

KİMYASAL PÜSKÜRTME SİSTEMİNDE OSİLATÖR FREKANSININ ZnO VE ALAŞIMLARININ ELEKTROOPTİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

NEŞE KAVASOĞLU

ÖZ

Yapılan çalışmada 2,4 MHz ve 100 kHz osilatör frekansına sahip iki kimyasal püskürtme sistemi kurularak alttaş sıcaklığı, itici gazın akış hızı ve alttaş püskürtme başlığı arası mesafe gibi optimum biriktirme koşulları belirlendi.

İki ZnO ve bir $Zn_xCd_{1-x}O$ olmak üzere üç örnek grubu hazırlandı. Birinci grup ZnO filmler, 0,02-0,1 M püskürtme çözeltileri ile (0,02 M'lık adımlarla) ve 250-500 °C alttaş sıcaklıklarında (50 °C'lık adımlarla) osilatör frekansı 2,4 MHz olan kimyasal püskürtme sisteminde hazırlandı. Hazırlanan birinci grup ZnO filmlerin optik geçirgenlikleri görünür bölgede % 85'in üzerindedir. 400 °C alttaş sıcaklığında hazırlanan filmlerin grain boyutları, optik parametreleri ve aktivasyon enerjileri hesaplandı. Optik geçirgenlik spektrumunda sonlu sayıda girişim saçakları gözlenmemesi sebebiyle, optik parametreleri Birgin ve arkadaşlarının (1999) geliştirdiği "Pointwise Unconstrained Minimization Algorithm" PUMA adlı yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. 400 °C alttaş sıcaklığında hazırlanan birinci grup ZnO filmlerin optik geçirgenlik spektrumundan yararlanarak hesaplanan optik bant aralıkları 3,21-3,24 eV arasında değişmektedir. Bu gruba ait filmlerin grain boyutları 44-60 nm arasında değişmektedir. Karanlık iletkenlik ölçümleri sonucu 411-427 K aralığında yarıiletken-metal geçişinin gerçekleştiği görülmüştür.

İkinci grup ZnO filmler 100 KHz osilatör frekansına sahip kimyasal püskürtme sisteminde, 0,02-0,1 M püskürtme çözeltileri ile (0,02 M'lık adımlarla) ve 400 °C alttaş sıcaklığında hazırlanmışlardır. Hazırlanan filmler kuvvetli (002) tercihli yönelimine sahip olup grain boyutları 21-24 nm arasında değişmektedir. Optik geçirgenlik spektrumlarında girişim saçaklarının gözlenmesi sebebiyle optik parametreler Swanepoel (1983) tarafından geliştirilen ve zarf eğrilerini kullanan yöntemle hesaplanmıştır. Yapılan karanlık iletkenlik ölçümleri yardımıyla filmlerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir.

$Zn_xCd_{1-x}O$ filmler 100 kHz osilatör frekansına sahip püskürtme sisteminde, 0,1 M'lık çözelti konsantrasyonunda ve 400 °C alttaş sıcaklığında hazırlanmışlardır. Bu filmlerin X-ışını kırınım desenlerinde hegzagonal wurtzite kristal yapısındaki ZnO'ya ve kübik kristal yapıdaki CdO'ya ait pikleri görülmektedir. Başlangıç çözeltisinin içindeki kadmiyum asetat dihidrat çözeltisinin miktarı arttıkça filmlerin optik geçirgenlikleri azalmaktadır. Dalgaboyu 360 nm olan morötesi ışıkla aydınlatma yapılarak fotoiletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Işığa maruz bırakılan bir örneğin başlangıçtaki iletkenlik değerine dönmesi binlerce saniye almakta olup filmlerden biri ($x=0,02$) negatif fotoiletkenlik göstermektedir. Negatif fotoiletkenlik aynı örnek üzerinde yapılan sıcaklık bağımlı karanlık iletkenlik ve aydınlık iletkenlik deneylerinde de kendini göstermektedir. Üçüncü set örnek üzerinde yapılan fotoluminesans ölçümleri yardımıyla da ZnO ve CdO'nun banttan banda taşıyıcı uyarılma enerjileri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Saydam iletken oksit (SiO), kimyasal püskürtme (KP), optik ve elektriksel karakterizasyon, ZnO, CdO ince filmleri.

Danışman: Dr. Tayyar GÜNGÖR, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Fizik Anabilim Dalı.

THE EFFECTS OF OSCILLATOR FREQUENCY ON THE ELECTROOPTICAL PROPERTIES OF ZnO AND ITS ALLOYS PREPARED BY SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE

NEŞE KAVASOĞLU

ABSTRACT

In this study two spray pyrolysis systems which have 2,4 MHz and 100 kHz oscillator frequency were constructed. After set-up home-made spray pyrolysis deposition systems, great efforts were made to optimize the deposition conditions such as deposition temperature, air flow rate and distance between substrate and nozzle.

Three group samples which are two ZnO and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ were prepared. First group ZnO films were deposited at 0,02-0,1 M solution concentrations (with 0,02 M step) and 250-500 °C substrate temperatures (with 50 °C step) by using home made spray pyrolysis system which has the 2,4 MHz excitation frequency. Average optical transmissions of the films are above 85 % in the visible region. The optical band gaps were calculated as 3,21-3,24 eV with the help of transmission spectrum. Grain sizes, optical parameters and activation energies of the films were calculated prepared at 400 °C substrate temperature. Grain sizes of the films have values between 44-60 nm. Optical parameters were calculated by using the method "Pointwise Unconstrained Minimization Algorithm" PUMA developed by Birgin et. al. (1999) because of the absence any interference fringes. Dark conductivity measurements showed that semiconductor to metal transition occurs between 411-427 K.

The second group ZnO films were deposited at 0,02-0,1 M solution concentration and 400 °C substrate temperatures by using spray pyrolysis system which has the 100 MHz excitation frequency. The films exhibit strong (002) preferential orientation and grain sizes of the films have values between 21-24 nm. Optical parameters of the films were calculated by using the method developed by Swanepoel (1983) because of the optical transmission spectra of the films exhibit

interference fringes. Dark conductivity measurements were carried out to investigate conductivity behaviour of the films.

$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ films were prepared at 0,1 M solution concentration and 400 °C substrate temperatures by using spray pyrolysis system which has the 100 MHz excitation frequency. X-ray diffraction pattern of the films have both hexagonal wurtzite ZnO structure and cubic structure CdO peaks individually. Optical transmission of the films decreases with increasing quantity of the cadmium acetate dihydrate in the sprayed solution. The photoconductivity transients were performed with the illuminated light of 360 nm. After light cut off conductivity changed slowly, and the delay time was over thousands seconds. One film of this group exhibits negative photoconductivity. Temperature dependence dark conductivity and photoconductivity measurements were performed and negative photoconductivity effect also observed for the film $x=0,02$. Photoluminescence measurements were performed and ZnO and CdO band to band excitations energies determined.

Keywords: Transparent conductive oxide (TCO), spray pyrolysis (SP), optic and electrical characterization, ZnO, CdO thin films.

Advisor: Dr. Tayyar GÜNGÖR, Hacettepe University, Department of Physics Engineering, Physics Section.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesindeki öncülüğü sebebiyle tez danışman hocam Dr. Tayyar GÜNGÖR'e,

Çalışmalarımız sürecinde karşılaşılan problemlerin çözümünde değerli fikirlerinden yararlandığımız Doç. Dr. Engin ÖZDAŞ'a ve sağladığı deneysel olanaklar sebebiyle İleri Malzemeler Araştırma Laboratuvarı'na,

Tez çalışmam süresince değerli fikirleri, tartışmaları ve deneysel ölçüm düzeneklerindeki bilgi ve becerisi ile bana daima destek olan ve yüreklendiren sevgili eşim Araş. Gör. A. Sertap KAVASOĞLU'na,

X-ışını kırınım desenlerinin alınmasında Doç. Dr. Filiz ERCAN'a ve Arş. Gör. B. Meltem Ateş'e, Fotoluminesans ölçümleri için Gazi Üniversitesi Fizik bölümü elemanlarından Dr. Barış AKAOĞLU'na ve Arş. Gör. Aylin Bengi'ye, deney sistemlerinden faydalandığım Amorf Yarıiletkenler Laboratuvarı'na, AFM fotoğraflarının alınmasında yardımcı olan Türkiye Atom Enerjisi Kurumundan Dr. Ali ALAÇAKIR'a, deney düzeneklerinin yapımında emeği geçen Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Mekanik Atölye çalışanları Çetin KARADOĞANER ve Uygur TOMBULOĞLU, Elektronik araştırma Laboratuvarı çalışanları Levent ÖZTÜRK, Hüseyin GANİOĞLU, Yavuz ÜNAL ve Yener ORAL'a teşekkürler ederim.

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Altyapı Destek Projesi (105T003 AY/401 16797), Hacettepe Üniversitesi Araştırma Fonu Projeleri (006030216 ve G01-011) ve Devlet Planlama Teşkilatı Projesi (DPTK141230)'nin katkılarıyla gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmam süresince maddi manevi desteklerini gördüğüm benim ve eşimin değerli ailelerimize çok teşekkürler ediyorum.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	5
2.1. Saydam İletken Oksit Malzemeler	5
2.2.1. Kimyasal püskürtme yöntemi ile kaliteli film eldesi için dikkat edilmesi gerekenler	16
2.2.2. Kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak biriktirilen malzemeler	18
2.3. Yapılan Çalışmada Üretilen Saydam İletken Oksit filmler.....	20
2.3.1. ZnO filmler	20
2.3.2. CdO filmler	26
2.3.3. $Zn_xCd_{1-x}O$ filmler.....	27
2.4. Karakterizasyon Teknikleri	28
2.4.1. X-ışını kırınım desenleri.....	28
2.4.2. Elektriksel iletkenlik	29
2.4.2.1. Oksit yarıiletkenlerde elektriksel iletim	34
2.4.3. Optik karakterizasyon	37
2.4.3.1. Optik geçirgenlik	38
a) Kalın filmlerin optik geçirgenlik spektrumunun değerlendirilmesi	38
b) İnce filmlerin optik geçirgenlik spektrumunun değerlendirilmesi	42
2.4.3.2. Optik soğurma	46
2.4.3.3. Fotoiletkenlik.....	48
2.4.4. Fotolüminesans	53
3. DENEYSEL SİSTEMLER.....	56

3.1. Kimyasal Püskürtme Sistemi	56
3.2. Sıcaklık Kontrolcüsü ve Alttaşı Isıtıcısı	64
3.3. Optik Geçirgenlik Ölçüm Düzeneği	66
3.4. Sıcaklığa Bağlı Karanlık İletkenlik Ölçüm Düzeneği	67
3.5. Fotoiletkenlik Ölçüm Düzeneği	68
4. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ	71
4.1. Sisleştirici İle Hazırlanan ZnO Filmler	72
4.1.1. X-ışınları kırınımı	73
4.1.2. Optik özellikler	77
4.1.3. Elektriksel özellikler	85
4.1.4. Atomik kuvvet mikroskopi (Atomic Force Microscopy, AFM)	90
4.2. Atomizer ile Hazırlanan ZnO Filmler	91
4.2.1. X-ışınları kırınımı	92
4.2.2. Optik özellikler	93
4.2.3. Elektriksel özellikler	96
4.2.3.1. Karanlık iletkenlik	96
4.3. $Zn_xCd_{1-x}O$ Filmler	98
4.3.1. X-ışınları kırınımı	99
4.3.2. Optik özellikler	101
4.3.2.1. Optik geçirgenlik	101
4.3.2.2. Fotoiletkenlik ölçümleri	102
4.3.2.3. Fotolüminesans	114
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	118
KAYNAKLAR	122
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Elektromanyetik spektrum.	2
Şekil 1.2. a) CdS/CdTe güneş pilinde çinko oksit (ZnO)'nun, b) ince film transistörde ITO'nun ve c) LED'de (ışık yayan diyot) ZnO ve ITO'nun kullanımı.	3
Şekil 2.1. Yaygın olarak kullanılan SiO ince film elektrotlar.....	9
Şekil 2.2. Safsızlık katkılı SiO ince filmlerin 1972-2005 arasında rapor edilen öz dirençleri	10
Şekil 2.3. Ultrasonik titreştiricinin frekansına bağlı olarak atomize damlacıkların boyutları	14
Şekil 2.4. Biriktirme süreçlerinin alttaş sıcaklığına bağlı olarak değişimi	15
Şekil 2.5. Hegzagonal wurtzite kristal yapısındaki ZnO.....	22
Şekil 2.6. ZnO filmler. Soldan sağa doğru c-ekseni alttaşa dik, c-ekseni alttaşa paralel ve granular yapı.....	22
Şekil 2.7. Tipik metal ve yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklıkla (T) ve sıcaklığın tersi ($1/T$) ile değişimi.....	33
Şekil 2.8. n-tipi yarıiletkenin enerji bant diyagramı	34
Şekil 2.8'de verici enerji düzeyi iletim bandının hemen altında yer alan E_d ile gösterilmiştir.	34
Şekil 2.9. Grain sınırında potansiyel bariyerinin oluşumu.....	36
Şekil 2.10. Malzemeye potansiyel fark uygulanması sonucu bant yapısında meydana gelen değişim	36
Şekil 2.11. Optik karakterizasyon teknikleri.	37
Şekil 2.12. Saydam alttaş üzerindeki film.	39
Şekil 2.13. Bir yarıiletken filmin optik geçirgenlik spektrumu.	40
Şekil 2.14. İnce metal oksit filmler için önerilen yöntem kullanılarak hesaplanan optik geçirgenliğin dalga boyuna bağlı değişimi.	43
Şekil 2.15. İnce metal oksit filmler için önerilen yöntem kullanılarak hesaplanan kırma indisinin dalga boyuna bağlı değişimi.	44
Şekil 2.16. İnce metal oksit filmler için önerilen yöntem kullanılarak hesaplanan soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.	44
Şekil 2.17. İnce metal oksit filmler için önerilen yöntem kullanılarak hesaplanan optik geçirgenliğin dalga boyuna bağlı değişimi.	45

