Nitelikleri ve Elde Etme Teknikleri

X-ışınları, dalgaboyları çok küçük (0,1-100 Å), enerjileri ve giricilikleri çok yüksek olan elektromanyetik dalgalar. Bu yüzden normal ışıktaki gözlenen kırınım, girişim, kutuplanma gibi dalga özelliklerinin yanı sıra, gazları iyonlaştırma, bulundukları ortamda floresans ve fotoelektrik olay oluşturmak gibi ışığın tanecik olma özelliklerini de göstermektedir (Durlu 1992; Streetman 1980).

X-ışınlarının elde edilmelerinde, Şekil 4.1’de de görülen “sıcak katotlu” röntgen tüplerinden yararlanılmaktadır. Basıncı $\sim 10^{-3}$ mmHg’nin altına kadar düşürülmüş cam tüp içerisindeki anot ve katot levhaları arasında değeri $\sim 10^6$ - 10^8 V’luk gerileme ulaşabilen çok yüksek gerilim uygulanır. Bu durumda ısıtılan bir flaman üzerinden termioyonik olay sonucunda katottan kopan elektronlar, anot-katot arasındaki yüksek gerilimin etkisiyle hızlanarak erime sıcaklığı çok yüksek olan hedef metal konumunda olan anot üzerine düşürülür. Bu sırada enerjisini ve hızını kaybeden elektronlar her doğrultuda elektromanyetik bir dalga olan x-ışınlarının yayınlanmasına neden olur. Anot-katot arasına uygulanan gerilim değerine bağlı olarak çeşitli dalgaboylarında x-ışınları elde edilebilir (Gündüz 1999).

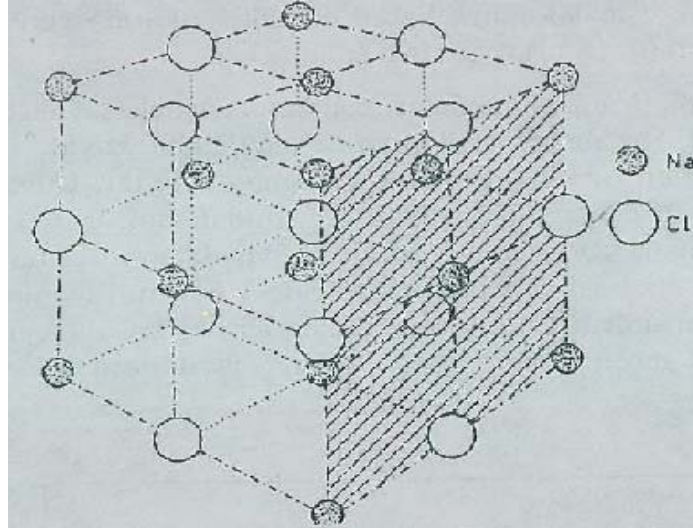


Şekil 4. 1. Sıcak katotlu tüp

4.3 X-Işını Kırınımı

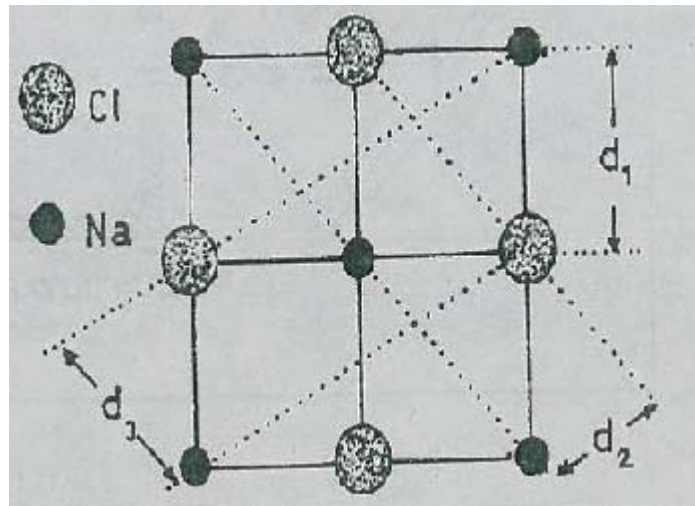
X-ışınları tüpünde, yüksek gerilim altında hızlandırılan elektronların anot metalinde frenlenmesi sonucu oluşan x-ışınlarının, elektromanyetik dalga özelliği gösterdiği kırınım deneyleri ile kolaylıkla anlaşılmıştır. X-ışınları kırınım deneyinin gerçekleştirilmesinde bazı doğal güçlükler ortaya çıkar. Kırınım olayının etkin bir biçimde gözlenebilmesi için, deneyde kullanılması gereken optik kırınım ağlarının çizgi aralıkları parametresinin, x-ışınları ile kıyaslanabilir düzeyde ($d \approx \lambda$) olması zorunludur. Oysa, ağ sabiti bu kadar küçük birkaç angström mertebesinde optik kırınım ağının yapılması mümkün değildir.

Max von Laue tarafından 1912 yılında, kristal bir ortamda, birbirine komşu atomlar arasındaki uzaklıkların birkaç angström mertebesinde olduğuna dikkat çekerek, düzgün kristal düzlemlerinin x-ışınları için başarılı bir kırınım ağı olarak görev yapabileceğini öne sürmüş ve bu konudaki ilk deneyleri gerçekleştirmiştir (Gündüz 1999). Böyle bir kristal ağın optik ağlardan olan en önemli farkı üç boyutlu bir düzene sahip olmasıdır. Şekil 4.2’de sodyum klorür (NaCl) kristalinin yapısı gösterilmektedir. Bu tür kristaller üzerlerine gelen ışığın geliş doğrultusuna bağlı olarak, d ağ sabitleri birbirinden farklı kırınım ağları olarak görev yapar.



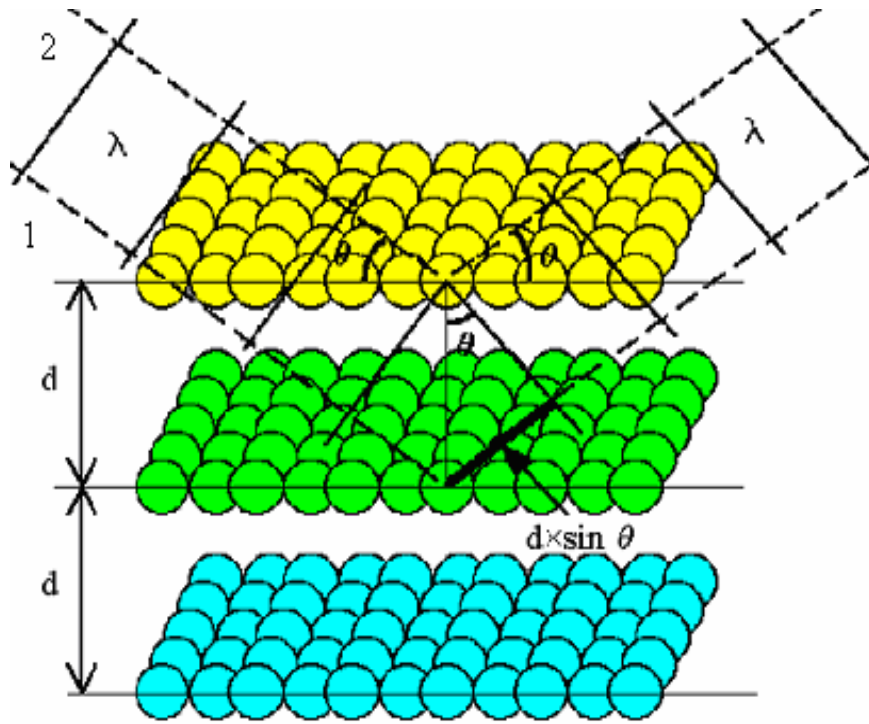
Şekil 4.2. NaCl kristalinin basit bir kübik yapısı

Şekil 4.3’de de ağ sabitleri d_1 , d_2 , d_3 olan üç ayrı kırınım ağının durumu gösterilmektedir. Bir x-ışınları demetinin Şekil 4.3’deki gibi bir kristal ağdan geçirilmesi durumunda, atomların her biri birer kırınım merkezi haline geçer. Geçen ışınlarının bir fotoğraf plağı üzerine düşürülmesi durumunda, kristal yapıya özgü bir x-ışınları kırınım deseni ortaya çıkar.



Şekil 4.3. NaCl kristalinden elde edilecek ağ sabitleri d_1 , d_2 , d_3 olan üç farklı kırınım ağı

X-ışınları ile yapılan bir kırınım deneyinde kristal düzlemleri ideal bir kırınım ağı görevi görmektedir. X-ışınlarının bu Şekil 4.4’de bir kristal üzerine düşürülmesiyle kristallerin yapısıyla ilgili önemli bilgiler elde edilebilmektedir. Dalgaboyları bilinen x-ışınları ile yapılan deneylerle, kristal yapının belirlenmesine “x-ışınları kristalografisi” denir. Kristal yapısı bilinen bir kristal ağ üzerinde x-ışınlarının tayflarını incelemek de mümkündür ve bu olaya “x-ışınları spektroskopisi” denir.



Şekil 4.4. Paralel x-ışını demetinin ardışık iki kristal düzlemden yansımaları

X-ışınları kırınım deneyi Bragg tarafından yapılmıştır. İnce bir x-ışınları demetinin Şekil 4.4’de gösterildiği gibi, bir kristal ağ düzlemi üzerine düzlemlerle bir θ açısı yapacak biçimde düşürüldüğünde, Huygens İlkesi gereği, kristal ağ içerisindeki atomların her biri, üzerlerine gelen dalga hareketi için yeni birer dalga merkezi görevi görürler. Böyle bir durumda, Şekil 4.4’de görüldüğü gibi, sayfa düzleminde yer alana ve gelme açısına eşit açılarla yansıyan ışınların, aynı fazda

olduklarından birbirlerini destekledikleri gözlenir. Bu olaya “Bragg Yansıması” denir. Birbirine paralel ardışık ağ düzlemlerinin üzerinde yansıyan ışınların birbirlerini desteklemesi, aralarındaki yol farkının x-ışınlarının dalgaboylarının tam katlarına eşit olması durumunda mümkündür. Bu koşulun sağlamakta olduğu durum Şekil 4.4’de gösterilmiştir.

Ardışık iki ağ düzlemi üzerine bu düzlemlerle θ açısı yapacak şekilde yansıyan (1) ve (2) ışınları arasındaki yol farkı, kristal örgü sabiti d olmak üzere, kristal düzlemlere gelen iki ışının birbirlerini destekleme koşulunu,

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (4.1)$$

olacak şekilde yazabiliriz. Burada, $n=1, 2, 3, \dots$ kırınım mertebesini, λ ise bu mertebeye bağlı olarak belirli θ açıları altında yansıyan x-ışınlarının dalgaboyunu göstermektedir. θ ve λ ’nın bilinmesiyle, kristal ağ sabiti d kolaylıkla bulunabilir. Kristal kırınım ağında, belirli bir λ , d ve n değerlerine karşı gelen, belirli ve bir tek θ değeri vardır.

4.4. Katkısız ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin X-Işını Kırınım Desenleri

Yapılan bu çalışmada katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenleri Rigaku Rint 2200 serisi X-Ray Diffractometer model x-ışını cihazında $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ dalga boylu CuK_α ışını kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ sınır değerlerinde incelenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinde, piklerin üzerinde parantez içerisinde ilgili düzlemlerin miller indisleri belirtilmiştir. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde elde edilen filmlerin polikristal ve hekzagonal (wurtzite) yapıda oldukları belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde katkı miktarının değişimine bağlı olarak pik şiddetinde ve pik genişliklerinde farklılıklar gözlenmiştir. Şiddetleri yüksek ve genişlikleri dar olan piklerde kristallenme iyi, şiddetleri düşük ve genişlikleri büyük olan piklerde kristallenmenin iyi olmadığı anlaşılmaktadır.