Şekil 2.18. İnce metal oksit filmler için önerilen yöntem kullanılarak hesaplanan soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.	46
Şekil 2.19. a) $h\nu = E_g$, b) $h\nu > E_g$, c) $h\nu < E_g$ durumları için optik soğurma ...	47
Şekil 2.20. Optik soğurma a) ışık altında yarıiletken b) yarıiletkenin yüzeyinden itibaren foton akısının eksponansiyel düşüşü	48
Şekil 2.21. Aydınlatılan bir malzemede ışık etkisiyle elektronlar ve holler için oluşan sözde Fermi düzeyleri.....	51
Şekil 2.22. Sözde Fermi enerjilerinin ışık şiddeti ve sıcaklıkla değişimi.....	51
Şekil 2.23. İki ucundan kontak alınmış bir foto iletkenin şematik gösterimi.	52
Şekil 2.24. Fotolüminesans ile gözlenen ışımalı geçişler.....	54
Şekil 3.1. Alttaş ısıtıcısı olarak fırının kullanıldığı kimyasal püskürtme sistemi.....	59
Şekil 3.3. Optimize edilen KP sisteminin blok şeması.	61
Şekil 3.4. Atomizer kullanılarak tasarlanan kimyasal püskürtme sistemi.	63
Şekil 3.5. Çelik bloğa gömülü silindirik tip ısıtıcılar.	64
Şekil 3.6. Tasarlanan sıcaklık kontrolcüsünün blok diyagramı.	65
Şekil 3.7. Kimyasal püskürtme sistemlerinde kullanılmak üzere tasarlanan sıcaklık kontrolcüsü.	66
Şekil 3.8. Optik geçirgenlik ölçüm düzeneği.	67
Şekil 3.9. Karanlık iletkenlik ölçüm düzeneği.....	68
Şekil 3.10. Fotoiletkenlik ölçüm düzeneği.....	70
Şekil 4.1. 0,02 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin X-ışını kırınım desenleri.	74
Şekil 4.2. 0,04 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin X-ışını kırınım desenleri.	75
Şekil 4.3. 0,06 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin X-ışını kırınım desenleri.	75
Şekil 4.4. 0,08 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin X-ışını kırınım desenleri.	76
Şekil 4.5. 0,02 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin optik geçirgenlikleri.	77
Şekil 4.6. 0,04 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin optik geçirgenlikleri.	78

Şekil 4.7. 0,06 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin optik geçirgenlikleri.	78
Şekil 4.8. 0,08 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin optik geçirgenlikleri.	79
Şekil 4.9. Boş cam, S14a ve S14n örneklerinin optik geçirgenlik spektrumları.....	80
Şekil 4.10. S14a örneğinin fotolüminesans spektrumu.....	81
Şekil 4.11. 400 °C alttaş sıcaklığında hazırlanan filmlerin soğurma sabitlerinin dalgaboyu ile değişimi.	83
Şekil 4.12. 400 °C alttaş sıcaklığında hazırlanan filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimi...	85
Şekil 4.13. Oksit yarıiletken bir malzemede grain-grain sınırı etkileşmelerinin malzemenin bant yapısına etkisi	86
Şekil 4.14. Elektriksel ölçümlerde kullanılan kontak geometrisinin şematik gösterimi.....	87
Şekil 4.15. 400 °C alttaş sıcaklığında ve 2,4 MHz osilatör frekansında hazırlanan filmlerin karanlık iletkenliklerinin sıcaklığın tersi ile değişimi.....	89
Şekil 4.16. Sisleştirici ile elde edilen filmlerin AFM görüntüleri a) 0,02 M, b) 0,08 M püskürtme çözeltisi ile hazırlanan.....	91
Şekil 4.17. 400 °C alttaş sıcaklığında ve 100 kHz osilatör frekansında elde edilen ZnO filmlerin X-ışını kırınım desenleri.	93
Şekil 4.18. 400 °C alttaş sıcaklığında ve 100 kHz osilatör frekansında elde edilen ZnO filmlerin optik geçirgenliklerinin dalgaboyuna göre değişimleri.	94
Şekil 4.19. 400 °C alttaş sıcaklığında ve 100 kHz osilatör frekansında elde edilen ZnO filmlerin optik soğurma katsayısının dalgaboyuna göre değişimleri.....	95
Şekil 4.20. 400 °C alttaş sıcaklığında ve 100 kHz osilatör frekansında hazırlanan filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimi.....	96
Şekil 4.21. Atomizer kullanılarak hazırlanan filmlerin karanlık iletkenlikleri.....	97
Şekil 4.22. 400 °C alttaş sıcaklığında 100 kHz osilatör frekansında	98
Şekil 4.23. x'e bağlı olarak $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerde meydana gelen renk değişikliği. ..	99
Şekil 4.24. $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.....	100
Şekil 4.25. $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerin optik geçirgenliklerinin başlangıç çözeltisi içindeki kadmiyum asetat ve çinko asetat miktarına göre değişimleri.	101
Şekil 4.26. $Zn_xCd_{1-x}O$ (x=0,1) örneğinin fotoiletkenliği.	103
Şekil 4.27. $Zn_xCd_{1-x}O$ (x=0,08) örneğinin fotoiletkenliği.	104

Şekil 4.28. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0,06$) örneğinin fotoiletkenliği.	104
Şekil 4.29. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0,04$) örneğinin fotoiletkenliği.	106
Şekil 4.30. $Zn_xCd_{0,1-x}O$ ($x=0,02$) örneğinin fotoiletkenliği.	107
Şekil 4.31. Stöckmann'ın önerdiği negatif fotoetkinin gerçekleşme modeli.....	108
Şekil 4.32. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0$) örneğinin fotoiletkenliği.	109
Şekil 4.33. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0,1$) örneğinin karanlık, aydınlık ve net fotoiletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri.	111
Şekil 4.34. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0,08$) örneğinin karanlık aydınlık ve net fotoiletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri.	111
Şekil 4.35. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0,06$) örneğinin karanlık aydınlık ve net fotoiletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri (sağ üst köşedeki küçük grafik karanlık iletkenliğin değişiminin daha ne görülebilmesi amacıyla verilmiştir).	112
Şekil 4.36. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0,04$) örneğinin karanlık aydınlık ve net fotoiletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri.	112
Şekil 4.37. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0,02$) örneğinin karanlık aydınlık ve net fotoiletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri.	113
Şekil 4.38. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0$) örneğinin karanlık aydınlık ve net fotoiletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri.	113
Şekil 4.39. $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerin fotoluminesans spektrumu.....	114
Şekil 4.40. $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerin üç boyutlu fotoluminesans spektrumu.	116

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. SiO yarıiletkenler ve katkı malzemeleri.	8
Çizelge 3.1. Bazı sıvıların atomizasyon verimini etkileyen parametreleri.	57
Çizelge 3.2. Şekil 3.3'teki KP sisteminde hazırlanan filmler.	62
Çizelge 3.3. Şekil 3.4'teki KP sisteminde hazırlanan filmler.	62
Çizelge 3.4. Şekil 3.4'teki KP sisteminde hazırlanan $Zn_xCd_{1-x}O$ filmler	63
Çizelge 4.1. 400 °C alttaşı sıcaklığında hazırlanan ZnO ince filmlerin püskürtme çözeltisi molaritesine (M) bağlı olarak hesaplanan grain boyutu (D), kalınlığı (d), büyüme hızı (t), kırma indisi (n), aktivasyon enerjisi (E_a) ve bant aralığı (E_g).	73
Çizelge 4.2. Atomizer ile hazırlanan ZnO ince filmlerin püskürtme çözeltisi molaritesine (M) bağlı olarak hesaplanan grain boyutu (D), kalınlığı (d), büyüme hızı (t), kırma indisi (n), aktivasyon enerjisi (E_a) ve bant aralığı (E_g).	92
Çizelge 4.3. $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerinde, püskürtme çözeltisinin içindeki çinko asetat ve kadmiyum asetat miktarına göre elde edilen filmlerin aktivasyon enerjileri.	110
Çizelge 4.4. Püskürtme çözeltisi içindeki çinko asetat dihidrat ve kadmiyum asetat dihidrat çözeltisinin molaritesine göre elde edilen filmlerde oluşan temel soğurma enerjilerinin değişimi.	116

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a	: Örgü sabiti
A	: İletkenin kesit alanı
b	: Örgü sabiti
B	: Yarı pik genişliği, admittansın sanal kısmı
c	: Örgü sabiti
d	: Kalınlık, düzlemleri arası mesafe
D	: Grain büyüklüğü, damlacık çapı
eV	: Elektron volt
$f(E)$	: Fermi Dirac dağılım fonksiyonu
F	: Foton akısı
E_a	: Aktivasyon enerjisi
E_c	: İletkenlik bandı kenarı
E_F	: Fermi enerji düzeyi
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_t	: Tuzak enerjisi
E_v	: Değerlik bandı kenarı
e	: elektronun yükü
f	: Ultrasonik titreştiricinin frekansı
G	: Elektron-hol üretim hızı
h	: Planck sabiti
I	: Akım
J	: Akım yoğunluğu
k_B	: Boltzman sabiti
K	: Kelvin
l	: Kontak uzunluğu
L	: İki kontak arası mesafe, iletkenin boyu
M	: Molar
n	: Tamsayı, kırma indisi, birim hacimdeki elektron sayısı
R	: Yansıma katsayısı
s	: alttaşın kırma indisi
T	: Geçirgenlik
x	: Püskürtme çözeltisi içindeki çinko asetat dihidrat konsantrasyonu
ρ	: Özdirenç, sıvı yoğunluğu
σ	: İletkenlik, sıvı yüzey gerilimi
σ_0	: İletkenlik önçarpanı
σ_p	: Fotoiletkenlik
$\overline{\Delta v}$	: Ortalama hız
λ	: Dalgaboyu
θ	: Bragg açısı
α	: Soğurma katsayısı
μ	: Mobilite
τ	: Taşıyıcı ömür süresi
τ_n	: Elektronların ömür süresi

τ_p : Hollerin ömür süresi
 T : Optik geçirgenlik
 T_M : Optik geçirgenlik spektrumunda maksimum geçirgenlik
 T_m : Optik geçirgenlik spektrumunda minimum geçirgenlik
KP: Kimyasal püskürtme
SP: Spray pyrolysis
SiO: Saydam iletken oksit
TCO: Transparent conductive oxide
ATO: Antimon katkılı kalat oksit
FTO: Florin katkılı kalay oksit
AZO: Aluminyum katkılı çinko oksit
GZO: Galyum katkılı çinko oksit
ITO: İndiyum katkılı kalay oksit
SiO: Saydam iletken oksit
MSP: Magnetron sputtering
Rf MSP: Radio frequency magnetron sputtering
MOBD: Metal organic molecular beam deposition
CVD: Chemical vapor deposition
MOCVD: Metal organic chemival vapor deposition
PLD: Pulsed laser deposition
FPD: Flat panel display
LED: Light emitting diode

1. GİRİŞ

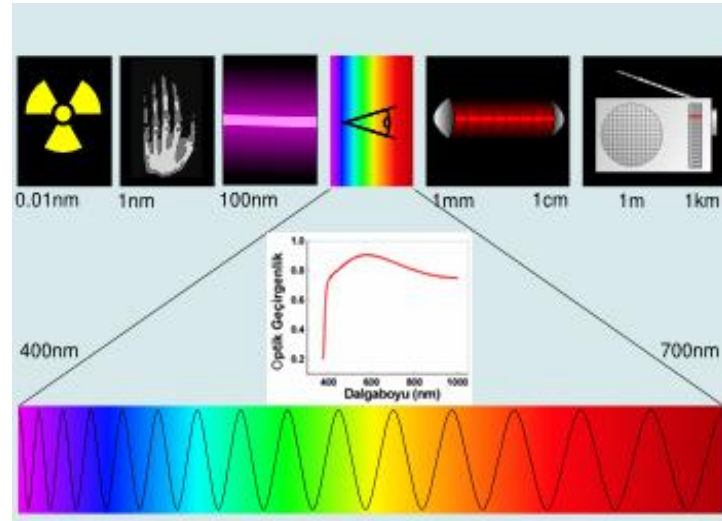
Son 20-30 yıldır endüstrinin önemli bir kesimi, yarıiletken filmlerin fabrikasyonu ve bunların fotoelektrik aygıtlardaki koruma ve düzenleme ile ilgili özelliklerinin geliştirilmesi konularıyla ilgilenmektedir. Bu filmlerin kimyasal, yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerindeki çalışmalar, ince film malzemelerinin bilim ve teknolojiadaki uygulama alanlarının genişlemesine olanak sağlaması bakımından önem taşımaktadır.

Yarıiletken ince filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak cam veya metal alttaşlar üzerine istenilen maddenin atomlarının yada moleküllerin tek tek dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları yaklaşık olarak 1 μm civarında olan malzemelerdir. İnce filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin yanında hem basit hem de ekonomik bir üretim tekniği ile elde edilebilmesi çok önemlidir. Yarıiletken filmlerin hazırlanmasında; radyo frekans magnetron kopartma (r.f. magnetron sputtering), kimyasal buhar çöktürme (chemical vapour deposition, CVD), kimyasal püskürtme (spray pyrolysis, KP), sol-gel, aktif-reaktif-buharlaştırma (activated reactive evaporation), iyon demeti yardımı ile çöktürme (ion beam assisted deposition), püskürtme, süblimleşme, lazer çöktürme, hidrotermal teknik, katodik ark çöktürme elektron siklotron rezonans (ECR) püskürtme gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır (Hartnagel et. al., 1995, Minami, 2000, Freeman et al., 2000, Gordon, 2000, Coutts, 2000).

Değişik yöntemler kullanılarak hazırlanabilmelerine rağmen hem ucuz hem de cm^2 mertebesinde büyük boyutlu filmler hazırlanabilir olması nedeni ile KP tekniği tercih edilen bir yöntemdir. Bununla beraber bu teknikle hazırlanan filmlerin kalınlıklarının düzgün olmaması ve filmi oluşturan atomların boyutlarının sınırlı olması, kullanılan sistemin özelliklerine bağlı olması gibi bazı dezavantajları vardır. KP tekniği uzun zamandır tıp alanında kullanılmakta olmasına rağmen, son zamanlarda ince film üretiminde de kullanılmaya başlamıştır. Kimyasal püskürtme tekniği bugün II-VI grup bileşiklerinin ve bunların üçlü, dörtlü, ve beşli bileşiklerinin elde edilmesinde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Bu teknik ile CdO, CdS, ZnO, ZnS, CdSe, CdInS, CdZnS, CdSnS gibi ikili ve üçlü bileşikler elde edilebilmektedir. Bu bileşikler görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik, kızılötesi

bölgede ise yüksek yansıma ve metalik iletkenlik gösterirler. Bu nedenle saydam iletken filmler teknolojide özellikle optoelektronikte ve güneş pillerinde yaygın bir kullanım alanı bulmuşlardır. Özellikle ZnO ve CdO ince filmler bir çok araştırmaya konu olmaktadır (Andres-Verges et. al., 1997, Martins et. al., 2004, Studenikin et. al., 1998).

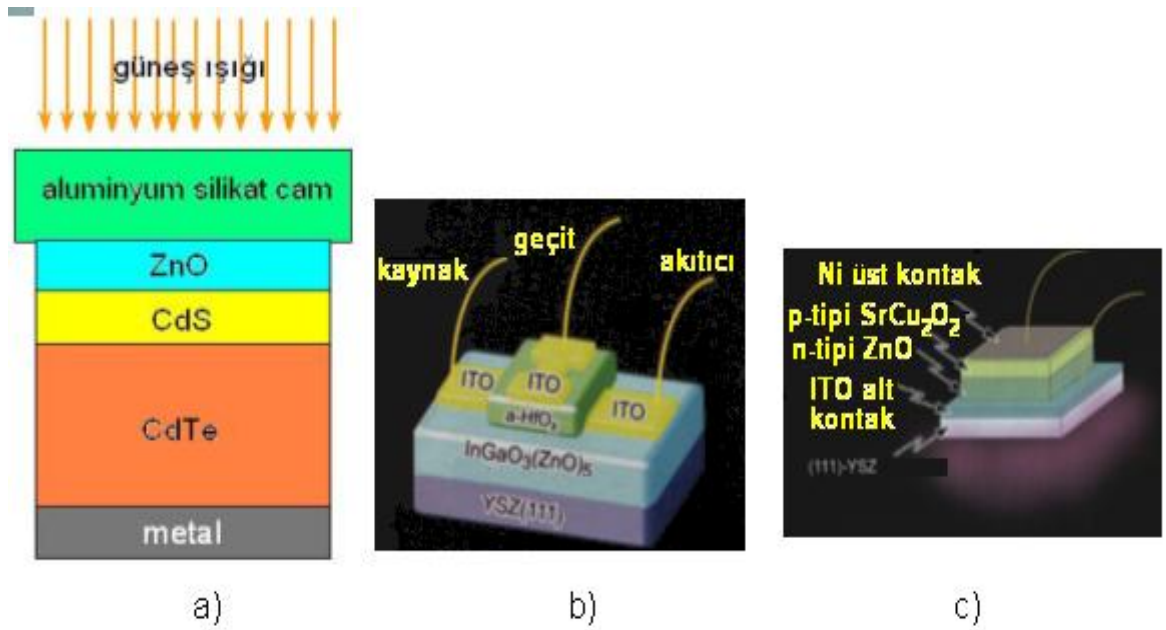
Yüksek elektriksel iletkenlik ($>10^3 \Omega^{-1} cm^{-1}$) ve görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik ($>\% 80$) katkılanmamış stokiometrik malzemelerde bir arada bulunması mümkün olmayan özelliklerdir. Katkılanmış oksitlerden ve bunların alaşımlarından farklı yöntemler kullanılarak elde edilen stokiometrik olmayan filmler genelde polikristal ya da amorf turlar ve görünür bölgede (Şekil 1.1.) yüksek geçirgenlik gösterirler. Geçirgenliği yüksek iletken malzeme elde etmenin tek yolu, yasak enerji aralığı büyük bir malzemenin stokiometrik olmayan malzeme ile katkılanarak elektron dejenereliği yaratılmasıdır. Çeşitli hazırlama yöntemleriyle biriktirilmiş kadmiyum oksit, kalay oksit, indiyum oksit, çinko oksit ve bunların alaşımları saydam iletken oksit malzeme özelliğini taşıyan malzemelerdir.



Şekil 1.1. Elektromanyetik spektrum (soldan sağa, gama ışınları, X-ışınları, morötesi bölge, görünür bölge, kızılötesi ve radyo dalgaları).

1907 yılında Badeker'in, kopartma yöntemiyle elde edilen kadmiyumun ısıtma oksidasyonu ile saydam iletken kadmiyum oksit malzeme elde ettiğini rapor etmesinden sonra, saydam iletkenlere olan teknolojik ilgi oldukça artmıştır. Antimon katkılı kalay oksit (ATO) veya florin katkılı kalay oksit (FTO) ve kalay

katkılı indiyum oksit (ITO)'ın çeşitli teknikler kullanılarak biriktirilip seri üretiminin yaygın olarak yapılmaya başlanmasından sonra, bu malzemelerin bir çok elektronik, optoelektronik ve mekanik uygulamaları ortaya çıkmaya başlamıştır. Saydam iletken oksit ince filmler, otomobil ve uçak pencerelerinde saydam ısıtıcı malzeme olarak, bazı laboratuvar ve ev gereçlerinin pencerelerinde anti-statik kaplamalarda, binalardaki pencerelerde ve akkor lambalardaki ısı yansıtan kaplamalarda, ışığın yansıtılmasının istenmediği yüzeylerde, güneş pillerinde soğurucu bileşen olarak, gaz detektörlerinde, yarıiletken/yalıtkan/yarıiletken heteroeklemlerde, ısıya dayanıklı kaplamalarda, LED'lerde (ışık yayan diyot) ve ince film transistörlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Şekil 1.2'de saydam iletken oksit malzemelerin güneş pilinde, LED'lerde ve ince film transistörlerde kullanımı gösterilmektedir.



Şekil 1.2. a) CdS/CdTe güneş pilinde çinko oksit (ZnO)'nun, b) ince film transistörde ITO'nun ve c) LED'de (ışık yayan diyot) ZnO ve ITO'nun kullanımı.

Saydam iletken oksit kullanımının esas alındığı aktif ve pasif aletlerin geliştirilmesi için bu malzemelerin doğasının anlaşılması ve istenilen özelliklerinin kontrol edilebilir olması gerekmektedir. Özellikle Bube, Bunshah, Manifacier ve Chopra'nın liderliğindeki uluslararası araştırma grupları yaptıkları çalışmalarla biriktirme tekniklerini geliştirerek saydam iletken oksit malzemelerin fiziğinin de anlaşılmasına yönelik çalışmalar yapmışlardır. Bu gelişmeler sayesinde % 85-95 optik geçirgenliğe sahip öz direnci $7 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ olan malzemeler elde edilebilmiştir.

Günümüzde, saydam iletkenleri yarımetal haline getirmek amacıyla elektriksel özelliklerin geliştirilmesi çalışmaları devam etmektedir. Saydam iletken oksit ince filmler ile ilgili yapılan bir çok araştırma metal oksit içeriği olan n-tipi yarıiletkenler üzerinedir. Diğer taraftan ilk defa 1993'de, p-tipi yarıiletkenden elde edilen saydam iletken oksit ince film rapor edilmiştir (Sato et. al., 1993). p-tipi NiO'nun radyo frekans magnetron kopartma yöntemi ile elde edildiğinin rapor edilmesinden sonra, p-tipi yarıiletkenden elde edilen saydam iletken oksit ince filmlere ait bir çok çalışma yapılmasına rağmen (Claflin et. al., 2006, Suzuki et. al., 2003, Tate et. al., 2002, Windisch et al. 2001, Kawazoe et.al.,1997) saydam elektrot olarak pratikte kullanabilecek p-tipi ince film ile ilgili herhangi bir rapor yoktur. Biriktirme parametreleri değiştirilerek, yarıiletken veya metalik iletkenlik gösteren bu malzemelerin özellikleri değiştirilebilir.

Yapılan tez çalışmasında, osilatör frekansı 2,4 MHz ve 100 kHz olan sisleştirci (nebulizer) ve atomizerin kullanıldığı farklı püskürtme geometrisine sahip iki KP sistemi kurularak, bu sistemlerde optimum film hazırlama koşulları tespit edildi. Düşük maliyetli, vakum gerektirmeyen ev yapımı basit KP sistemlerinde hazırlanan bu filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri araştırılarak, KP ya da farklı yöntemlerle hazırlanan saydam iletken oksit malzemeler ile karşılaştırılabilir özelliklere sahip olduğu belirlendi.

2. KURAMSAL BİLGİLER

Bu bölümde saydam iletken oksit (SİO) malzemeler, saydam iletken oksit malzeme üretiminde kullanılan kimyasal püskürtme yöntemi, bu çalışmada elde edilen ZnO, CdO ve $Zn_xCd_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 0,1$) filmleri ve elde edilen filmlerin karakterizasyonunda kullanılan deneysel yöntemler ile ilgili bilgi verilecektir.