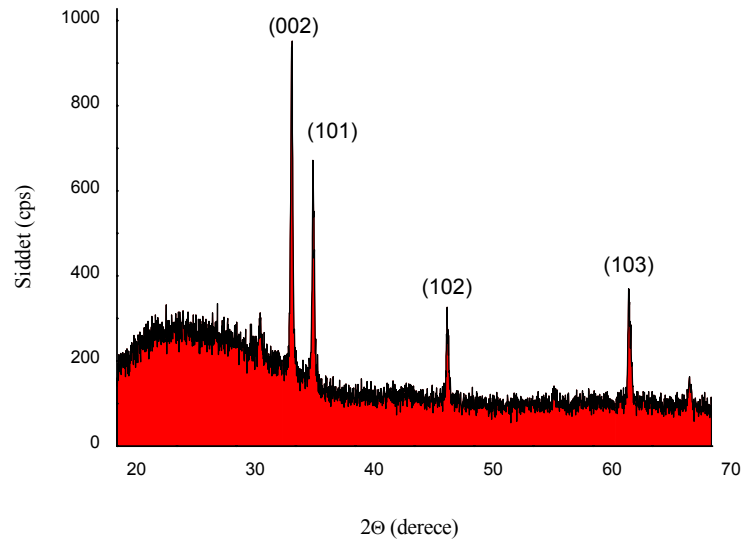
Şekil 4.5’de 450 °C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni gösterilmektedir. Buna göre 450 °C taban sıcaklığında elde edilen ZnO filmleri polikristaldir ve tercihli yönelmesi (002) düzleminde olmak üzere ikinci mevcut piklerin (101), (102), (103) düzemlerinde zayıf olsa da yöneldiği gözlenmiştir.

Şekil 4.6’da 450 °C taban sıcaklığında elde edilen %1 Al katkılı ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni incelendiğinde tercihli yönelme (002) düzleminde ve ikinci mevcut piklerin yönelmelerinin ise (101), (102), (103) düzlemlerine doğru olduğu görülmektedir. Katkısız ve %1 Al katkılı ZnO filmlerinin tercihli yönelmeleri ve mevcut ikinci piklerinin de yönelmeleri aynı düzlemler üzerindedir. Fakat Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da görüldüğü üzere katkısız filmlerin maksimum şiddeti 1000 mertebesinde iken %1 Al katkılı ZnO filmlerinin maksimum şiddeti 1200 mertebesine gelmiştir (Eren ve Çağlar 2006a).

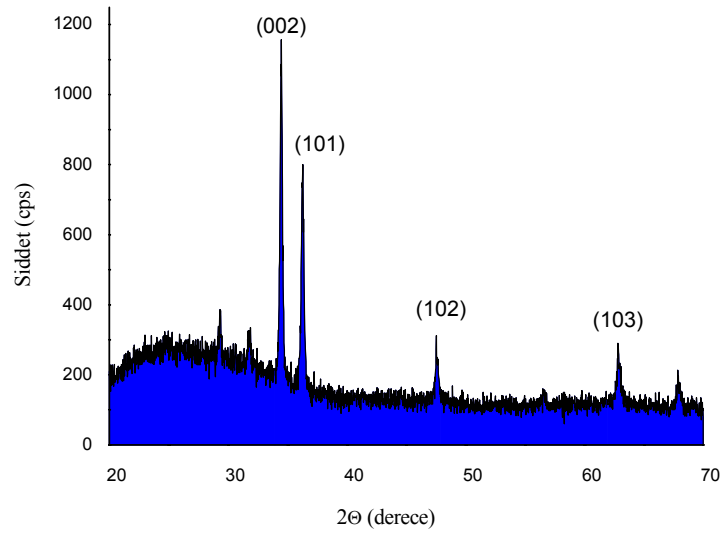
Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’deki 450°C taban sıcaklığında elde edilen %3 ve %5 Al katkılı ZnO filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde benzer özelliklere rastlanmıştır. %3 ve %5 Al katkılı ZnO filmlerinin her ikisinde de tercihli yönelme (002) doğrultunda iken mevcut ikinci pikler de (100), (101) doğrultularındadır. Ayrıca Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de görüldüğü gibi %3 Al katkılı ZnO filmlerin maksimum şiddeti 1200 mertebesinde iken %5 Al katkılı ZnO filmlerinin maksimum şiddeti 2000 mertebesine gelmiştir.

Şekil 4.5, 4.6, 4.7, 4.8’da gösterilen, 450 °C taban sıcaklığında katkısız ve %1, %3, %5 oranlarında çözeltiye Al katılarak elde edilen katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenlerini karşılaştırdığımızda, tüm filmlerin tercihli yönelmeleri (002) doğrultusunda olup katkı miktarının artmasının filmlerin tercihli yönelmelerini değiştirmedeği gözlenmiştir. Fakat elde edilen filmlerin katkı oranı arttıkça piklerin şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir.

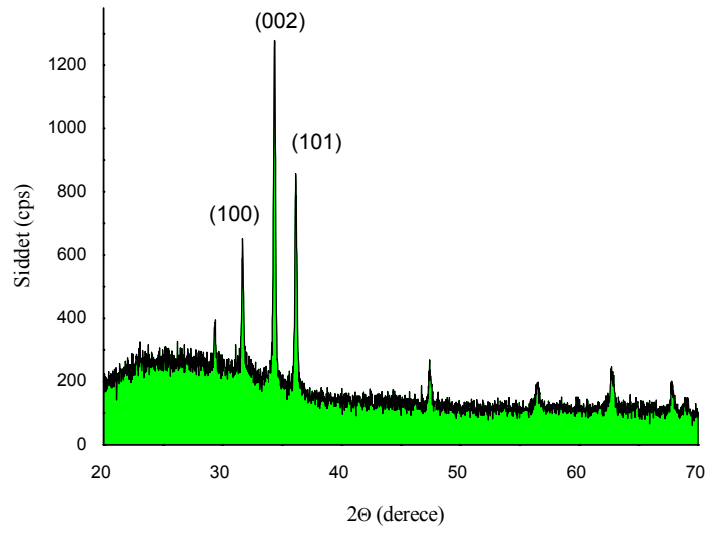
Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenlerinden elde edilen sonuçlar literatürdeki Katkısız ve Al katkılı ZnO fillerinin sonuçları ile uyum içindedir (Sharma ve ark. 1991; Oktik ve ark.1996; Goyal ve ark. 1992; Nunes ve ark. 1999; Joseph ve ark. 2005).



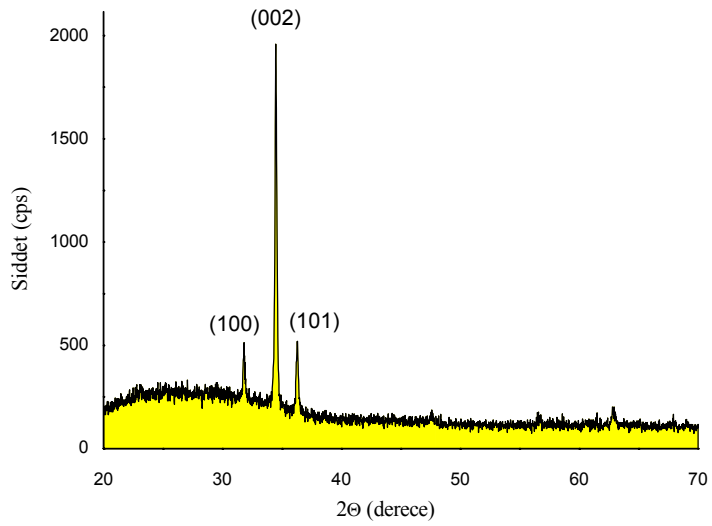
Şekil 4.5. 450⁰C taban sıcaklığında elde edilen katkısız ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.6. 450⁰C taban sıcaklığında elde edilen %1 Al katkılı ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.7. 450⁰C taban sıcaklığında elde edilen %3 Al katkılı ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.8. 450⁰C taban sıcaklığında elde edilen %5 Al katkılı ZnO filmine ait x-ışını kırınım deseni

Kristalin tercihli yönelimini belirlemek için yapılanma katsayısı TC (Texture Coefficient) kullanılır. Yapılanma katsayısı,

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{o(hkl)}}{1 / N(\sum I_{(hkl)} / I_{o(hkl)})}$$

(4-2)

eşitliği ile verilir. Burada; I/I_0 ; kırınımına uğramış ışının ve numuneye gelen ışının şiddetlerinin oranını, N; difraksiyon sayısını ifade etmektedir (Moon ve ark. 2000; Nasser ve ark. 1998; Kaneko ve ark. 2001).

450°C’de elde edilen katkısız ve Al katkılı ZnO ince filmlerine ait kırınım açısı, örgü sabitleri ve yapılanma katsayısı (TC) Çizelge 4.1’de ayrıca ortak yönelmelere ait yapılanma sabitleri (TC)’de Çizelge 4.2’de gösterilmektedir. Çizelge 4.1 ve 4.2’de belirtilmiş olan yapılanma katsayılarına bakılırsa en büyük yapılanma katsayısı piklerin tercihli yönelmesi olan (002) doğrultusunda gözlenmiştir ve katkı miktarı arttıkça yapılanma katsayısının da değerinin arttığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra katkı miktarı arttıkça düzlemler arası uzaklık azalmış fakat örgü sabitlerinde büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Yapılanma katsayısı katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin tümünde maksimum yönelimleri olan (002) düzlemi için en büyük değerine %5 Al katkılı ZnO filminde ulaşmaktadır. Bu değer %5 Al katkılı filmler için 2,8797 olarak bulunmuştur. Yapılanma katsayılarının da en yüksek değerlerinin tercihli yönelme (002) doğrultusunda çıkması kristallenmenin iyi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1. Katkısız ve Al Katkılı ZnO ince filmlerine (002) düzlemine ait örgü sabitleri ve 2θ değerleri

Film	2θ (derece)	a (Å)	c (Å)
Katkısız ZnO	34,70	3,2248	5,1662
%1 Al Katkılı ZnO	34,48	3,2567	5,2128
%3 Al Katkılı ZnO	34,49	3,2567	5,2128
%5 Al Katkılı ZnO	34,24	3,2465	5,1952

Çizelge 4.2. Katkısız ve Al Katkılı ince filmlerinin değişik yönelmelerine ait yapılanma katsayısı

Filmler	TC (002)	TC (102)	TC (101)
Katkısız ZnO	2,0628	0,5206	1,3883
%1 Al Katkılı ZnO	2,8513	0,4455	1,8597
%3 Al Katkılı ZnO	2,8691	0,2563	1,4667
%5 Al Katkılı ZnO	2,8797	0,1411	0,5759

Çizelge 4.3’de 450 °C’deki katkısız ve farklı oranlarda Al katkılanmış ZnO ince filmlerinin tanecik boyutları (grain size) verilmiştir. Tanecik boyutu hesaplamada Scherrer eşitliği olarak bilinen;

$$D = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (4.4)$$

eşitliği kullanılmıştır. Burada D, kristalin tanecik boyutunu; λ , gönderilen ışının dalgaboyunu; θ_B , pikin maksimum değerine karşılık gelen açıyı gösterir (Moon ve ark. 2000; Nasser ve ark. 1998; Kaneko ve ark. 2001).

Çizelge 4.3’deki sonuçlardan tanecik boyutunun katkıya bağlı olduğu açıktır. Elde edilen ZnO filmleri için genel olarak katkı miktarı arttıkça tanecik boyutu da artmaktadır.

Çizelge 4.3. 450 °C Katkısız ve Al Katkılı ZnO ince filmlerine ait tanecik boyutu değerleri

Filmler	Tanecik Boyutu (nm)
Katkısız ZnO	40,6
%1 Al Katkılı ZnO	33,7
%3 Al Katkılı ZnO	39,3
%5 Al Katkılı ZnO	43,2

5. KATKISIZ ve Al KATKILI ZnO YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİNİN ABSORBSİYON SPEKTRUMLARI

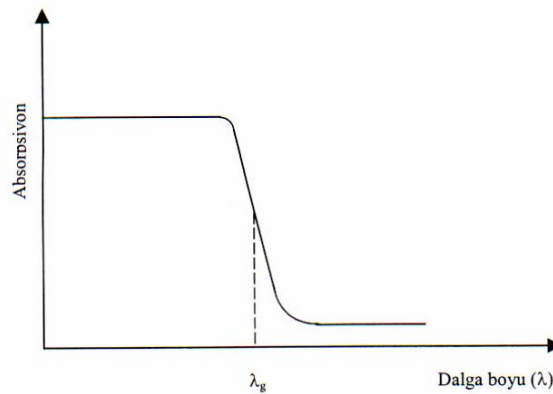
5.1. Giriş

Bir kristal düzlemine gelen elektromanyetik dalga'nın kristalde bulunan elektriksel yüklerle etkileşmesi sonucu enerji kaybına uğraması “absorpsiyon” olarak adlandırılır. Yarıiletken bir numunenin bant aralığını belirlemek için en yaygın şekilde kullanılan yöntem optik absorpsiyon yöntemidir. Absorpsiyon işleminde enerjisi belli bir foton, bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Kalınlığı x olan bir numune üzerine gelen I_0 şiddetindeki bir ışın ile numuneyi geçen ışın şiddeti I arasında,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (5.1)$$

bağıntısı vardır. Burada I_0 ; kristale gelen x-ışınlarının şiddeti, I ; kristali geçen x-ışınlarının şiddeti, μ ; atomlara ait çizgisel soğurma katsayısı, x ise x-ışınlarının kristal içerisinde aldığı yolu göstermektedir (Pankove 1971).