2.1. Saydam İletken Oksit Malzemeler

1907 yılında Badeker, Cd metalinin oksidasyonu ile hem saydam hem de iletken bir malzeme geliştirdiğini rapor etmiştir. Bu tarihten itibaren SİO ince filmlerin ticari değeri fark edilerek farklı malzemeler araştırılmaya başlandı. SİO'ler, sahip oldukları elektrooptik özellikler sebebiyle bir çok alanda uygulama bulmaktadırlar. SİO ince filmler düz ekran göstergelerde (FPD, flat panel display), diz üstü bilgisayarların ekranlarında, gaz sensörlerinde, güneş pillerinde, fırın pencerelerinde ve kışın soğuğa yazın sıcağa karşı koruyan pencerelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik bir çok uygulamada hayati önem taşımakla beraber, çevresel etkenlere karşı dayanıklılık, düşük maliyet ve elektronik devre elemanı olarak uygunluğu da SİO malzemenin kullanışlı olmasını belirleyen etmenlerdir.

Optik ve elektriksel özellikler, SİO filmlerin mikroyapısına, stokiometrisine ve doğal safsızlıklarına bağlı olduğundan, farklı biriktirme yöntemleri ile elde edilen filmler farklı özellikler sergileyebilmektedirler. SİO filmler, radyo frekans magnetron kopartma (rf magnetron sputtering), kimyasal buhar çöktürme (chemical vapour deposition, CVD), kimyasal püskürtme (KP, Spray Pyrolysis), sol-gel aktif-reaktif buharlaştırma (activated reactive evaporation), iyon demeti yardımı ile çöktürme (ion beam assisted deposition), püskürtme, süblimleşme, lazer çöktürme, hidrotermal teknikler, katodik ark çöktürme, elektron-siklotron rezonans (ECR) püskürtme gibi çeşitli teknikler ile hazırlanabilmektedir. Sıkça kullanılan bazı yöntemler aşağıda kısaca anlatılmaktadır:

Buharlaştırma (Evaporation): Kaynak malzemesi olarak metalik veya oksit kaynakların kullanıldığı vakum ve reaktif buharlaştırma yöntemi çeşitli saydam iletken malzemelerin biriktirilmesinde kullanılmaktadır. En önemli kontrol

parametreleri buharlaşma hızı, alttaş sıcaklığı, kaynak-alttaş uzaklığı ve oksijen kısmi basıncıdır.

Kopartma (Sputtering): Saydam iletken oksitlerin biriktirilmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. dc r.f. kopartmanın hem reaktif hem de reaktif olmayan formu son zamanlarda da magnetron ve iyon demeti kopartma yöntemi kullanılmaktadır.

Kimyasal buhar çöktürme: Metal oksitler, genelde uygun metal içeren bileşiklerin buharlaştırılması ve eşzamanlı olarak O_2 , H_2O veya H_2O_2 ile oksidasyonu ile elde edebilirler. O_2 , N_2 yada argon taşıyıcı gaz olarak kullanılır.

Daldırma tekniği: Uygun metal bileşikler içeren bir çözeltiye alttaşın daldırılarak, su buharı içeren bir ortama sabit hızla çekilmesi temeline dayanır. Bu atmosferde hidroliz ve yoğunlaşma meydana gelir. Son olarak, elde edilen malzemenin yüksek sıcaklık fırınında tavlama ile saydam metal oksit malzeme elde edilir.

Kalay katkılı indiyum oksit (indium tin-oxide, ITO) 1960'lardan itibaren optoelektronik aletlerde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Şu anda belki gelecekte de, optik geçirgenlik, elektriksel iletkenlik, çevresel etkilere karşı dayanıklılık, tekrarlanabilirlik ve iyi yüzey morfolojisi açısından, ITO en iyi performansı gösteren SiO malzemedir. SiO malzemelerden bilhassa ITO'ya sürekli artan talep ve ITO malzemelerin özellikle geniş yüzeyli kaplamalarda kullanılması, dünyada kullanılabilir In kaynaklarını tehdit etmektedir. In'un dünyadaki yıllık üretimi 200 metric tons'dur (Löfler, 2005). Bunun yarısı uzakdoğuda FPD üretiminde kullanılmaktadır. 1998'den beri sadece Çin, Japon marketine sunmak üzere yaptığı üretimde yıllık 20-30 metric-ton In kullanmaktadır (Lewis et. al., 2000). Sürekli artan SiO uygulamaları ve ITO malzemelerin içindeki indiyumun doğada az bulunur ve pahalı olması, bu malzemeye artan talebin karşılanamamasına sebep olmaktadır.

Bir çok optoelektronik uygulama SiO yarıiletken yapılmış elektrot kullanmayı gerektirir. Magnetron kopartma (magnetron sputtering, MSP) yöntemi ile büyütülmüş ITO filmlerin bir çok saydam elektrot uygulamaları olmasına rağmen, ITO'dan başka yarıiletken SiO malzemeler ve bunların elde edilme yöntemleri rapor edilmiştir (Dawar et. al, 1984, Chopra et. al, 1983, Hartnagel, et. al., 1995, Minami, 2000, Freeman et. al., 2000, Gordon, 2000, Coutts et. al., 2000).

Optoelektronik aletlerdeki gelişmeler, belirli özelliklere sahip SiO malzemelere ihtiyaç duyulmasına sebep olmaktadır. Yapılan çalışmalar, bu problemlerin üstesinden gelinmesine yöneliktir. Safsızlık katkılanmış ZnO, ITO'ya alternatif olarak gösterilen çok popüler bir malzemedir. Zn'nun doğada bol bulunabilir ve zehirsiz bir element olması, ZnO'nun SiO malzeme olarak kullanımının yaygınlaşmasını sağlamıştır. Bundan başka, çoklu bileşik içeren oksit ince filmler de özel uygulamalar için oldukça uygundur (Minami, 2000, Minami et. al., 1998, Minami 1984, Minami, 1999) ve SiO film biriktirme yöntemleri de gün geçtikçe gelişmektedir.

Düşük dirençli malzeme elde edebilmek amacıyla geliştirilen çeşitli SiO n-tipi yarıiletken malzemeler Çizelge 2.1'de görülmektedir (Minami, 1999, Minami, 2000). SiO malzeme olarak yapısında iki element içeren malzemeler kullanmanın avantajı, üçlü ya da çoklu element içerenlerde karşılaşılan kimyasal kompozisyonun kontrolündeki zorluğun yaşanmamasıdır. Yapısında iki element bulunan çeşitli SiO ince filmler: SnO₂, In₂O₃, ZnO, CdO, safsızlık katkılanmış SnO₂ (SnO₂:Sb ve SnO₂:F), safsızlık katkılanmış In₂O₃ (In₂O₃:Sn, veya ITO) ve safsızlık katkılanmış ZnO (ZnO:Al ve ZnO:Ga) pratik olarak kullanılan malzemelerdir. Buna ek olarak katkılama yapılmadan da yüksek elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenliğe sahip malzemelerin elde edildiği bilinmektedir (Dawar et. al., 1984, Chopra et. al., 1983, Harthnagel et. al., 1995). Metal oksitlerden elde edilen bu filmler n-tipi dejenere yarıiletkendirler ve 10^{20} cm^{-3} olan serbest elektron konsantrasyonu örgü yapısı içindeki oksijen boşlukları yada araya sıkışmış metal atomlarıyla yaratılan doğal kusurlarla sağlanır. Bununla beraber katkılanmamış oksit filmlerin yüksek sıcaklıklarda kullanışsız olması, katkısız iki elementli bileşiklerin saydam elektrot olarak pratik kullanımını kısıtlamaktadır (Minami et. al., 1984, Minami et. al., Thin Solid Films, 1984). Etkin katkı malzemeleri Çizelge 2.1' de verilmektedir.

İki elementli bileşiklere ek olarak Cd₂SnO₄, CdSnO₃, CdIn₂O₃, CdIn₂O₄, Zn₂SnO₄, MgIn₂O₄, CdSb₂O₆ ve In₄Sn₃O₁₂ gibi üç elementli bileşikler de SiO malzemeler olarak elde edilmektedir (Dawar et. al., 1984, Chopra et. al. 1983, Hartnagel et. al., 1995, Enoki et. al., 1992, Un'no et. al., 1993, Yanagawa et. al., 1994, Minami et.

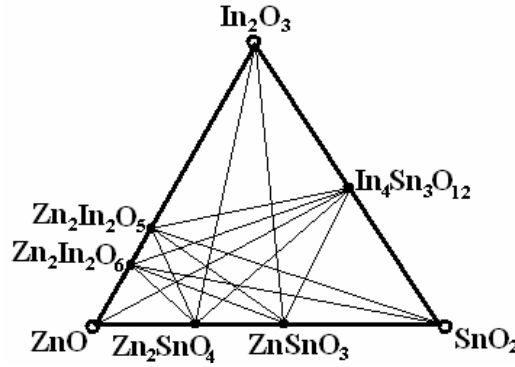
al. 1997). Bu tip üç elementli oksit bileşiklerden elde edilen SiO filmler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı özel uygulamalar için, belirli özelliklere sahip SiO yarıiletken malzemeler elde etmek amacıyla son yıllarda bir çok çalışma yapılmaktadır. 1990'larda çoklu element içeren oksitlerden oluşan yeni SiO yarıiletken malzemeler rapor edilmiştir. Elementlerin kimyasal kompozisyonunun değiştirilmesi yoluyla, malzemenin elektriksel, optiksel, kimyasal ve fiziksel özellikleri kontrol edilerek, özel uygulamalarda kullanılabilen SiO filmler elde edilebilmek mümkündür (Freeman et. al., 2000, Sato et. al., 1993).

Çizelge 2.1. SiO yarıiletkenler ve katkı malzemeleri.

Malzeme	Katkı olarak kullanılan element ya da bileşik
SnO ₂	Sb, F, As, Nb, Ta
In ₂ O ₃	Sn, Ge, Mo, Fe, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
ZnO-SnO ₂	Zn ₂ SnO ₄ , ZnSnO ₃
ZnO-In ₂ O ₃	Zn ₂ In ₂ O ₅ , Zn ₃ In ₂ O ₆
In ₂ O ₃ -SnO ₂	In ₄ Sn ₃ O ₁₂
CdO-SnO ₂	Cd ₂ SnO ₄ , CdSnO ₃
CdO-In ₂ O ₃	CdIn ₂ O ₄
MgIn ₂ O ₄	
GaInO ₃ , (Ga, In) ₂ O ₃	Sn, Ge
CdSb ₂ O ₆	Y
ZnO-In ₂ O ₃ -SnO ₂	Zn ₂ In ₂ O ₅ -In ₄ Sn ₃ O ₁₂
CdO-In ₂ O ₃ -SnO ₂	CdIn ₂ O ₄ -Cd ₂ SnO ₄
ZnO-CdO-In ₂ O ₃ -SnO ₂	

Özdirençleri düşük olmasına rağmen Cd₂SnO₄, CdSnO₃, CdInO₄ ve In katkılı CdO (CdO:In) gibi malzemeler, içindeki Cd'un zehirli olması sebebiyle yaygın olarak kullanılmamaktadır (Dawar et. al., 1984, Chopra et. al., 1983, Hartnagel et. al., 1995, Freeman et. al., 2000, Coutts et. al., 2000, Yanagawa et. al., 1994) . İnce film saydam elektrot olarak kullanılan safsızlık katkılanmış ZnO, In₂O₃ ve SnO₂ ve iki element içeren bileşiklerin kombinasyonlarından oluşan oksitler, pratik kullanım için en iyi adaylardır ve Şekil 2.1'de görülmektedirler.

MSP tekniğiyle büyütülmüş $1 \times 10^{-4} \Omega cm$ civarında özdirenci olan ITO ince filmler ticari olarak ulaşılabilir durumdadırlar. Elektriksel özellikleri büyütme metodu ve büyütme şartlarına bağlı olmakla beraber, özdirenci $1 \times 10^{-5} \Omega cm$ olan SiO filmler sadece safsızlık katkılı iki elementli bileşiklerden elde edilebilirler.

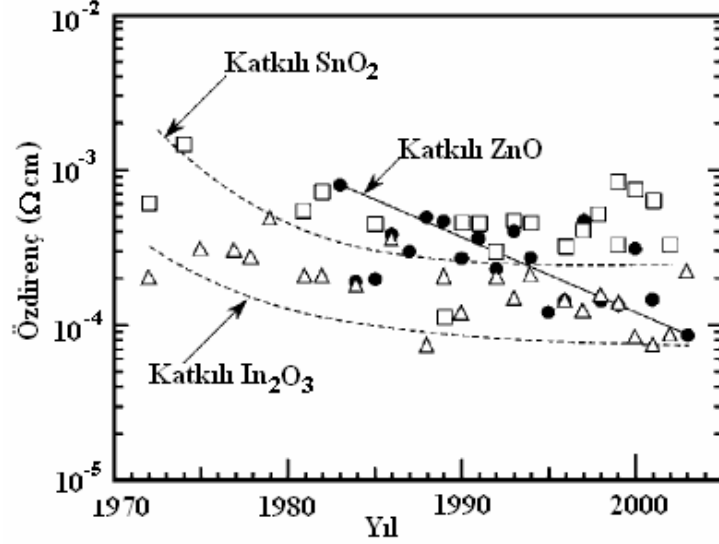


Şekil 2.1. Yaygın olarak kullanılan SiO ince film elektrotlar (Minami, 2005).

Şekil 2.2’de safsızlık katkılı iki elementli SiO filmlerin özdirençlerinin yıllara göre değişimi gösterilmektedir. Safsızlık katkılı ZnO, SnO₂ ve In₂O₃ filmler cam alttaş üzerine farklı biriktirme yöntemleri kullanılarak farklı hazırlama koşullarında büyütülmüşlerdir. Şekil 2.2’den de görüldüğü gibi safsızlık katkılı ZnO filmin özdirenci günümüzde de düşme eğilimi göstermesine rağmen, safsızlık katkılı SnO₂ ve In₂O₃ filmlerin özdirençleri son yirmi yıldır neredeyse aynı kalmıştır. Bundan başka, $10^{-5} \Omega cm$ özdirenç değerine, ITO ve ZnO:Al (alüminyum katkılı çinko oksit, AZO) malzemeleri kullanılarak da ulaşılabilirdiğinden bahsedilmektedir (Minami, 2005).

Özdirenç, taşıyıcı konsantrasyonu ve Hall mobilitesi açısından en iyi sonuçları yüksek alttaş sıcaklıklarında lazer biriktirme (pulsed laser deposition, PLD) tekniği ile büyütülen filmler vermektedir. Son zamanlarda PLD tekniği ile elde edilen AZO filmlerde de $10^{-5} \Omega cm$ mertebelerinde özdirenç elde edildiğinin rapor edilmesiyle, safsızlık katkılı ZnO ince filmlerde ilk defa ITO ile aynı mertebelerde özdirenç değerine ulaşılmıştır. PLD tekniği ile büyütülen ITO ve AZO filmlerin özdirençleri MSP tekniği ile büyütülen filmlerin özdirenç değerlerinden daha düşüktür. Biriktirme boyunca oksijenin filmin yüzey ve tane sınırlarında adsorbe edilmesi sebebiyle safsızlık katkılı ZnO filmlerin hazırlanması ITO filmlerin

hazırlanmasından daha zordur. İletkenliği ve optik geçirgenliği yüksek, taşıyıcı konsantrasyonu 10^{21} cm^{-3} olan AZO filmlerin elde edilebilmesi için, büyütmenin yapıldığı atmosferin oksijen içeriğinin kontrol edilebildiği bir ortama ihtiyaç vardır (Minami, 2000).



Şekil 2.2. Safsızlık katkılı SiO ince filmlerin 1972-2005 arasında rapor edilen öz dirençleri (□: Katkılı SnO₂, △: katkılı In₂O₃, •: katkılı ZnO) (Minami, 2005).

Çok elementli bileşiklerden meydana gelen oksitlerin kimyasal kompozisyonlarının değiştirilmesiyle, optik ve elektriksel özelliklerinin yanı sıra bant aralığı ve iş fonksiyonu da değiştirilebilir. SiO yarıiletkenlerin pratik kullanım için dizayn edilmesinde dikkat edilmesi gereken noktalar aşağıda sıralanmıştır (Minami, 2000, Minami, 1999):

- * Çok elementli bileşiklerden meydana gelen oksit filmin elektriksel iletkenliğini, içindeki metal alaşımların iletkenliği etkiler.

- * Çok elementli bileşiklerden meydana gelen oksit filmin optik geçirgenliğini, filmin içindeki dielektrik malzemeler belirler.

- * Çok elementli bileşiklerden meydana gelen oksit filmin kimyasal özellikleri, filmin içindeki metal elementlerin çeşidine ve miktarına bağlıdır. Örneğin, aşındırma (etching) hızı filmin içindeki Zn miktarı ile artarken, artan Sn miktarı ile azalır.

- * Çok elementli bileşikler kullanılarak hazırlanan SiO filmlerin özellikleri, bunların elde edildiği malzemelerin özellikleri gözönüne alınarak tahmin edilebilir.

2.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği

SiO ince filmlerin biriktirilmesi için farklı teknikler kullanılmaktadır. Kullanılan hazırlama yöntemi filmlerin mikroyapısını, stokiometrisini ve safsızlığını etkilediğinden, elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik özellikleri filmin büyütülme yöntemine bağlıdır. Değişik yöntemler kullanılarak hazırlanabilmelerine rağmen hem ucuz hem de cm^2 mertebesinde büyük boyutlu filmler hazırlanmasına olanak tanınması, vakum gerektirmemesi nedeni ile KP tekniği tercih edilen bir yöntemdir. Bununla beraber bu teknikle hazırlanan filmlerin kalınlıklarının düzgün olmaması ve filmi oluşturan atomların boyutlarının sınırlı olması gibi bazı dezavantajları vardır.

KP yöntemi ilk kez 1942'de H. A. McMaster tarafından saydam iletken kalay dioksit tabakaları elde etmede kullanılmıştır. 1951'de J. M. Mochel, kalay klorür çözeltisi içine % 8-38 oranında SbCl_4 katarak saydam iletken tabakalar elde etmiştir. Bu tarihten sonra KP yöntemi saydam iletken tabakalar elde edilmesinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1966'da Skarman ve Chamberlin, püskürtme yöntemi ile ilk kez CdS tabakaları elde etmişlerdir. 1976'dan başlayarak püskürtme yöntemi ile diğer II-VI bileşikler (ZnO , ZnS , CdS vb.) elde edilmiş ve bu tabakalarla beraber CdS filmlerinin güneş pili yapımına uygunluğu araştırılmıştır.

Yarıiletken alaşımlar da KP yöntemi ile kolayca elde edilebilirler. Bu yöndeki ilk deneme Feigelson, N'Diaye, Yin ve Bube tarafından yapılmış ve $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ve $\text{CdS}_y\text{Se}_{1-y}$ alaşımlarını elde etmişlerdir. KP yöntemi ile I-III-VI₂ tipindeki üçlü bileşikler de kolayca büyütülmektedir. Üçlü bileşikler üzerindeki ilk denemeyi Pamplin ve Feigelson (1979) yaparak bu yöntemle CuGaSe_2 , CuAlS_2 , AgInS_2 , AgGaSe_2 , AgInTe_2 vb. bileşiklerini elde etmişlerdir.

KP yönteminde, biriktirmek istenen malzemenin tuz formu alkol ya da su (veya ikisinin karışımı) gibi bir çözücüde çözündürülerek, ısıtılmış alttaş üzerine püskürtülür. Sıvı damlacıklarının sıcak alttaşa ulaşmadan önce buharlaşmasına yada alttaşa ulaştıktan sonra reaksiyona girmelerine bağlı olarak bu yöntem bir CVD yöntemi olarak sınıflandırılabilir. Bu konuda çalışan bazı gruplar, taneciklerin alttaş üzerinde heterojen reaksiyona girebilmeleri için, alttaşa doğru ilerleyen

damlacıkları 200-500 °C arasında ısıtarak, damlacıkların içindeki çözücünün buharlaşmasını sağlamaktadırlar. KP tekniği çok basittir ve endüstriyel olarak geniş alanlı kaplamaların elde edilmesi için çok uygundur. İri taneli damlacıkların alttaşa ulaşmalarını engellemek amacıyla çeşitli geometrilerdeki KP sistemleri kullanılarak daha iyi kalitede film eldesine çalışılmaktadır.

KP yönteminde çözücü olarak genelde su kullanılmasına rağmen, suyla beraber ya da tek başına etanol, metanol, propanol veya butyl asetat da kullanılmaktadır. Bu çözücülerin uçuculuğu fazladır ve düşük yüzey gerilimine sahiptirler. Çözeltiye az miktar hidroklorik asit veya aseton eklenmesi film kalitesini artırır. Taşıyıcı gaz olarak da azot (N₂), oksijen (O₂), argon (Ar) gazları ya da hava kullanılabilir.

KP yöntemi ile elde edilen filmlerdeki en önemli kontrol parametreleri; alttaşın cinsi ve alttaş sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu, çözeltinin ve itici gazın akış hızları, biriktirme süresi ve püskürtme başlığı ile alttaş arasındaki mesafedir. Vigue ve Spitz yaptıkları araştırmalar sonucu film oluşumunda ve filmin mikroyapısındaki en önemli parametrenin alttaş sıcaklığı olduğunu göstermişlerdir. Alçak sıcaklıklarda (300 °C) biriktirilen filmler amorf yapıdadır. Alttaş sıcaklığının artırılması polikristal filmler elde edilmesine olanak tanır. Alttaş sıcaklığı yükseltildiğinde tane büyüklüğü artar fakat tercihli yönelimin derecesi azalır. Alttaş sıcaklığının artmasıyla özdirencin artması, alkali iyonlar sebebiyle alttaşın kirlenmesi ya da stokiometrinin artması ile açıklanabilir. Belirli bir alttaş sıcaklığının altında biriktirilen filmlerin optik geçirgenliği zayıf bir şekilde kötüleşmekle beraber yüksek alttaş sıcaklıklarında elde edilen filmler daha iyi optik geçirgenlik gösterirler. KP yönteminde optimum alttaş sıcaklığı 400-500 °C'dir. KP sistemlerinde genel olarak gaz akış hızı 5-10 ml/dak. ve çözelti akış hızı da 5-20 cm³/dak'dır. Filmin büyüme hızı bütün püskürtme parametrelerine bağlı olarak 1000-2000 Å/dak. olmakla beraber 5000 Å/dak. hızlara da ulaşılmıştır. Filmlerin kalınlığı arttıkça kırılgenlikleri da artar. Kalın filmlerde, soğumalar sırasında oluşan çatlaklar ve mekanik dayanıksızlıklar görülmektedir. Eğer alttaşın ve filmin ısı genleşme katsayıları birbirlerine eşitseler bu çatlamlar önlenabilir. Bu parametrelerden başka püskürtme başlığı ve alttaş arasındaki uzaklık da film kalitesini etkiler.

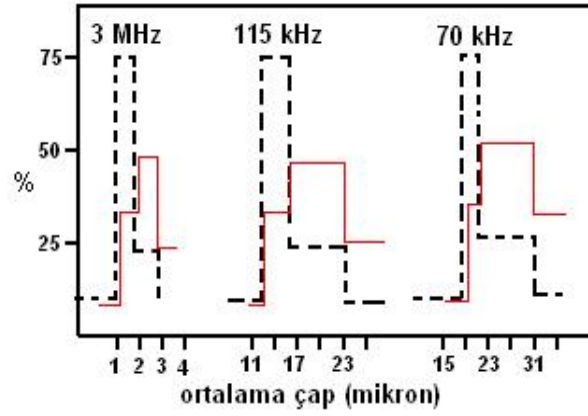
Püskürtme sisteminde üretilen damlacıkların büyüklükleri ve büyüklük dağılımı, filmin yüzey homojenliğini ve optik geçirgenliğini etkiler. Damlacık büyüklüğü tipik olarak 1 ile 10 mikron arasında değişir. Damlacık büyüklüğü dağılımının daha dar aralıkta olmasını sağlamak amacıyla Viverito ve arkadaşları çözeltiyi sis haline getirerek, iri damlacıkların çözelti içine tekrar dönmesini sağlayan bir püskürtme sistemi geliştirmişlerdir. Sonraları Blandene ve arkadaşları (1980), ultrasonik atomizer kullanarak tanecik boyut dağılımını daraltıp çok daha iyi yüzey homojenitesi ve optiksel geçirgenlik elde etmişlerdir.

Alttaşın sıcaklığı genelde, alttaş ve alttaş ısıtıcısının arayüzeyine yerleştirilen bir ısı çifti yardımıyla ölçülür. Bu sebeple, alttaşın ısı iletkenliğine bağlı olarak, etkin biriktirme sıcaklığı ile ölçülen sıcaklık arasında fark ortaya çıkmaktadır. Kızılötesi pyrometre veya ince film ısı çiftler alttaş yüzeyine yerleştirilerek ya da alttaşın üstüne yapılan ısı duyarlı noktanın renk değişimine bakılarak filmin biriktirildiği yüzey üzerindeki gerçek sıcaklık ölçülebilir.