Şekil 5.1’de yarıiletkenlerde gelen ışığın dalgaboyuna karşı absorpsiyon grafiği gösterilmiştir. Burada λ_g ; gelen ışının absorblanabilmesi için gerekli dalgaboyu sınırıdır. Bu dalgaboyundan daha büyük dalgaboylarında yani daha düşük enerjili ışınlarda yarıiletken absorblama yapmamıştır.



Şekil 5.1. Yarıiletkenlerde absorpsiyon grafiği

Gelen ışının dalgaboyu λ_g değerine ulaştığı anda yarıiletkenin absorpsiyonu ani bir artış göstererek yüksek bir değere ulaştıktan sonra enerji artışı foton sayısını arttırmayacağından absorpsiyon sabit kalmıştır. Yasak enerji aralığı E_g olan bir yarıiletken, enerjisi E_g 'ye eşit veya daha büyük enerjili bir ışın geldiğinde ($h\nu \geq E_g$) yarıiletkenin absorblanma yapabilmesi için sağlaması gereken koşul;

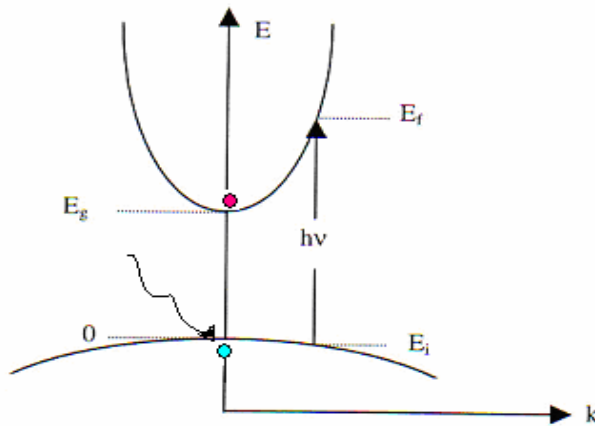
$$\lambda \leq hc / E_g \quad (5.2)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada λ ; gelen fotonun dalgaboyu, E_g ; yarıiletkenin yasak enerji aralığı, h ; Planck sabiti, c ; ışık hızını ifade etmektedir. Yarıiletkenler gelen ışınları direk ve indirek olmak üzere iki şekilde absorplarlar.

5.2. Temel Absorpsiyon Olayı

5.2.1. Direk bant geçişi

Yarıiletkenlerde direk geçiş olayı, yarıiletkenin değerlik bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı $\vec{k}$ (dalga vektörü) değerinde ise meydana gelir. Şekil 5.2'de görüldüğü gibi direk geçiş olayında valans bantta bulunan elektron, k değerinde değişiklik olmadan ($\Delta \vec{k} = 0$) bir foton soğurur ve fotondan aldığı bu enerjiyle iletim bandına geçerek ilettime katkıda bulunur.



Şekil 5.2. Yarıiletkende direk bant geçişinin şematik gösterimi

Direk bant geçişinde yarıiletkene gelen fotonun enerjisi ($h\nu$), E_i yarıiletkende ilk durum E_f , son durum enerjisi olmak üzere enerji farkı;

$$E_f = h\nu - E_i \quad (5.3)$$

denklemleri ile verilmektedir.

Parabolik bandlarda ise,

$$E_f - E_g = \frac{\eta^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5.4)$$

ve

$$E_i = \frac{\eta^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5.5)$$

ifadeleri ile belirlenir. Burada m_e^* ; elektronun etkin kütlesi, m_h^* ; holün etkin kütlesini göstermektedir.

Denklem (5.4) ve denklem (5.5)'i denklem (5.3)'de yerine yazarsak,

$$h\nu - E_g = \frac{\eta^2 k^2}{2(1/m_e^* + 1/m_h^*)} \quad (5.6)$$

bağıntısı ile elde edilir.

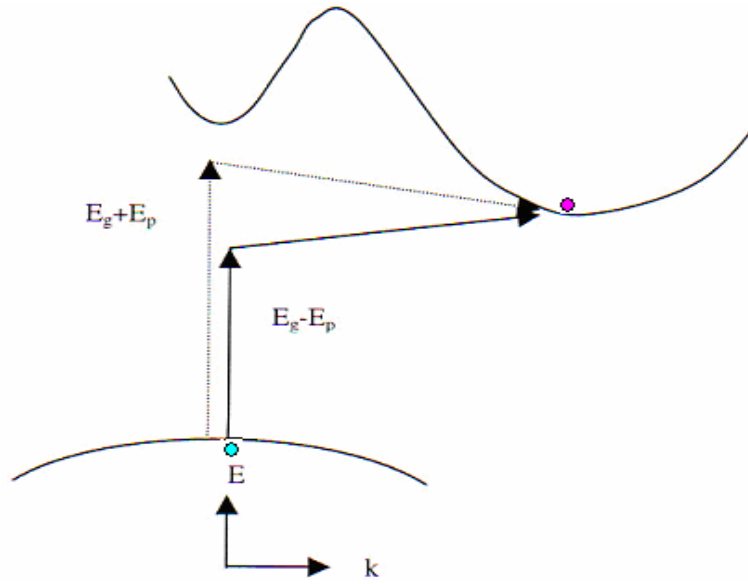
Direk bant geçişinde α ile $h\nu$ arasındaki bağıntı,

$$\alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^{n_0} \quad (5.7)$$

denklemleri ile verilir. Burada n_0 ; 1/2 izinli geçiş veya 3/2 yasaklı geçiş değerlerini alabilen bir sabittir. Ayrıca (5.7)'de α $h\nu$ değerini sıfır yapan değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerini vermektedir (Pankove 1971; Mott ve ark. 1971).

5.2.2. İndirek bant geçişi

Yarıiletkenlerdeki direk bant geçişler valans bandın maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı $\vec{k}$ değerinde olmadığı durumlarda ($\Delta \vec{k} \neq 0$) gerçekleşmektedir. Bu tür geçişlerde foton absorpsiyonunun yanı sıra fonon absorplanması veya fonon yaratılmasıyla da gerçekleşmektedir. Bunun nedeni ise elektron geçişi sırasında oluşan hol ve elektronun k değerleri birbirinden farklı olmasıdır (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. Yarıiletkende indirek bant geçişinin şematik gösterimi

İndirek geçişlerde enerji korunur fakat momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya absorpsiyonu gereklidir. Bu iki geçiş,

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p \quad (\text{Fonon emisyonu durumunda}) \quad (5.8)$$

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_p \quad (\text{Fonon absorpsiyonu durumunda}) \quad (5.9)$$

ifadeleri ile verilir. Burada E_p , fononun sahip olduğu enerjidir.

Fonon emisyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı $h\nu > E_g - E_p$ olmak üzere,

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^{n_0}}{\exp[E_p / kT] - 1} \quad (5.10)$$

ile verilir. Fonon emisyonlu geçişler için absorpsiyon katsayısı $h\nu > E_g + E_p$ olmak üzere,

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^{n_0}}{1 - \exp[-E_p / kT]} \quad (5.11)$$

ile verilir. Hem fonon emisyonu hem de fonon absorpsiyonu olduğu zaman α ile ν arasındaki bağıntı,

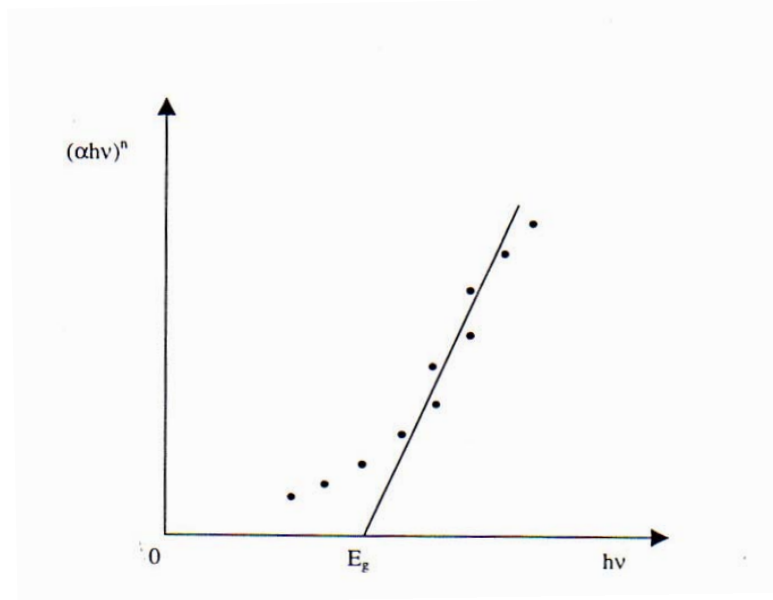
$$\alpha h\nu \approx \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^{n_0}}{\exp[E_p / kT] - 1} + \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^{n_0}}{1 - \exp[-E_p / kT]} \quad (5.12)$$

ile verilir. Burada n_0 , indirek bant geçişli bir yarıiletken için 2 izinli geçiş veya 3 yasaklı geçiş değerlerini alabilen bir sabiti göstermektedir (Gaffar ve ark. 2003).

5.3. Katkısız ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Temel Absorbsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde optik absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Püskürtme ile elde edilen filmlerin UV spektrumları çekildikten sonra, elde edilen verilere göre yarıiletkenin geçiş türü belirlenmiştir. Yarıiletkenin geçiş türü belirlenirken enerjiye $(h\nu)$ karşılık $(\alpha h\nu)^{1/n}$ grafikleri direk ve indirek geçişler için $1/2$ ve 2 olan n_0 değerleri yerine konarak çizilmiştir. Grafiklerin yorumu yapılırken doğrusallıklara bakılmalıdır. Elde edilen grafikten bant aralığı belirlenirken Şekil 5.4'de gösterildiği gibi $(h\nu)$ karşılık $(\alpha h\nu)^n$ gelen grafik çizildikten sonra elde

edilen bu grafiğin lineer kısmının enerji değeri olan $(h\nu)$ eksenini kestiği noktadaki enerji değeri, yasak enerji aralığını vermektedir.



Şekil 5.4. Bir yarıiletkenin absorpsiyon katsayısının foton enerjisine göre değişiminden yasak enerji aralığının belirlenmesi

Püskürtme yöntemi ile elde edilen filmlerin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumları 200-900 nm arasında tarama bölgesi olan Shimadzu UV-200 PC UV-VIS Spectrophotometer cihazından elde edilmiştir. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak ve denklem (5-7) kullanılarak $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ 'ye karşı grafikleri çizilmiştir. Direk geçişlerin gözlemlendiği bölgelerde bir doğru elde edileceğinden bu doğrunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da kestiği noktanın $((h\nu-E_g)=0$ ve $h\nu=E_g$) enerji değerinden o yarıiletkenin yasak enerji aralığı bulunmuştur. Elde edilen filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $(h\nu)$ 'ye karşı grafikleri en iyi eğimi verdiği için elde edilen numunelerin direk bant geçişli oldukları ve enerji aralıklarının yaklaşık olarak 3.2-3.3 eV arasında değiştiği belirlenmiştir.