Şekil 2.3’de görüldüğü gibi ultrasonik titreştiricinin titreşim frekansı 3 MHz’den 70 kHz’e kadar değiştirildiğinde atomize olmuş damlacıkların çapları da 2-30 mikron arasında değişmektedir (sıvı olarak su kullanıldığında). Damlacık çapı D ,

$$D \approx \left(\frac{\pi \sigma}{4 \rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2.1.)$$

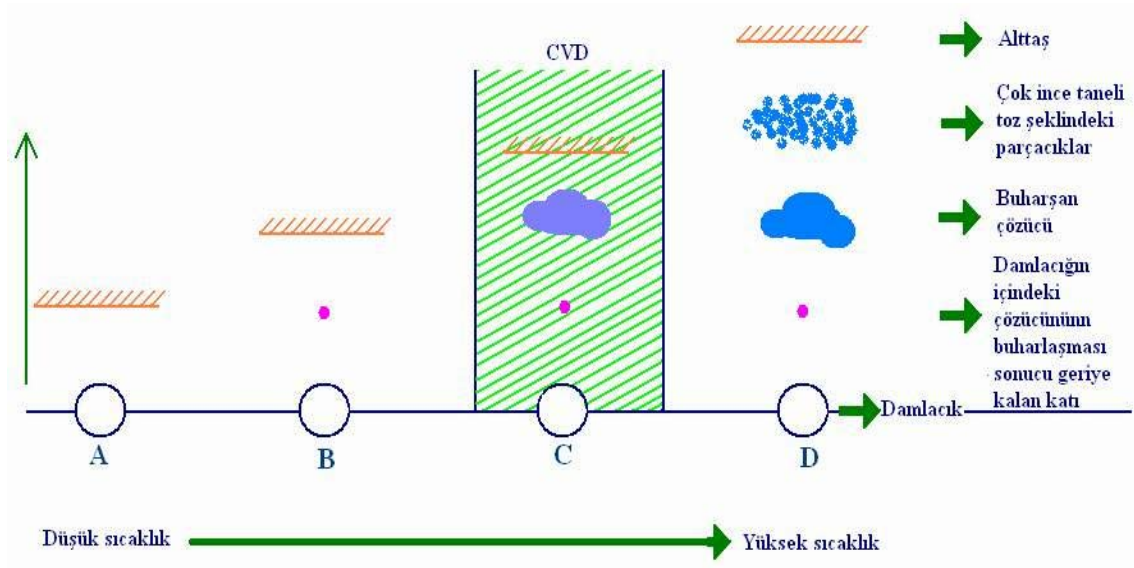
formülü ile verilir. Burada, σ çözücü olarak kullanılan sıvının yüzey gerilimi ve ρ yoğunluğu olup, f ultrasonik titreştiricinin titreşim frekansıdır. Bu formülden de görüldüğü gibi, atomize olmuş damlacıkların yarıçapları sadece frekansa değil, sıvının yüzey gerilimine ve yoğunluğuna da bağlıdır. Örneğin, titreşim frekansı 800 kHz ise damlacık çapı yaklaşık $4 \mu m$ ’dir.



Şekil 2.3. Ultrasonik titreştiricinin frekansına bağlı olarak atomize damlacıkların boyutları. Kesikli çizgiler parçacıkların sayısını, düz çizgiler hacmini göstermektedir (Rao, 1992).

Alttaş sıcaklığına bağlı olarak farklı biriktirme süreçleri ortaya çıkabilir. Bunlar Şekil 2.4'de görüldüğü gibi temel olarak dört durumda incelenebilir.

- Atomize olmuş damlacıklar düşük sıcaklıklardaki alttaşa ulaştıklarında sıvı fazdadırlar. Alttaşa ulaşan damlacıkların içindeki çözücü yavaşça buharlaşarak alttaş üzerinde çökelti oluşmasına sebep olur.
- Daha yüksek alttaş sıcaklıklarında, damlacıkların içindeki çözücü, damlacıklar alttaşa ulaşmadan önce buharlaşır ve damlacığın içindeki çözünen madde katı halde alttaşa çarpar.
- Uçuculuğu fazla olan çözücülerin kullanıldığı çözeltilerden elde edilen damlacıklar yeterince yüksek sıcaklıktaki alttaşa erişmeden, çözücünün buharlaşması ve çözünen maddenin süblimleşmesi ard arda gerçekleşir. Buhar alttaşa doğru ilerler ve alttaş üzerinde buhar ve katı tanecikler arasında gaz-katı heterojen kimyasal reaksiyonu gerçekleşir.
- Çok yüksek alttaş sıcaklıklarında gaz-katı heterojen kimyasal reaksiyonu buhar daha alttaş üzerine ulaşmadan gerçekleşir. Böyle bir reaksiyon sonucunda alttaş üzerinde ince toz parçacıkları birikir.



Şekil 2.4. Biriktirme süreçlerinin alttaş sıcaklığına bağlı olarak değişimi (Rao, 1992).

Bu dört farklı süreçte de alttaş üzerinde bir biriktirme elde edilmesine rağmen, alttaşa yapışma A, B ve D durumlarında çok zayıftır. Film eldesinden hemen sonra yapılacak tavlanma işlemi alttaşa yapışmayı arttırırken, optik kalitenin düşmesine sebep olur. Bununla beraber, C sürecinden elde edilen filmlerin yüzeye yapışması ve optik kalitesi, tüm süreçler içinde elde edilenlerden en iyi olanıdır. Bütün süreçlerde elde edilen filmler çok iyi kristal yapıya sahiptirler.

Püskürtme yönteminin en önemli avantajlarından biri de damlacık büyüklüğünün çok dar bir aralıkta değişiyor olmasıdır. Damlacık boyutunun daha geniş bir aralıkta değişmesi A ve B süreçleri ile aynı etkiyi yaratır. Çok küçük çaplı damlacıklar alttaşa ulaşmadan kimyasal reaksiyona gireceklerinden D süreci ile aynı etki oluştururlar. Her iki durumda da biriktirmenin kalitesi kötü yönde etkilenir. Eğer damlacık boyutu homojen ise bu durumda bütün damlacıklar aynı sıcaklıkta reaksiyona gireceklerinden homojen biriktirme oluşumuna sebep olacaklardır (C' deki etki).

KP sistemi çok kolay uygulanabilir olmasına rağmen bir çok deneysel parametrenin kontrol altında tutulması ile güvenilirlik kazanır. Rezonans frekansına yakın bir frekansta titreşen piezoelektrik kristal maksimum atomizasyon verimliliğine ulaşılmasına olanak tanır. İtici gazın akış hızı belli bir değeri geçerse,

damlacıkların birleşip iri damlalar oluşturarak yoğunlaşması durumu ortaya çıkabilir. Çözeltinin fiziksel özellikleri (saturasyon basıncı, yüzey gerilimi ve viskozitesi) atomizasyon verimliliğinde önemli rol oynar. Bu sebeple çözücü sıvısının seçimi çok önemlidir. Atomizasyon verimliliği sadece çözücüye değil çözünenin cinsine ve çözeltinin sıcaklığına da bağlıdır. Çözeltinin sıcaklığı, çözeltinin fiziksel özelliklerini çok yakından etkiler. Sisleştirici (nebulizer) ile yapılan kısa süreli biriktirmelerde ortaya çıkan diğer bir önemli problem de çözelti sıcaklığının ilk birkaç dakika içerisinde çok hızlı bir şekilde yükselmesi sebebiyle atomizasyon hızının değişmesidir. Kısa süreli biriktirmelerde oluşabilen bu kötü etki, çözelti kabının dışına konulacak bir termostatik kontrol ünitesi yardımıyla kabın sıcaklığının kontrol edilerek soğutulması yoluyla aşılabılır.

Sisleştirici içindeki sıvı yüksekliği belirli bir değerin altında ya da üstünde olduğunda verimli sisleşme elde edilemez (sabit püskürtme başlığı-alttaş mesafesi için). Eğer sıvı seviyesi belirli bir seviyenin üstünde ise sıvı içinde dalgaların soğurulması sebebiyle sisleşme verimi düşer. Bu durumda sisleşme hızı ultrasonik güç ile kontrol edilir. Eğer sıvı yüksekliği belirli bir seviyenin altında ise de itici gaz sisi alamadan sıvı yüzeyinin üstünden geçer. Bu durumda sisleşme hızı itici gazın akış hızı ile kontrol edilir.

2.2.1. Kimyasal püskürtme yöntemi ile kaliteli film eldesi için dikkat edilmesi gerekenler

Katı ve çözücünün oda koşullarında ve basıncında uyumlu ve dengeli seçilmesi, püskürtmenin sıvı içinde herhangi bir ayrışma olmadan gerçekleşmesine olanak tanır. Seçilen çözücünün buharlaşma ve katının süblimleşme sıcaklığının püskürtme sıcaklığından düşük olması buhar fazı kimyasal reaksiyonlara imkan verir.

Hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu $10^{-2} - 10^{-1}$ mol/l aralığında olmalıdır. Daha düşük konsantrasyonlar için birikme kinetiği çok yavaş olmakla beraber daha yüksek konsantrasyonlar için ise çözeltinin viskozitesi çok fazla olacağından atomizasyon verimliliği düşer.

Seçilen alttaşın püskürtmenin yapılacağı sıcaklıktaki kimyasal ve mekanik dengesi ve sıcaklığa karşı dayanıklı olması çok önemlidir. Alttaşın erime noktasının ve ısı genleşme katsayısının olabildiğince yüksek olması gerekmektedir. Hazırlanan filmin kimyasal ve kristalogrofik yapısı biriktirme şartlarına bağlı olmakla beraber alttaşın sahip olduğu özelliklerden de çok fazla etkilenir. Amorf cam veya polikristal üzerine biriktirilen filmler, polikristaldirler. Bu tip alttaşlar üzerine biriktirilen filmler poli yada monokristal mikrograinlere sahiptirler. Monokristal bir alttaş üzerine yapılan biriktirme polikristal alttaş üzerine yapılandan daha yavaştır. Monokristal alttaş üzerine biriktirilen film polikristal üzerine biriktirileninkinden daha az kusura sahiptir ve bu da daha az kristalizasyon bölgesi oluşumuna sebep olur.

Taşıyıcı gazın akış hızı, istenilen reaksiyon hızına ve alttaşın sıcaklığına göre seçilir. Taşıyıcı gazın akış hızı tamamen bir optimizasyon parametresidir ve kullanılan geometriye bağlı olarak film homojenitesini değiştirir.

Herhangi bir biriktirme sürecinde alttaş sıcaklığının kontrolü hayati bir önem taşır. Isıtıcı sistem alttaş yüzeyindeki ısıнын homojenitesini belirlediği için çok önemlidir. Alttaşın kalınlığı boyunca ortaya çıkan ısı değişim tamamıyla alttaşın ısı iletkenkenliğine bağlıdır. Gazın akış hızı özellikle düşey geometrilerde alttaş sıcaklığının kontrolünde çok önemli bir parametredir. Hazırlanan zelti sonucu hangi bileşiğin hangi sıcaklıkta elde edilebileceği termodinamik yaklaşımlar neticesinde bilinir. Alttaş sıcaklığı taşıyıcı gazın akış hızı ya da alttaşın ısı iletkenliği, kalınlığı ve reaktör geometrisi gibi parametrelerden de etkilenmektedir. Bu olay, püskürtme tekniğinin, kimyasal buhar faz biriktirmesi içerdiği göz önüne alınarak daha iyi anlaşılabilir ve bu süreç e ayrılır:

- 1) c ve nenin alttaşa yakın yerlerde buharlaşması: Bu reaksiyonun kinetiği tamamen hazırlanan çözeltinin yapısına ve alttaşın yüzey sıcaklığına bağlıdır.
- 2) Yüzeyin kaplanması: Reaksiyon sonucunda oluşan malzemelerin, gaz fazında yüzeye difüzyonunu içerir. Bu süreç gaz iletim ve yüzey reaksiyon kinetiklerine bağlıdır.
- 3) Yüzeye biriken malzemeler arasında meydana gelen reaksiyon: Kaynak bileşiğinin ayrışmasını, atomların yüzeye difüzyonunu ve atomların yapısal dizilişini içerir. Bu süreç tamamen alttaşın yüzey sıcaklığı ile ilgilidir.