Şekil 5.5.a'da 450 °C taban sıcaklığında elde edilen katkısız ZnO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 5.6'da da $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 410nm dalgaboyundan başlayarak 360nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış

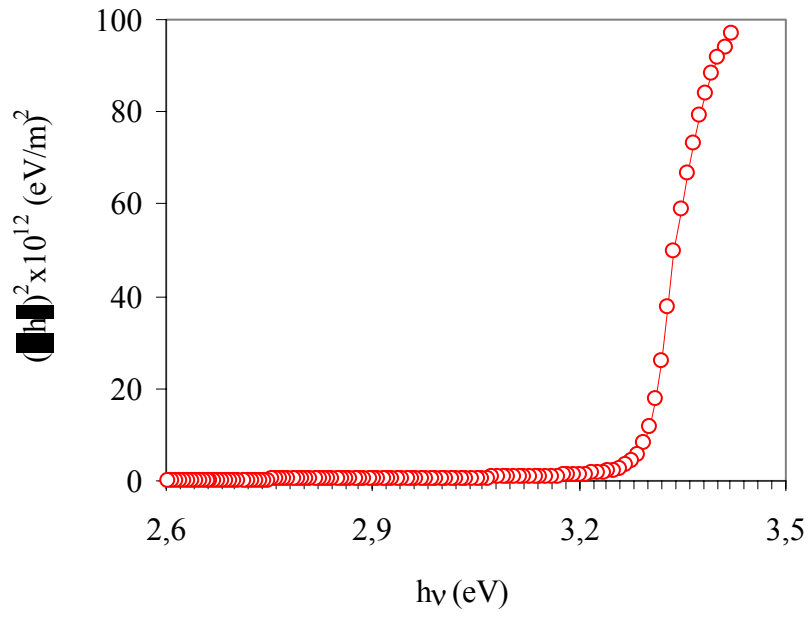
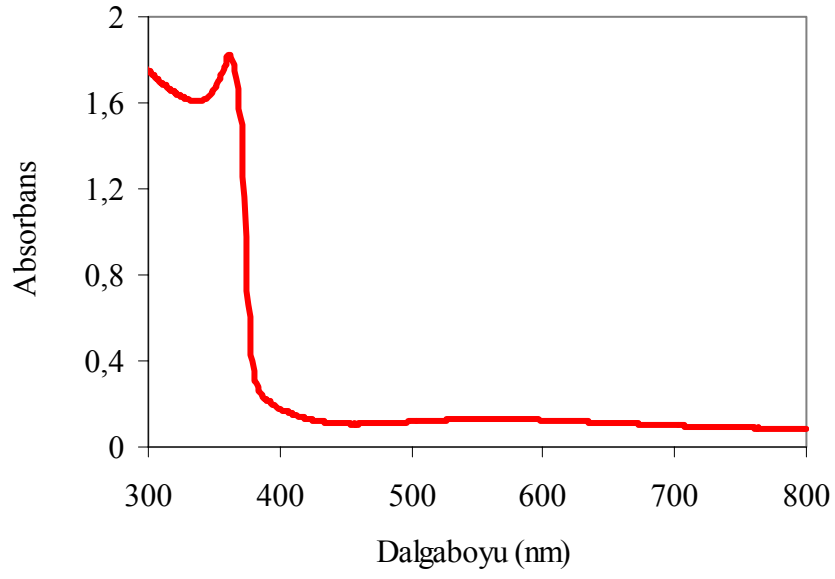
göstermiştir. Bu absorpsiyon sınırının dışında 400 nm dalgaboyundan daha büyük dalgaboylarında materyal hemen hemen geçirgen, 380 nm dalgaboyundan küçük dalgaboylarında ise kuvvetli bir soğurucu olarak davranış göstermiştir (Şekil 5.5.a). Şekil 5.5.b'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı $E_g=3,28$ eV olarak bulunmuştur.

Şekil 5.6.a'da 450 °C taban sıcaklığında elde edilen %1 Al katkılı ZnO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 5.6.b'de de $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 400 nm dalgaboyundan başlayarak 380nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu absorpsiyon sınırının dışında 400 nm dalgaboyunda daha büyük dalgaboylarında materyal hemen hemen geçirgen, 380 nm dalgaboyundan küçük dalgaboylarında ise kuvvetli bir soğurucu olarak davranış göstermiştir (Şekil 5.6.a). Şekil 5.6.b'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı $E_g=3,26$ eV olarak bulunmuştur.

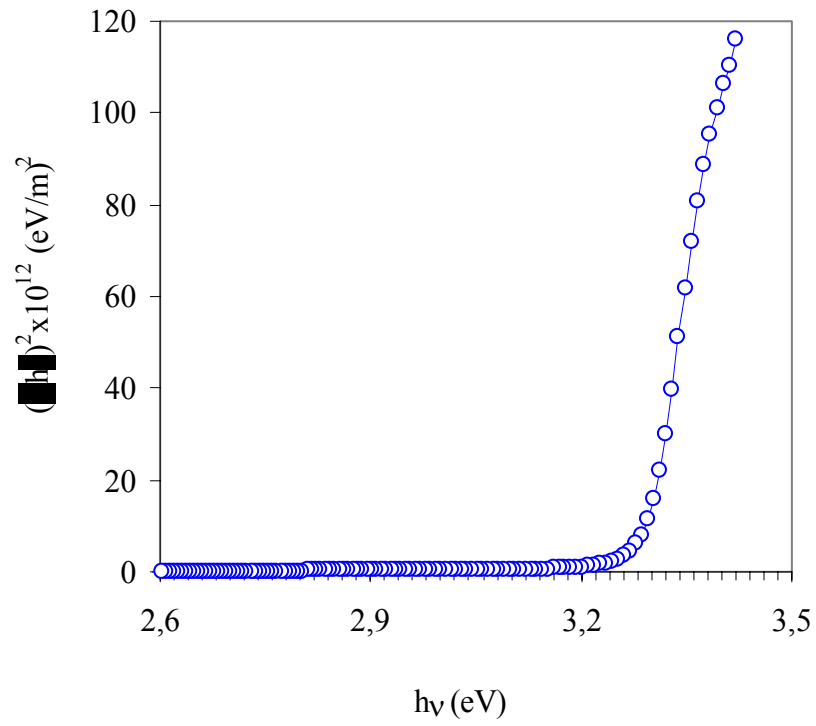
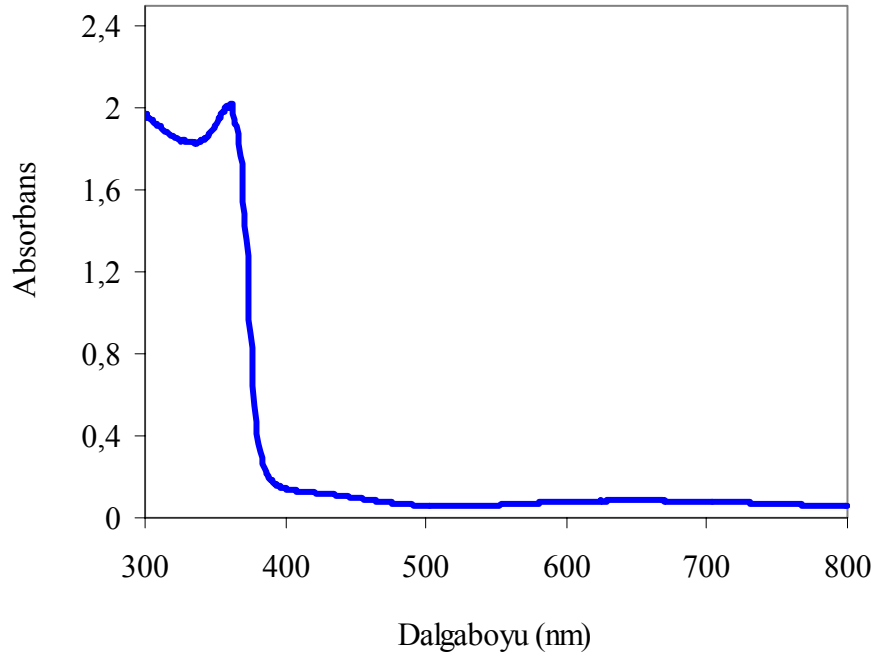
Şekil 5.7.a'da 450 °C taban sıcaklığında elde edilen %3 Al katkılı ZnO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 5.7.b'de de $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 380nm dalgaboyundan başlayarak 360nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu absorpsiyon sınırının dışında 400nm dalgaboyunda daha büyük dalgaboylarında materyal hemen hemen geçirgen, 360 nm dalgaboyundan küçük dalgaboylarında ise kuvvetli bir soğurucu olarak davranış göstermiştir (Şekil 5.7.a). Şekil 5.7.b'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı $E_g=3,30$ eV olarak bulunmuştur.

Şekil 5.8.a'da 450 °C taban sıcaklığında elde edilen %5 Al katkılı ZnO yarıiletken filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 5.8.b'de de $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 390 nm dalgaboyundan başlayarak 360 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Bu absorpsiyon sınırının dışında 400 nm dalgaboyunda daha büyük dalgaboylarında materyal hemen hemen geçirgen, 360 nm dalgaboyundan küçük dalgaboylarında ise kuvvetli bir soğurucu olarak davranış göstermiştir (Şekil 5.8.a). Şekil 5.8.b'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı $E_g=3,25$ eV olarak bulunmuştur (Eren ve Çağlar 2006b).

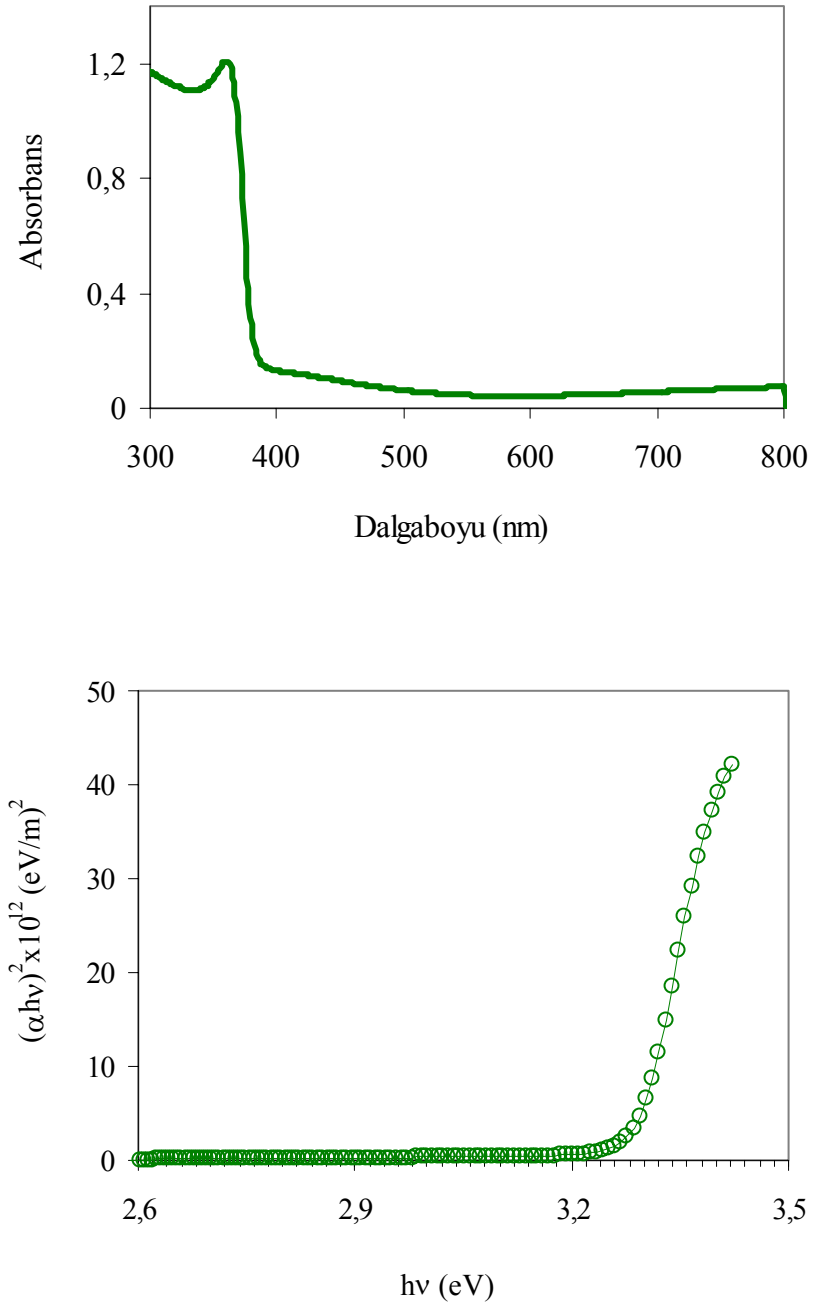
Sonuç olarak elde edilen katkısız ve Al katkılı ZnO ince filmlerin x-ışını spektrumları incelendiğinde hepsinde gelen fotonun dalga boyu küçüldükçe maddenin soğuruculuğu artarken yasak enerji aralığında değişim gözlenmemiştir.