Isı kaynağı tarafından sağlanan enerji şimdiye kadar sayılan (1, 2, 3) olaylar arasında dağılır. Herhangi bir dış parametrenin değiştirilmesi bu süreçlerden birini değiştirebilir ve ısıtıcı tarafından sağlanan ısı diğer reaksiyonlar arasında dağılabilir. Bu da reaksiyonun değişip, oksidasyon ya da indirgenme reaksiyonuna dönüşmesine sebep olabilir. Örneğin, bir oksitin biriktirilmesi sürecinde, ortamda oksit bulunması oksidasyon reaksiyonunu aktif hale getirebilir. Bu durumda ısı enerji kaynak malzemenin alttaş üzerinde ayrışmasına veya atomların difüzyonuna harcanacağından, daha kalın ve daha büyük taneli film elde edilecektir. Sonuçta, önceden beri sayılan bir çok parametre amaç olarak;

- i) yüzeye iyi yapışan, yoğun ve optik kalitesi iyi olan filmler elde edilmesi ve
- ii) optimum morfoloji ve mikroyapı elde edilerek fiziksel özellikleri iyi olan bir film hazırlamak için gerekli olan alttaş sıcaklığının eldesi için ayarlanır. Sözü edilen alttaş sıcaklığı, daha önce Şekil 2.4'de gösterilen CVD şartlarının gerçekleşmeye başlaması için gerekli olan kritik sıcaklıktan, toz formun elde edildiği sıcaklık arasında değişir.

2.2.2. Kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak biriktirilen malzemeler

Kimyasal püskürtme tekniği ile film hazırlanırken cam, kuvarz, silika, alumina, safir garnet, grafit, metal ve alaşımları alttaş olarak kullanılabilir. Püskürtme yöntemiyle düz yüzeyler üzerine kaplama yapıldığı gibi eğri yüzeyler üzerine de kaplama yapılabilir. Çapı 1 mm veya daha fazla olan tüplerin içleri ve dışları kaplanabilir. Bu tekniğin dezavantajı, saatte en fazla birkaç mikron kalınlığında film elde edilebilmesidir. Bu sebeple kalın biriktirme gerektiren uygulamalarda kimyasal püskürtme tekniği kullanışlı değildir. Bu yöntemle biriktirilen malzemeler üç ana grupta toplanırlar.

- 1) **Metaller:** Kimyasal püskürtme tekniği ile soy metaller ve geçiş metalleri reaktör atmosferinin kontrollü tutulması yardımıyla biriktirilebilirler. Platinyum, palladyum, rutheniyum ve bakır kullanılarak elde edilen filmler yüzeye çok iyi yapışırlar ve ısı şoklara dayanıklıdır. İnce film formundaki bu malzemeler, elektrot (multi-layer capacitor) veya gaz reaktörlerinde yüzey katalizörü olarak kullanılırlar.
- 2) **Sülfatlar:** Metal taşıyıcılar (organometallic) veya sülfür taşıyıcıların (thiourea) asal gaz atmosferlerinde sülfat bileşikleri kullanılarak biriktirilmesi gerekir. ZnS

ve CdS filmler cam alttaş üzerine biriktirildiklerinde çok iyi bir yapışma ve mükemmel optik geçirgenlik elde edilmiştir. Bu malzemeler fotovoltatik hücreler, eletroluminescent veya cathodoluminescent düz ekranlarda kullanılmaktadırlar.

3) Oksitler: Oksitler, biriktirme atmosferinin kontrolü gerekmeden biriktirilebildiklerinden, KP yönteminin geliştirilmesi sürecinde en çok tercih edilen malzemeler olmuşlardır. Bu yöntemle basit oksitler (nadir toprak elementleri, geçiş ya da diğerk metallere) hava ortamında biriktirilebilirler. Bu yöntemle elde edilen karışım halindeki oksitler de çok geniş uygulama alanı bulmuşlardır. Bunlardan ilki ve en başta geleni saydam yarıiletken oksitlerdir. KP yöntemi hem ticari yarıiletken oksitlerin, ($\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ veya ITO, $\text{SnO}_2(\text{Sb})$, $\text{SnO}_2(\text{F})$, ZnO) hem de orijinal bileşiklerin (CdIn_2O_4 , $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) retiminde kullanılmaktadır. KP yöntemi ile elde edilen oksit filmler görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik, kızılötesi bölgede yüksek yansıma sabiti ve düşük direnç özelliklerine sahip olmakla beraber homojendirler, tanecik boyutları küçüktür, yoğunlukları yüksektir ve kimyasal olarak homojendirler. Oksijen detektörlerinde kullanılan zirkona tabakalar ve piezoelektrik titreşim sensor olarak kullanılan oksit tabakalar da bu yöntem kullanılarak elde edilen önemli malzemelerdendir. Oksitlerin biriktirilmesi ile elde edilen filmlerin diğerk bir uygulama alanı manyetizmadır (manyetik kayıt, manyeto-optik aletler). Son yıllarda spinel ferritler ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, CoFe_2O_4) ve garnetler ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) retilmektedir. Bu malzemeler bulk materyalinkine çok yakın manyetik ve manyeto-optik özellikler gösterirler.

KP tekniğı ile elde edilen malzemelerin geniş endüstriyel uygulamaları olması sebebiyle, KP tekniğı dünyanın bir çok yerinde kullanılmaktadır. Bunlara en görkemli rnek, Japonya' daki Japanese Company Nippon Soda & Co.' dur. Burada, 30x40 cm boyutlarındaki tabakalar, düz ekranlarda kullanılmak amacıyla üretilmektedir. Bu laboratuvarlarda geliştirilen KP tekniğı yardımıyla elde edilen PbTiO_3 ince filmler, eletroluminescent aletlerde veya ferroelektrik etkiye sahip sistemlerde kullanılmaktadır.

KP tekniğı ile düşük maliyetli ve yüksek kaliteli filmlerin elde edilebilmesi bu tekniğın başta gelen avantajıdır. Bu teknik yardımıyla sensor, kapasitör, saydam elektrotlar, optik ve manyeto-optik için gerekli ve kalınlığı 1000 Å ile bira mikron

arasında değişen ince film malzemelerin üretimi sağlanabilmektedir. Son yıllardaki gelişmeler, yüksek kritik sıcaklıklardaki süperiletken filmlerin üretiminde de KP tekniğinin yaygın olarak kullanılmaya başlanacağını göstermektedir. KP tekniğinde meydana getirilecek bazı değişiklikler yardımıyla seramik teknolojisinde kullanılan son derece ince tozlar (TiO_2 , ZnO) da elde edilebilmektedir (Rao, 1992).

2.3. Yapılan Çalışmada Üretilen Saydam İletken Oksit filmler

Bu kesimde, geręekleřtirilen doktora tez çalışmasında KP yöntemi ile elde edilen ZnO , CdO ve $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ filmleri ile ilgili bilgiler verilecektir.

2.3.1. ZnO filmler

Optoelektronik alanında, ITO ince filmlere olan talep son yıllarda iyice artmıştır. FPD ve güneş pillerinde ITO'nun kullanımının yaygınlaşması, hem ITO filmlerin fiyatlarının artmasına hem de doğada kullanılabilir halde bulunan In'un tükenmesine yol açacaktır. Bu ciddi problemin çözülebilmesi için, alternatif SiO malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir. ITO, SnO_2 ve ZnO 'ya göre daha pahalıdır ve doğada In'un 0,1 ppm, Sn'nun 40 ppm ve Zn'nun 120 ppm miktarlarında bulunduğu gözönüne alındığında (Ellemer, 2001), AZO (Al katkılı ZnO) alternatif bir SiO malzeme olarak önerilmektedir. Bundan başka, Zn'nun zehirli olmaması ve AZO'nun özdirencinin son yıllarda ITO malzemeninkiyle karşılaştırılabilir düzeye ulaşması sebebiyle AZO tercih edilen bir SiO malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Safsızlık katkılı ZnO filmlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar günümüzde hala devam etmektedir.

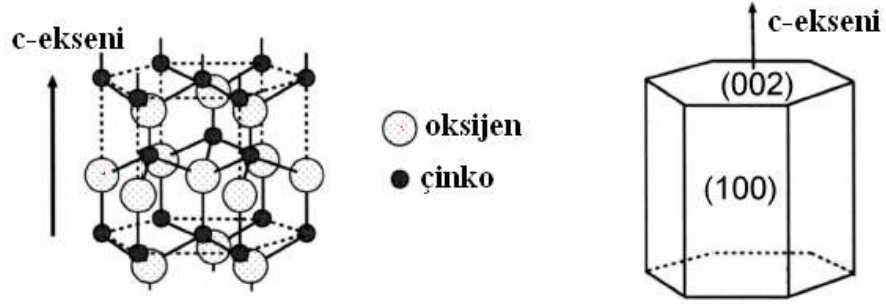
1980'lerde özdirenci $10^{-4} \Omega\text{cm}$ olan ZnO filmler safsızlık katkılanarak elde edildiler (Minami 1984, Minami, 1999, Minami 1986). Bununla beraber $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ve daha düşük özdirenç değerlerine, sadece Ga katkılı ZnO (GZO) ve AZO malzemelerinde ulaşılabildi. Genelde, safsızlık katkılı ZnO filmlerin elektriksel özellikleri biriktirme yöntemine ve film hazırlama parametrelerine çok bağlıdır. Özdirenci $10^{-4} \Omega\text{cm}$ mertebelerinde olan safsızlık katkılı ZnO filmler vakum ark plazma buharlaştırma (vacuum arc plasma evaporation, VAPE), metal organik moleküler demet biriktirme

(metal organic molecular beam deposition MOMBBD) ve metal organik kimyasal buhar çöktürme (metal organic chemical vapour deposition, MOCVD), MSP ve PLD yöntemleriyle elde edilmişlerdir. Ark plazma kaynağı olarak Uratomoto kullanılan VAPE yöntemi, aktif-reaktif buharlaştırma (activated reactive evaporation, ARE) tekniğine benzer ve geniş alanlara yüksek hızlarda biriktirme yapılmasına olanak sağlaması sebebiyle ilgi çekmektedir. Al_2O_3 'ün buhar basıncının ZnO 'nun buhar basıncıyla karşılaştırıldığında çok küçük olması, Al_2O_3 'ün katkı malzemesi olarak kullanıldığı AZO filmlerin vakum buharlaştırma yöntemi ile elde edilmesini zorlaştırmaktadır. Öz direnci $10^{-5} \Omega cm$ mertebelerinde olan AZO filmler PLD hazırlanmış olmalarına rağmen, geniş alanlara yüksek hızlarda biriktirme yapmak bu yöntemle mümkün değildir.

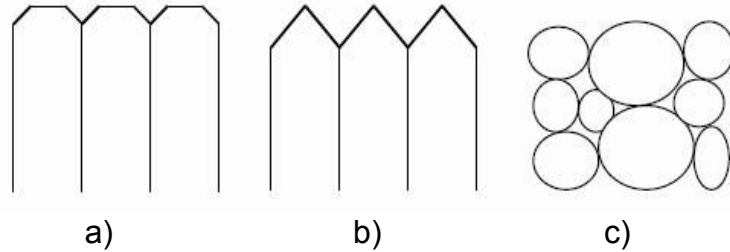
Zn 'nin oksijen ortamında Sn veya In 'a göre kimyasal olarak daha aktif olması, Zn 'nin oksidasyonunun kontrolünü zorlaştırmaktadır. Genelde düşük öz dirençli ITO ve safsızlık katkılı SnO_2 filmlerin, oksit hedef kullanılarak MSP yöntemi ile büyütülmesinde O_2 gazının kullanılması gerekmektedir (Hartnagel et. al., 1995). Buna karşılık AZO ve GZO filmlerinin MSP yöntemi ile elde edilmesinde oksijen gazına ihtiyaç duyulmamaktadır.

Günümüzde öz direnci $2 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-4} \Omega cm$, kırma indisi 2 ve optik geçirgenliği % 85'in üzerinde olan AZO ve GZO filmler MSP ve VAPE teknikleri kullanılarak $200^\circ C$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda elde edilebilmektedirler. İndirgeyici atmosfer bulunan ortamlarda, yüksek sıcaklıklarda ve hidrojen plazmasında, katkılanmış ZnO filmler ITO filmlerden daha kararlıdır (Minami, 1989). Buna karşın yüksek sıcaklıklarda ve oksijen miktarı yüksek atmosferlerde ITO filmler daha kararlıdır (Sato, 1993). İnce film güneş pillerinde kullanılmak üzere düzgün yüzeyli ZnO filmlerin, SnO_2 filmlerden daha düşük alttaşı sıcaklıklarında elde edilebilmesi AZO filmlerin kullanımını çok daha avantajlı hale getirmektedir (Nakada, 1991, Minami, 1992). İnce film güneş pillerinde pencere malzemesi olarak AZO'nun kullanılmasıyla, ışığın güneş pili içinde tuzaklanması daha etkin bir şekilde sağlanarak güneş pilinin verimliliği artırılabilir. Bir çok araştırmacı AZO, GZO ve bor katkılı ZnO (BZO)'yu MSP, MOCVD ve CVD yöntemleri ile elde ettiklerini rapor etmişlerdir (Minami, 2000, Hu et. al., 1992).