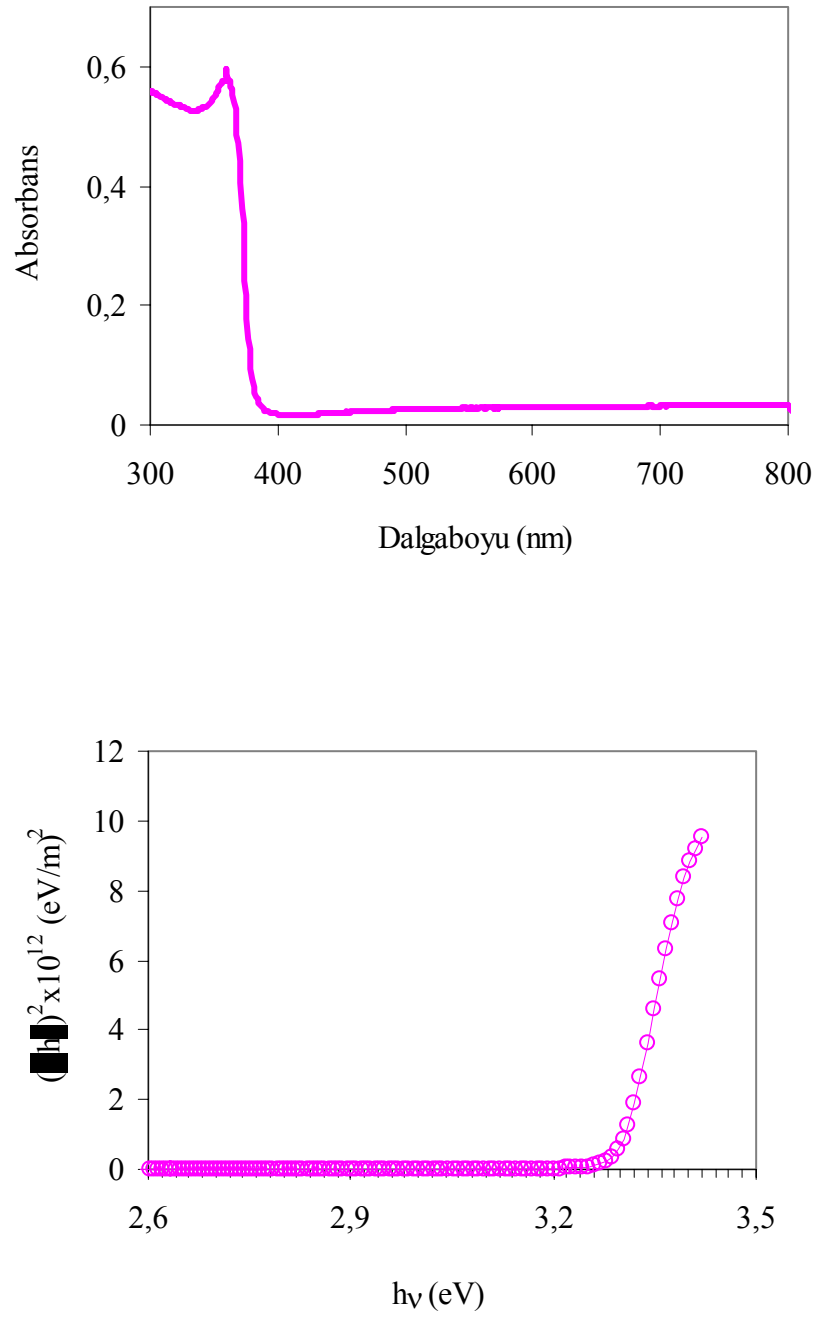
Şekil 5.5. a) 450°C taban sıcaklığında elde edilen katkısız ZnO filminin temel absorpsiyon spektrumu, **b)** 450°C taban sıcaklığında elde edilen katkısız ZnO filminin $(\alpha h\nu)^2 \approx (h\nu)$ değişimi



Şekil 5.6. a) 450°C taban sıcaklığında elde edilen %1 Al katkılı ZnO filminin temel absorpsiyon spektrumu, **b)** 450°C taban sıcaklığında elde edilen %1 Al katkılı ZnO filminin $(\alpha h\nu)^2 \approx (h\nu)$ değişimi



Şekil 5.7. a) 450°C taban sıcaklığında elde edilen %3 Al katkılı ZnO filminin temel absorpsiyon spektrumu, **b)** 450°C taban sıcaklığında elde edilen %3 Al katkılı ZnO filminin $(\alpha h\nu)^2 \approx (h\nu)$ değişimi



Şekil 5.8. a) 450°C taban sıcaklığında elde edilen %5 Al katkılı ZnO filminin temel absorpsiyon spektrumu, **b)** 450°C taban sıcaklığında elde edilen %5 Al katkılı ZnO filminin $(\alpha h\nu)^2 \approx (h\nu)$ değişimi

5.4. Yarıiletken Filmlerin Bazı Optik Özellikleri

Yarıiletken özellik gösteren bir malzemenin üzerine ışın düşürülürse fotonlar malzeme ile etkileşecektir. Bu etkileşme sonucu kırılma, yansıma, absorpsiyon, geçirme gibi bazı optik olaylar meydana geldiği bilinmektedir.

Yarıiletken malzemenin absorpsiyon katsayısı;

$$\alpha = \frac{2,303 \log(1/T)}{t} \quad (5.13)$$

eşitliği ile verilir. Burada T; geçirgenliği (transmitansı), t; yarıiletken malzemenin kalınlığını belirtmektedir (Natsume ve Sakata 2002; El-Wahabb ve ark. 2001; El-Zahed ve ark. 2003; Al-Ani ve ark. 1999).

Yarıiletken üzerine düşürülen fotonun enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçük ($h\nu < E_g$) ise yarıiletken malzeme içindeki elektron fotonu soğuramaz ve yarıiletken malzeme foton için saydam özellik gösterir.

Geçirgenlik, numuneyi geçen ışığın şiddetinin numuneye gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanmaktadır ve

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5.14)$$

eşitliği ile verilir. Geçirgenlik ve absorpsiyon (A) arasındaki ilişki ise,

$$A = -\log T \quad (5.15)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikler sayesinde absorpsiyon ölçümünden yararlanarak yansıma katsayısını bulabiliriz.

Absorpsiyon katsayısının yansıma katsayısı R ve geçirgenlik katsayısı T ile ilişkisi;

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (5.16)$$

eşitliği ile verilir (Hernandez ve ark. 2002; Al-Ani ve ark.1999).

Yarıiletken malzeme üzerine düşürülen ışığın malzeme ile yaptığı etkileşmelerden biri de kırılmadır. Kırılma olayı ışının yarıiletken malzemeye dik geldiği durumlarda malzemenin içine geçerken yön değiştirmesidir. Yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi (n) olmak üzere,

$$n = n_o - ik \quad (5.17)$$

eşitliği ile verilir. Burada n_o , kırılma indisinin gerçel kısmı

$$n_o = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (5.18)$$

(5-17) eşitliğindeki gibi olup, kırılma indisini vermektedir. (5-18) eşitliğindeki k değeri, kırılma indisinin sanal kısmıdır ve “sönüm katsayısı” olarak ifade edilir (Al-Ani ve ark.1999; Benramdane ve ark.1997; El-Zahed ve ark.2003).

Yarıiletken malzemenin kırılma indisi dalgaboyunun bir fonksiyonudur. Yüksek kırılma indisine sahip yarıiletken malzemeler daha fazla yansıtma özelliğine sahip olurlar. Atom numarası arttığında elektron sayısı da artacağından ve kutuplaşma çoğalacağından fotonlar daha fazla etkilenir ve daha fazla kırılmaya uğrarlar. Bu nedenle yarıiletken malzemenin kırılma indisi ve dielektrik sabiti arasında bir ilişki vardır.

Yarıiletken bir malzeme için kompleks dielektrik sabiti (ϵ) olmak üzere,

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (5.19)$$

eşitliği ile verilir. Yarıiletken bir malzemedeki yapılan optik ölçümler sonucunda yansıma katsayısı R , kırılma indisi n ve sönüm katsayısı k doğrudan ölçülebilirken dielektrik sabiti ϵ doğrudan ölçülemez.

Dielektrik sabiti ϵ ve kırılma indisi n arasında

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (5.20)$$

ilişkisi bulunmaktadır.

Dielektrik sabitinin gerçel kısmı,

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (5.21)$$

ve sanal kısmı da,

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (5.21)$$

eşitlikleri ile verilmektedir (Kittel 1996; Benramdane ve ark.1997).

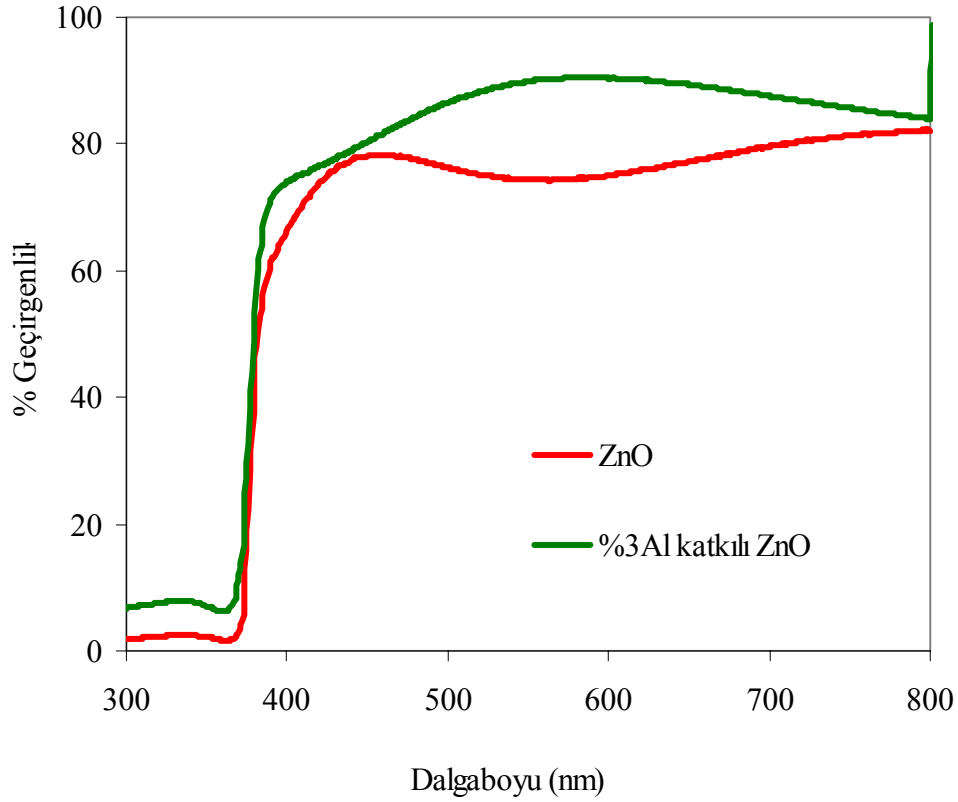
Yapılan bir çok deney ve araştırmada yarıiletken bir malzemede optik absorpsiyon olayı sonucunda yarıiletkenin yasak enerji aralığında düzgün ve çok hızlı bir artış gözlenmektedir. Fakat çoğu materyallerde optik absorpsiyon spektrumu normal olması gereken kıyının yakınlarında başlar. Bunun nedeni ise kıyı sarkmalarıdır. Bant kıyısında gözlenen sarkmalar kristal veya amorf yapıların hepsinde gözlenir. Bu sarkmaların oluşmasında etkili olan sebepler; statik gerilme, bozukluklar ve dinamik bir etkisi olan sıcaklık değişimidir. Herhangi bir yarıiletkende, kristalde veya amorf yapıda oluşan bant sarkmaları enerji bant aralığında daralmalarına ve buna bağlı olarak da absorplanmanın artmasına neden olur (Kodolbaş 2003).

5.5. Elde Edilen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Optik Özellikleri

Katkısız ve Al katkılı filmlerin optik özellikleri incelenirken, aradaki farkların daha belirgin olmasından dolayı sadece katkısız ve %3 Al katkılı filmler için gerekli grafikler çizilmiştir.

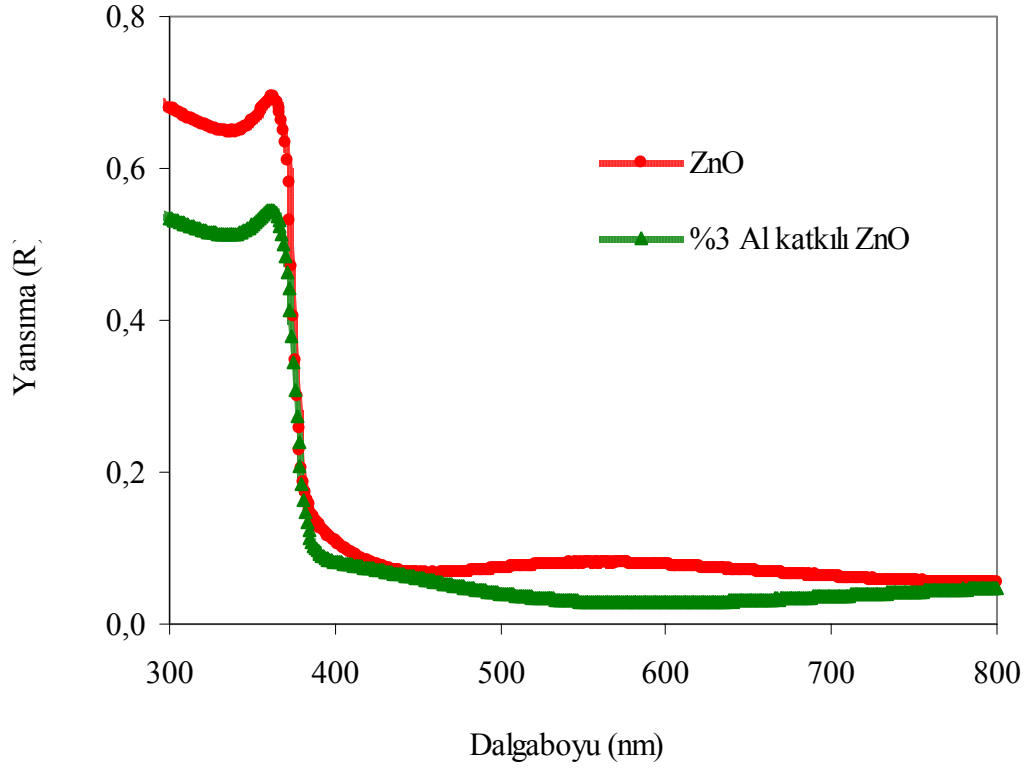
Şekil 5.9’da katkısız ve %3 Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı geçirgenliklerinin grafikleri gösterilmiştir. Katkısız ve %3 Al katkılı ZnO filmleri için geçirgenlik (T), 800 nm dalgaboylarındaki fotonlar için başlamış ve ~400nm dalgaboylarından itibaren giderek azalmıştır. Bu durum fotonların enerjilerinin elde edilen yarıiletken filmlerin yasak enerji aralığına eşit veya büyük olduğu durumlarda materyalin absorplama yaptığını, küçük olduğu durumlarda ise absorplama yapmadığını gösterir.

Geçirgenliğin aniden düşmesinin sebebinin bu durumdan dolayı olduğu düşünülmektedir. Al katkı miktarı arttıkça geçirgenlik daha büyük değerlerden başlayıp çok hızlı bir düşüş göstermektedir.



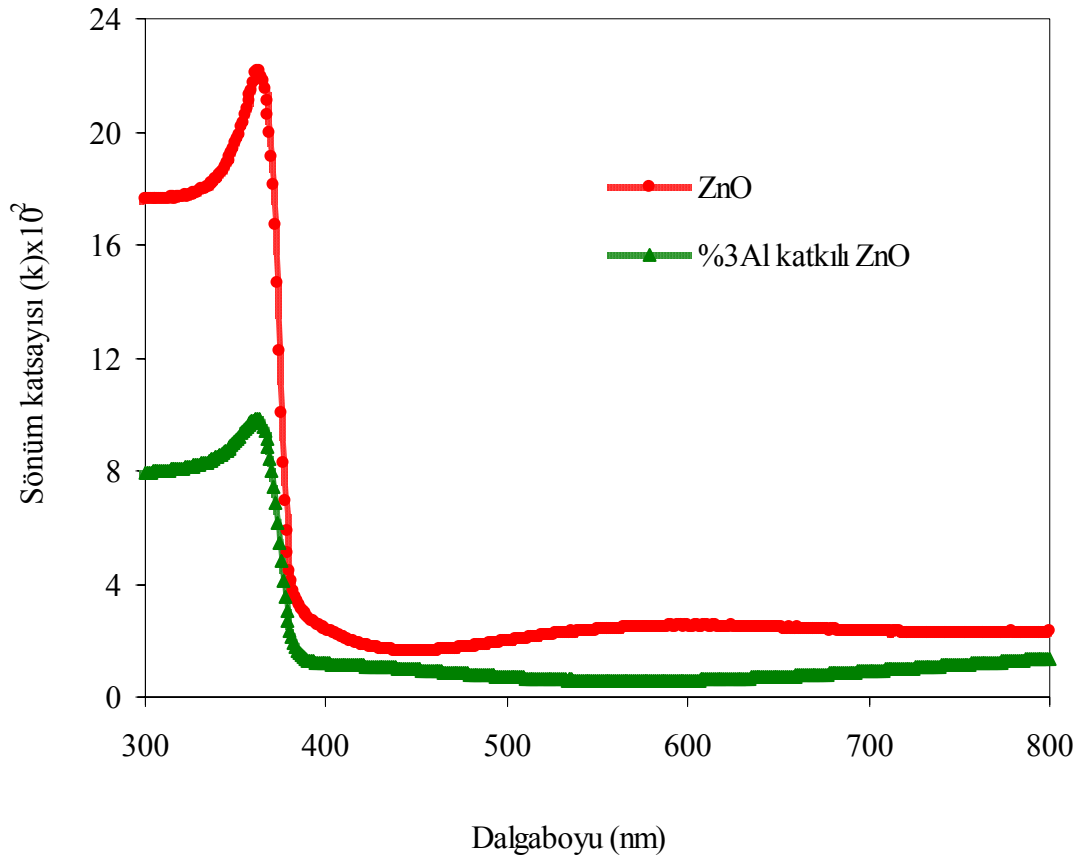
Şekil 5.9. Katkısız ve %3 Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı geçirgenliklerinin grafikleri

Şekil 5.10'da katkısız ve %3 Al katkılı ZnO filmlerinin fotonun dalgaboyuna karşı yansıma katsayılarını grafikleri verilmiştir. Yansıma olayı, yaklaşık olarak 180nm dalgaboylarından başlayarak daha kısa dalgaboylarına gidildikçe artmıştır. Bunun sebebi fotonların enerjilerinin artışından dolayı, fotonların elektronlar, atomlar veya kristal molekülleriyle daha fazla etkileşimleri ve geri yansındıkları düşünülmektedir. Katkısız numunenin yansıması, %3 Al katkılı ZnO numunesinin yansımasından daha büyüktür. Buna göre katkı miktarı arttıkça yansıma azalır diyebiliriz.



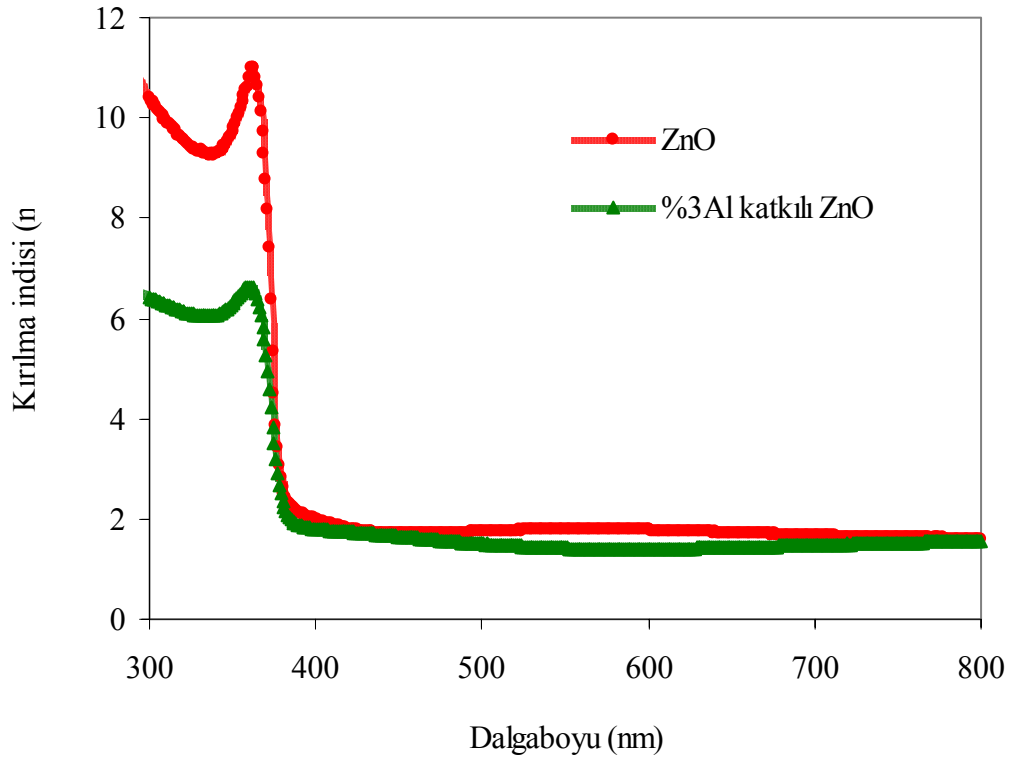
Şekil 5.10. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı yansıma katsayılarını grafiği

Şekil 5.11’de katkısız ve %3 Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı sönüm katsayılarının grafikleri gösterilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi fotonun dalgaboyunun azalan değerlerinde sönümlenme katsayısı çok hızlı bir şekilde artmıştır. Bu durum foton enerjisinin artmasından dolayı elektronlarla daha çok etkileşmenin olmasından kaynaklanabilir. Bu artışlar fotonun materyal içindeki saçılmalarını arttıracığı için sönüm daha fazla olacak ve sönüm katsayısı artacaktır.



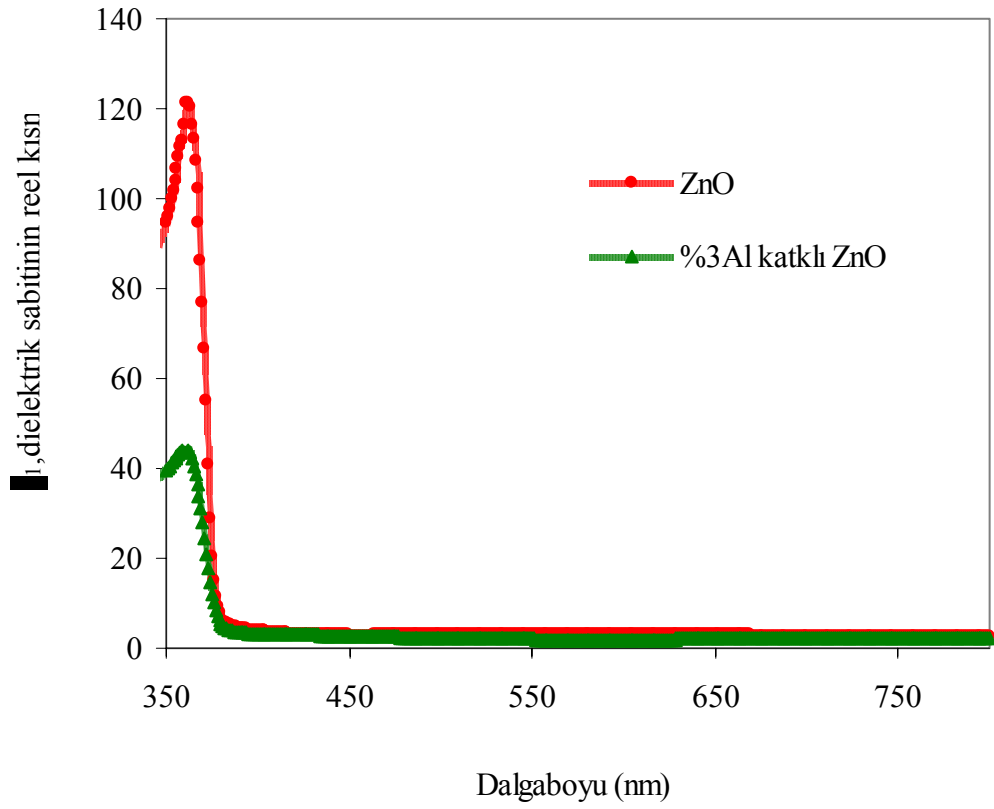
Şekil 5.11. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı sönüm katsayılarını grafikleri

Şekil 5.12’de katkısız ve %3 Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı kırılma indislerinin grafikleri verilmiştir. Fotonun dalgaboyu azaldıkça, fotonun elektronlarla olan etkileşmesinin artmasından dolayı kırılma indisi artmıştır. Kırılma indisi en yüksek değerine katkısız durumda iken ulaşmış ve %3 Al katkılı olduğu durumda ise katkısız duruma oranla daha az bir artış gözlenmiştir.

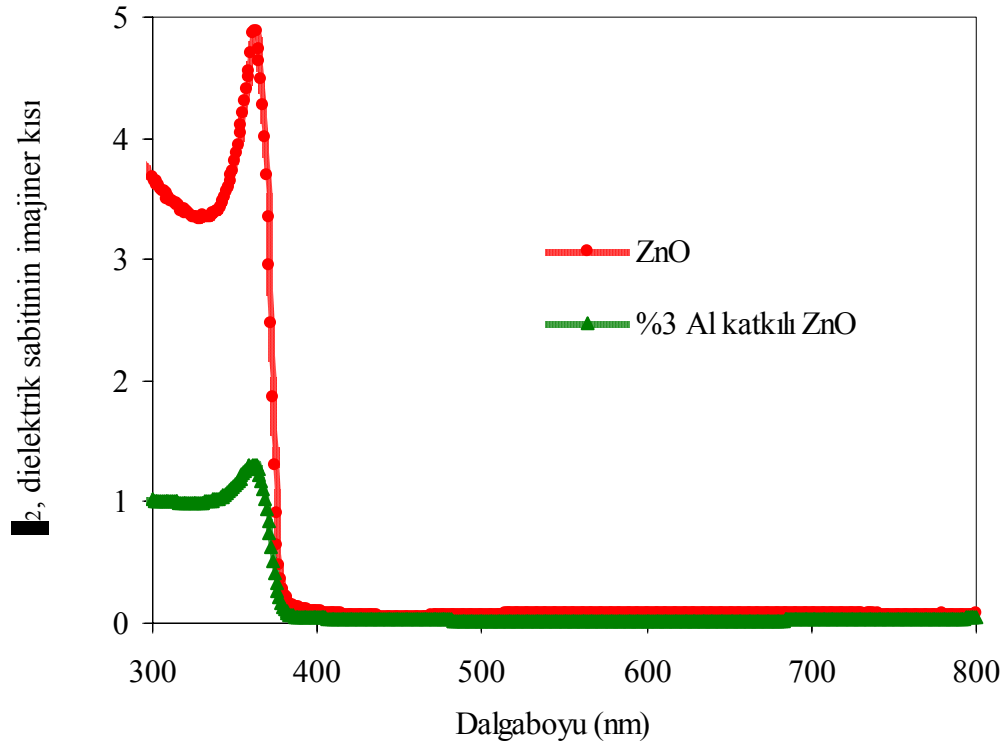


Şekil 5.12. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı kırılma indislerinin grafikleri

Elde edilen katkısız ve %3 Al katkılı ZnO filmlerinin dielektrik sabiti (ϵ_1 ve ϵ_2) sırasıyla Şekil 5.13 ve 5.14’de verilmiştir. Dielektrik sabiti materyalin kırılma indisine bağlı bir niceliktir ve yalıtkanlığın bir ölçütüdür. Kırılmanın azalan dalgaboyuna göre hızlı artışı aynı şekilde dielektrik sabitlerinin de artışına neden olmaktadır. Katkısız numunelerin %3 Al katkılı numunelere göre dielektrik sabitleri daha yüksektir.



Şekil 5.13. Katkısız ve %3 Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı dielektrik sabitinin reel kısmının grafiği

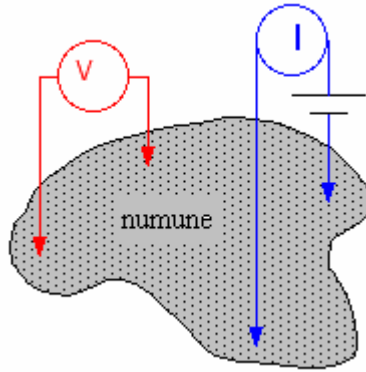


Şekil 5.14. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin dalgaboyuna karşı sanal dielektrik sabitinin sanal kısmının grafiği

6. KATKISIZ ve Al KATKILI ZnO FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

6.1. Giriş

Yarıiletken numunelerin öz direnç ölçümleri için iki problu, dört problu ve Van der Pauw metodları kullanılmaktadır. Yarıiletken numuneden akım geçerken, numunenin belirli bir bölgesindeki oluşan potansiyel fark ölçümleri yapılarak numunenin iletkenlik ve öz dirençlerinin ölçümü bu yöntemin temelini oluşturur. İki problu ölçüm metodunda yarıiletken numunelerin şekli tam belirgin olmalıdır. Dört problu ve Van der Pauw metodlarında ise kullanılan numunelerin şekli önemli değildir. Şekil 6.1’de Van der Pauw metoduyla öz direnç ölçümünün şematik şeklini göstermektedir.



Şekil 6.1. Van der Pauw metoduyla öz direnç ölçümü

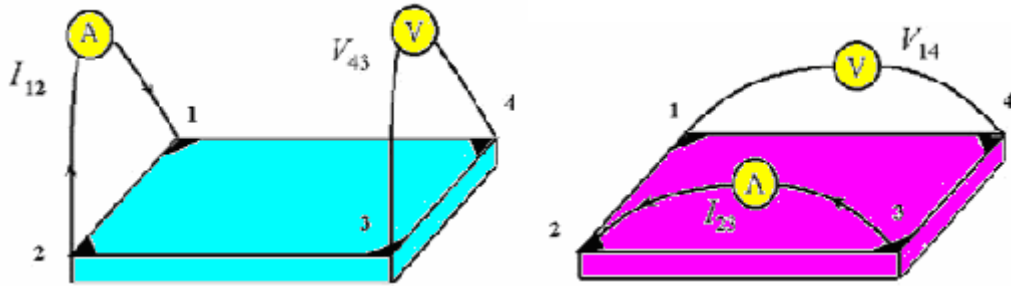
6.2. Van Der Pauw Metodu ile Akım-Voltaj Ölçümü

Van der Pauw metodu, serbest biçimli düzlemsel plaka şeklindeki numunelerin öz direnç ölçümlerinde genellikle kullanılan bir metottur. Bu ölçümler için, Şekil.6.1’de gösterildiği gibi yarıiletken numunenin dört köşesine kontak yapılır. Yapılan bu kontak noktalarından önce 1 ve 2 kontaklarından (I_{12}) akımı geçirilirken, 3 ve 4 kontakları arasındaki gerilim farkı (V_{43}) ölçülür ve denklem (6.1)’de ölçülen bu değerler yerine yazılarak numunenin direnci R_1 hesaplanır.

$$R_1 = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad (6.1)$$

Daha sonra numunenin 2 ve 3 kontak noktalarından akım geçirilirken 1 ve 4 kontakları arasındaki gerilim farkı V_{14} ölçülür ve denklem (6.2)'de yerine yazılarak numunenin direnci R_2 hesaplanır.

$$R_2 = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (6.2)$$

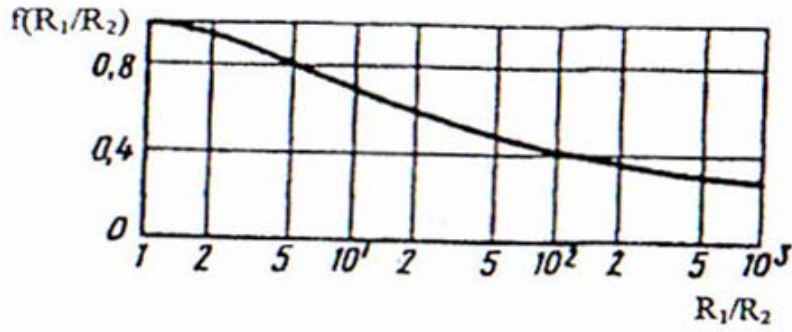


Şekil 6.2. Van der Pauw metoduyla öz direnç ölçümünde kontakların yerleştirilmesi

Van der Pauw metoduna göre, direncin bu iki değeri ve numunenin öz direnci arasındaki ilişki denklem (6.3)'de verilmiştir.

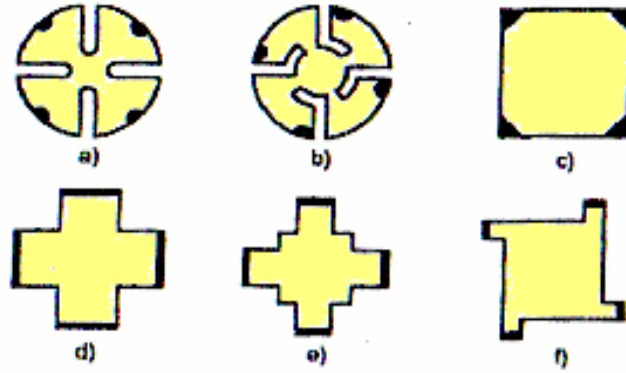
$$\rho = \frac{\pi t_f}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (6.3)$$

Burada t_f , numunenin kalınlığı, $f(R_1 / R_2)$ ise düzeltme fonksiyonudur. R_1 ve R_2 dirençlerinin oranına bağlı olan düzeltme fonksiyonun grafiği Şekil 6.2'de gösterildiği gibidir (Wang 1989; Omar 1975).



Şekil 6.3. $f(R_1 / R_2)$ ise düzeltme fonksiyonunun grafiği

R_1 / R_2 oranının 1'den çok az ($\pm\%10$) farklı olduğu durumda, Van der Pauw metoduyla yarıiletken numunelerin öz dirençleri doğrulukla ölçülmektedir. Kontakların alanı büyüktür ve numunenin kenar yüzeyinden düzlem yüzeyine yayıldığı durumda, öz direnç ölçü hataları artmaktadır. Bu hataların oluşmasını engellemek için Şekil 6.3'de gösterilen özel geometrik biçimli yarıiletken numuneler kullanılmaktadır.



Şekil 6.4. Van der Pauw metodu ile öz direnç ölçümlerinde kullanılan numunelerin geometrik şekilleri

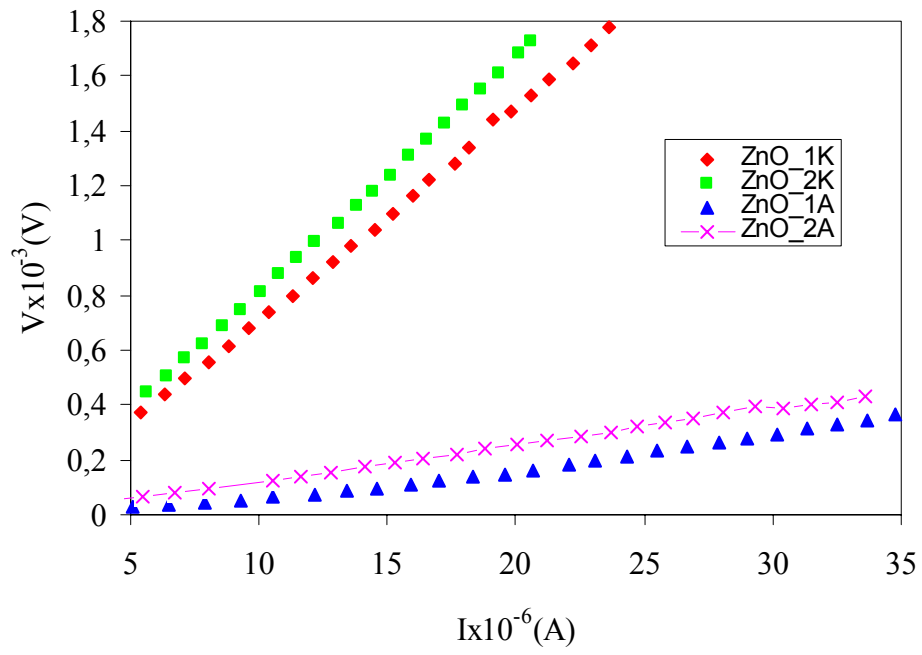
6.3. Katkısız ve Al katkılı ZnO Filmlerinin Akım-Voltaj Grafikleri

Van der Pauw tekniği kullanılarak hem karanlık hem de Blak-ray 100AP model lamba ile aydınlatılmış aydınlık ortamlarda alınan ölçümler sonucunda katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin aydınlık ve karanlık ortamlarda sahip olduğu akım-voltaj değerleri, elektriksel iletkenlik değerleri Van der Pauw tekniği kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen filmlerin karanlık ve Blak-ray 100AP model lamba ile aydınlatılmış ortamdaki grafikleri Şekil 6.5 ve 6.6’da verilmiştir. Van der Pauw yöntemi yardımıyla iletkenlik ölçümü için numunenin dört kenarına kontak yapıp, Şekil 6.2’deki gibi 1 ve 4 kontaklarından akım (I_{12}) geçirilip, 2 ve 3 kontakları arası gerilim farkı (V_{34}) ölçümü “1” ile; 1 ve 2 kontaklarında akım (I_{23}) geçirilip, 3 ve 4 kontakları arası gerilim farkı (V_{14}) ölçümü “2” ile gösterilmiştir.

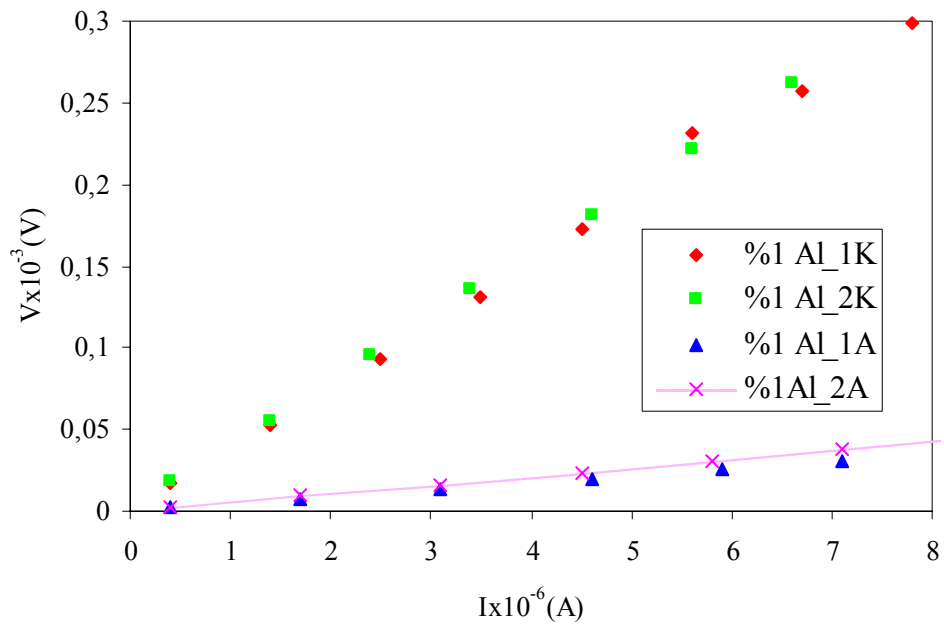
Bu grafiklerden yararlanarak Çizelge 6.1’deki öz direnç değerleri elde edilmiştir. Çizelge 6.1’de Van der Pauw tekniği kullanılarak çizilmiş olan grafiklerinden yararlanılarak sabit sıcaklıkta hesaplanan öz direnç değerlerini göstermektedir.

Çizelge 6.1. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerin sabit sıcaklıktaki öz direnç değerleri

Filmler	Karanlık Ortamda Öz direnç (Ωcm)	Aydınlık Ortamda Öz direnç (Ωcm)
Katkısız ZnO	7,33	1,13
%1 Al katkılı ZnO	3,24	0,52



Şekil 6.5. Katkısız filmlerinin sabit sıcaklıktaki akım-voltaj grafikleri



Şekil 6.6. %1 Al katkılı ZnO filmlerinin sabit sıcaklıktaki akım-voltaj grafikleri

Şekil 6.5'deki grafik kullanılarak katkısız ZnO filmi için karanlık ortamda elektriksel özdirenç değeri 7,33 Ωcm ve aydınlık ortamda ise 1,13 Ωcm olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.6'deki grafikten %1 Al katkılı ZnO filmleri için ise karanlık ortamda elektriksel özdirenç değeri 3,24 Ωcm ve aydınlık ortamda ise 0,52 Ωcm olarak hesaplanmıştır (Eren ve Çağlar 2006c).

Bu sonuçlara göre katkı miktarı arttıkça elde edilen filmlerin özdirençleri azalmaktadır. Yarıiletken bir numunede özdirençin azalması istenilen bir durumdur.

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan bu çalışmada, püskürtme yöntemi kullanılarak 450 °C taban sıcaklığında katkısız ve %1, %3, %5 oranlarında Al katkılı ZnO ince filmleri elde edilmiştir. Elde edilen bu filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenleri incelenerek, elde edilen filmlerin polikristal ve hekzagonal (wurtzite) yapıda oldukları belirlenmiştir.

450 °C taban sıcaklığında elde edilen katkısız ve %1, %3, %5 oranlarında Al katkılı ZnO ince filmlerinin x-ışının kırınım desenleri incelendiğinde bütün tercihli yönelmelerin (002) doğrultusunda olduğu belirlenmiştir. Katkı miktarının artırılmasının, filmlerin x-ışını kırınım desenlerinde çok fazla bir değişime sebep olmadığı görülmüştür. X-ışını kırınım desenlerinden yararlanılarak elde edilen filmlerin yapılanma sabitleri, örgü parametreleri ve tanecik boyutu değerleri hesaplanmıştır.

Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin kalınlıkları tartı yöntemiyle bulunmuş ve kalınlıkları 186-230 nm arasında değerlere sahip olduğu saptanmıştır.

Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak $(\alpha h\nu)^2 \approx (h\nu)$ değişimleri, 200-800 nm dalgaboyları arasında çizilmiş ve filmlerin direkt bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin yasak enerji aralığının 3,2-3,3 eV arasında değiştiği belirlenmiş ve yapılan Al katkı miktarının artırılmasıyla yasak enerji aralığının çok fazla değişmediği belirlenmiştir.

Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin optik sabitleri olan geçirgenlik, yansıma, kırılma indisi, sönüm katsayısı, dielektrik sabitleri incelenmiş ve bu sabitlerin katkı miktarıyla değiştiği gözlenmiştir.

Püskürtme yöntemi ile elde edilen katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin oda sıcaklığında Van der Pauw tekniği kullanılarak öz direnç değerleri hesaplanmıştır. Karanlık ortamdaki numune için öz direncin 7,33-3,24 Ωm ,

aydınlık ortamdaki numunenin özdirencinin 1,13-0,52 Ωm arasında değiştiği görülmüştür. Bu değerlere göre numuneye Al katkısı ile numunenin özdirencinin azaldığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akkoyunlu, O., (2000), *Çinko Oksit Yarıiletken Bileşiğın Elektriksel ve Optik Özellikleri*, Yüksek Lisans Tez., Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- Al-Ani, S.K.J., Al-Ramadın, Y., Ahmad, M.S., Zıhlıf, A.M., Volpe, M., Malneonico, M., Martuscelli, E., ve Ragosta, G., (1999), *The optical properties polymethylmethacrylate polymer dispersed liquid crystals*, Polymer Testing.
- Bahgat, A.A., El-Samanoudy, M.M. ve Sabry, A.I., (1999), *Optical an electrical properties of binary $W_3O_3-Pb_3O_4$ glasses*, Journal of Physics and Chemistry of Solids.
- Benramdane, N., Murad, W.A., Mısho, R.H., Zıane, M. ve Kebbab, Z., (1997), *Chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO*, Materials Chemistry and Psysics.
- Deker, M. (1988), *Encyclopedia of Chemical Processing and Desing*, Inc.
- Durlu, T.N. (1996), Katıhal Fiziğıne Giriş, Bilim Yayınları, Ankara .
- El-Zahed, A El-Korrashy, A. ve Rahem, M.A., (2003), Effect of heat treatment on some of the optical parameters of $Cu_9Ge_{11}T_{80}$ films, Vacuum.
- Encyclopedia of Chemical Technology <a>, (1998).
- Eren, O. ve Çağlar, M. (2006a), Structural, Optical and Electrical Characteristics of Spray Pyrolyzed ZnO:Sn Thin Films, 206 Cap Congress, M. Manley- Casimir, St. Catharines, Kanada, **108**.
- Eren, O., Çağlar, M. (2006b), Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen Katkısız ve Sn Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Güneş Pili Karakteristiklerini Etkileyen Faktörler, M. Akkurt, Yıldırım, S. O., Kayseri, **87**.
- Eren, O., Çağlar, M. (2006c), “Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen Katkısız ve Sn Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Güneş Pili Karakteristiklerini Etkileyen Faktörler,” I. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, Kılıçkaya, M., S., Köse, S., Atay, F., Bilgin, V., Akyüz, I., Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü.

- Fahrenbruch, A.L. (1977), *II-VI Compounds in Solar Energy Conversion*, J. Cryst. Growth, **39**, 73-91.
- Fend, Z.C. (1993), *Semiconductor Interface, Microstructures and Devices*, IOP Publishing Ltd.
- Gaffar, M.A., El-Fadl, A.A., Anooz, S.B., (2003), Electron irradiation-induced effects on optical spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4 \cdot x \text{Sr}^{+2}$ single crystals, *Crystal Resorce Technology*.
- Goyal, D.J., Agashe, C., Takwale, M.G., Marathe, B.R. ve Bhide, V.G., (1992), Development of Transparent and Conductive ZnO Films by Spary Pyrolysis, *Journal of Materials Science*.
- Grigoriev, I.S. and Meilikhov, (1997), E.Z, *Handbool of Physcal Quantities*,
- Gündüz, E. (1999), *Modern Fiziğe Giriş*, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi No:100, İzmir, Türkiye.
- Handbook of Thin Film Process Technology (1995).
- Hernandez, J.G., Goryel, P.M., Horles, P.P., Vartsabyuk, O.M. e Vorobiev, Y.V., (2002), *X-Ray kinetic and optical properties of thin CuInS₂ films*, *Thin Solid State*.
- Joseph, B., Gopchandran, K.G., Thomas, P.V., Koshy, P. ve Vaidyan, V.K., A(1999), *Study on the Chemical Spray Deposition of Zinc Oxide Thin Films and Thir Structural and Electrical Properties*, *Materials Chemistry and Physics*.
- Kazmerski, L. L. (1980) ,*Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*, Academic Pres.
- Kittel, C. (1996), *Katıhal Fiziğine Giriş*, (Çev. B. Karaoğlu), Güven, İstanbul
- Kaneko, S., Yagi, I., Murakami, K., ve Okuya, M., (2001), *Thermal decomposition of di-n-butyltin (IV) diacetate as a precussor for the spray pyrolysis deposition of oriented SnO₂ thin films*, *Solid State Ionics*.
- Kodolbaş, A.O. (2003), *Emprical calibration of the optical gap in a-Si_{1-x}C_x H(x<0.20) alloys*, *Materials Science Engineering B*.

- Moon, W.S., Whoo, S.I. ve Park, S.B., (2000), *Preparation and characterization of lead zirconate titanate thin films by liquid source misted chemical deposition*, Thin Solid Films.
- Mott, N.F. ve Davis E.A. (1971), *Electronic Processes in Non Crystalline Materials*, Clarendon Pres, London.
- Muller, J. ve Weibenrieder, R.S., (1997), *Conductivity Model for Sputtered ZnO thin Films Gas Sensors*. Thin Solid Films, 300, p 30.
- Nasser, S.A., Afify, H.H., El-Hakim, S.A. ve Zayed, M.K., (1998), Structural and Physical Properties of Sprayed Copper-Zinc Oxide Films, Thin Solid Films.
- Natsume, Y. ve Sakata (2002), H., *Electrical and optical properties of zinc oxide films post-annealing in H₂ after fabrication by sol-gel process*, Materials Chemistry and Physics.
- Nunes, P., Fernandes, B., Fortunato, E., Vilarinho, P. ve Martins, R., (1999), Performans Presented by Zinc Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis, Thin Solid Films.
- Oktik, S., Russell, G.J. ve Brinkman, A.W., (1996)., *Properties of ZnO Layers Deposited by "photo-assisted" Spray Pyrolysis*, Journal of Crystal Growth, **159**, 195-199.
- Omar, M.A. (1975), *Elementary Solid State Physics, Principles and Applications*, Addison-Wesley, London.
- Pankove, J. I (1971), *Optical Processes in Semiconductors*, Princeton Pres., New Jersey.
- Rosnagel, S.M., Cuomo, J.J. ve Westwood, W. D., (1990), *Handbook of Plasma Processing Technology*, Noyes publications.
- Streetman, B.G., (1980), *Solid State Electronic Devices*, Prentice Hall Int., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Wasa, K. ve Hayakawa, S., (1992), *Handbook of Sputtering Deposition Technology*, Noyes publication, (1992).
- Wang, S. (1989), *Fundamentals of Semiconductor Theory and Device Physics*, Prentice-Hall, New York.

Weinstein, I.A, Zatsepin, A.F. ve Kortov, V.S., (2001), *Effect of structural disorder and Urbach's rule in binary lead silicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids.

Zor, M., (1982), *Spray –Pyrolysis ile elde edilen $AgInS_2$ Bileşiminin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.