ZnO, II-VI grubu bileşiği olup, oda sıcaklığında (300 K) geniş bir yasak enerji aralığına ($E_g=3,1-3,4$ eV) sahip, direkt bant geçişli n-tipi bir yarıiletken malzemedir. Çinko oksit Şekil 2.5'de de görüldüğü gibi hegzagonal wurtzite kristal yapısına sahiptir ve örgü sabitleri $a=3.249$ Å ve $c= 5.205$ Å'dür (Li, 2000). Tercihli yönelim alttaş yüzeyine dik doğrultudaki (002) doğrultusudur. Hegzagonal wurtzite kristal yapısında ve (002) tercihli yönelimine sahip filmlerin yüzeyleri genelde pürüzsüzdür. Filmin biriktirilme sürecinde (002) doğrultusundan başka doğrultularda da kristal yönelimleri oluşursa, yüzey pürüzlülüğü ortaya çıkabilir.



Şekil 2.5. Hegzagonal wurtzite kristal yapısındaki ZnO (Kluth, 2001).



Şekil 2.6. ZnO filmler. Soldan sağa doğru c-ekseni alttaşa dik, c-ekseni alttaşa paralel ve granular yapı.

Şekil 2.6.a ve b'de c-eksenin alttaşa dik ya da paralel olması durumları gösterilmektedir. c-ekseni alttaşa paralel olduğunda, hegzagon yüzeyler sebebiyle (110) gibi textured yüzeyler oluşabilir (Şekil 2.6.b.) (Fäy et. al.,2005). Polikristal bir film eğer granular kristal yapısına sahipse (Şekil 2.6.c.) yüzey yine pürüzlü olur. Granular yapının sebebi, atomların filmin biriktirildiği yüzeye düşük mobilite ile gelerek, kristallerin farklı doğrultularda yönlenmesine yol açmalarıdır. Bu sebeple pürüzlü yüzey, farklı ebat ve şekilli kristaller topluluğudur.

ZnO yarıiletken bileşiğinin bazı temel özellikleri aşağıda verilmektedir.

✱ II-VI grubu bileşiğidir.

✱ Oda sıcaklığında (300 K) geniş bir yasak enerji aralığına ($E_g=3,1-3,4$ eV) sahiptir.

✱ Direkt bant geçişlidir.

✱ n-tipi bir yarıiletken malzemedir.

✱ Hegzagonal kristal sisteme sahiptir.

✱ Örgü sabitleri $a=3,249$ Å ve $c= 5,205$ Å'dür

✱ c-ekseni boyunca (002) tercihli yönelime sahiptir.

SiO filmler güneş pillerinde pencere tabakası olarak kullanılmaktadır. Özellikle plazma kimyasal buhar çöktürme (PCVD) yöntemi ile hidrojenlendirilmiş amorf silikon güneş pillerinin yapımı sırasında, plazma ortamındaki reaktif parçacıklar pencere malzemesi olarak kullanılan ITO ya da FTO ile etkileşerek metalik indiyum veya kalayın azalmasına neden olmaktadır. Bu durum özellikle morötesi bölgede optiksel geçirgenliğin azalmasına sebep olur. ZnO hidrojen plazma ortamında indiyum oksit (IO) veya kalay oksite (TO) göre daha karardır. ZnO ince filmlerin çeşitli optoelektronik devrelerde kullanılabilmesi için yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmaları gerekmektedir. Bunun için, ZnO ince filmler ısıtılarak tabi tutularak veya içerisine daha büyük değerlik elektronuna sahip In^{+3} , Al^{+3} ve Ga^{+3} gibi üçüncü bir element katılarak elektriksel iletkenliğin değişmesi sağlanabilir. Katılanmamış ve katılanmış ZnO filmlerin toksit olmaması, düşük maliyetli, ucuz ve doğada bol miktarda bulunan elementleri içermesi, kolay işlenebilir ve düşük direnç değerlerine sahip olması, SnO_2 ve ITO gibi malzemelere alternatif gösterilmesine sebep olmaktadır.

ZnO filmleri mavi ışık yayan diyot (light emitted diode, LED) ve mavi lazer diyot (LD) gibi optik aygıtların üretimi için iyi bir malzeme olan GaN filmlerde alttaş olarak kullanılmaktadır. Çünkü her iki materyal de aynı kristal yapıya (wurtzite) ve benzer optik özelliklere sahiptir. Zn ile O arasındaki kimyasal bağ, Ga ile N arasındaki kimyasal bağdan daha kuvvetli olduğu için, ZnO GaN'a göre daha sert bir malzemedir. ZnO'nin erime sıcaklığı yaklaşık olarak 2000 °C'dir. Bu özellikleri nedeni ile ZnO, yüksek sıcaklıklarda tavlama, katkılama ve omik kontakların yapımı sürecinde kararlılığa sahiptir. ZnO'nin sertliği, mekanik gerilime karşı direnci

ve yüksek erime sıcaklığı bu materyal ile üretilen mavi LED ve mavi lazer gibi aygıtların ömrünü uzatabilecek özelliklerdir.

Polikristal ZnO elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Polikristal ZnO dönüştürücü (transducer) yapımında ve güneş pillerinde saydam iletken kaplama olarak kullanılmaktadır. Son zamanlardaki araştırmaların, tek kristal ZnO eldesi amacıyla kristal büyütme tekniklerinin geliştirilmesine yönelik olması, ZnO'nun optoelektronik alet uygulamalarında yeni bir çıkış açılacağına işaret etmektedir. Son yıllarda kısa dalga boylu güçlü ışık yayıcılar ve detektörlere olan ihtiyacın iyice belirginleşmesi, geniş bant aralıklı yarıiletken malzemeler üzerinde yapılan araştırmaların artmasına sebep olmuştur. Geniş bant aralıklı malzeme geliştirilmesi çalışmaları GaN (3,4 eV), ZnSe (2,9 eV), 6H-SiC (3eV) üzerinde yoğunlaştırmıştır (Shen et. al., 1999, Zorpette, 2002, Thompson, 1991, Morkoc et. al., 1994). 6H-SiC'nin indirekt bant aralığına sahip olması ve ZnSe'a yüksek akım uygulandığında kusurlar oluşması sebebiyle, GaN popüler bir malzemedir. Bununla birlikte son zamanlarda ZnO'da mavi ve morötesi ışık yayıcı ve detektör olarak GaN'a rakip gösterilmektedir (Sonny, 2000). ZnO 59 meV eksiton bağlanma enerjisine sahip olduğundan, 21-25 meV eksiton bağlanma enerjisi olan GaN'a göre daha verimli bir yayıcıdır (emiter). Son zamanlarda 2 inch'lik ZnO tabakalar aygıt fabrikasyonu veya epitaksiyel büyütme için ulaşılabilir olmasına rağmen, GaN bulk alttaşlar ticari olarak ulaşılabilir değildir. Kimyasal işlemler GaN malzemesini olumsuz etkilerken, ZnO malzemesi için problem oluşturmazlar.

ZnO kullanılan optoelektronik aletlerin yapımında yüksek kaliteye sahip hem n-tipi hem de p-tipi malzemeler geliştirmek gereklidir. Fakat kristal ZnO doğal olarak n-tipidir ve katkılama yapılarak p-tipi yapmak oldukça güçtür. ZnO'nun içindeki doğal kusurlar ve III. grup elementleri kullanılarak yapılan katkılamalar ile ilgili bir çok araştırma vardır (Bian et. al., 2004, Majumder et. al., 2003, Nunes et. al., 2000, Nunes et. al., 2002). Fakat günümüzde hala, iyi kalitede p-tipi ZnO üretecek güvenilir bir metot yoktur.

Yıllardır süren araştırmalara rağmen katkılamadaki bu asimetri halen tartışmalıdır. Zhang ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan hesaplamalar, ZnO örgü yapısında araya sıkışmış Zn atomlarının (Zn_i) düşük oluşum entalpisine sahip olduğunu ve

hem çinko zengini hem de oksijen zengini büyütmelerde doğal kusurlar olarak ortaya çıktığını göstermiştir. Araya sıkışmış oksijen atomları (O_i) veya çinko boşlukları (V_{Zn}) gibi doğal kusurların çinko zengini büyütmelerde oluşum entalpisi çok yüksek olduğundan bunlar, Zn_i 'lerin oluşturduğu doğal kusurları kompanse edemezler. Bu sebeple Zn_i 'den gelen elektronlar, hem çinko zengini hem de oksijen zengini büyütmelerde baskın taşıyıcıdır. ZnO, (O_i) veya (V_{Zn}) gibi sıkı doğal alıcılar ile asla p-tipi yapılamaz. Çünkü doğal vericiler, (Zn_i) ve oksijen boşlukları (V_O) gibi hem çinko hem de oksijen zengini ortamlarda düşük oluşum entalpisine sahip kusurlar tarafından kompanse edilirler.

Yapılan hesaplamalar sonucu (V_O)'nun elektron-hole yeniden birleşme merkezi gibi davrandığı ileri sürülmüştür (Zhang et. al., 2001). Bu merkez aynı zamanda ZnO'nun fotoluminesans spektrumunda 2,4 eV'de gözlemlenen yeşil ışık yayılımından sorumludur (Chen et. al., 1997, Vanheusden et. al., 1996).

Van der Valle (2000), bir çok yarıiletkende kompensatör olarak davranan hidrojenin, ZnO örgü yapısında sıkı donör seviyesi oluşturacağını ileri sürmüştür (Norton et. al., 2004). Hidrojen, taşıyıcı gazın, su buharının içinde ve bir çok kristal büyüme ortamında, metal-organic kimyasal buhar formda bulunabilir. Büyütme boyunca ortamda çok az miktarda bulunması bile örgünün içine katılması için yeterlidir. p-tipi bir yarıiletkende hidrojen bulunması bu hidrojenin yapıya bir elektron vererek H^+ 'ya, n-tipi yarıiletkenlerdeki hidrojen bir elektron alarak H^- 'ye dönüşmesini ifade etmektedir. Bununla beraber yapılan hesaplamalar ZnO örgüsü içine katılan hidrojenin genelde yapı içine donör olarak (H^+) katıldığını ifade etmektedir (Van der Walle, 2000). Daha önceleri yapılan deneyler de hidrojenin yapı içine difüz edilmesinin ZnO'nun iletkenliğini arttırdığını göstermiştir (Thomas et. al., 1956, Kohiki et. al., 1994, Baik et. al., 1997). Bununla beraber ZnO'nun içindeki hidrojen termal olarak kararlı değildir. Ip ve arkadaşları (2002) tek kristal ZnO'nun içine $2,7 \times 10^{19} cm^{-3}$ hidrojen iyonu gömdükten sonra, örneği 5 dakika boyunca 600 °C' de tavladıklarında hidrojen iyonlarından sadece % 0,2'sinin geriye kaldığını gördüler. Bu deney hidrojenin baskın verici kaynağı olmadığını göstermektedir.

2.3.2. CdO filmler

NaCl tipi kübik yapıya sahip olan (Kawamura et. Al., 2003) ve ilk olarak kopartma tekniği ile biriktirilen metalik kadmiyum oksitin (CdO) saydam özellikte olduğu 1907 yılında Badeker tarafından rapor edilmiştir. CdO'in elektriksel özellikleri biriktirme koşulları ile kontrol edilebilir. CdO filmleri kopartma, kimyasal buhar depolama, aktif reaktif buharlaştırma, ısı oksitlenme, sol-gel ve KP gibi tekniklerle üretilebilirler (Gordon, 2000, Ramakrishna et. al., 2003).

CdO'te ZnO gibi yüksek optik geçirgenliğe sahiptir. Bant aralığının sahip olduğu değerden dolayı açık sarı renkte görünür (Gessert, 2001). CdO'in bant aralığı katkılama ile 2,2-2,7 eV arasında değiştirilebilmektedir. Bant aralığındaki artış, elektriksel iletkenliğinin azalmasına neden olmaktadır. CdO, 1907'de ilk bulunan SiO olmasına rağmen, zehirli ve yasak enerji aralığının dar olması sebebiyle fazla rağbet görmeyen bir malzemedir (Ramakrishna et. al., 2003). Bununla birlikte mevcut SiO malzemelerden 5-10 kat daha fazla elektron mobilitesine sahip olmaları bu filmler için önemli bir avantajdır (Gessert, 2001). Son on yılda kimyasal püskürtme, kimyasal buhar depolama, kadmiyum oksidasyonu gibi tekniklerle hazırlanan CdO filmlerinin elektriksel özellikleri çalışma konusu olmuştur (Rusu et. al., 2005). CdO filmler, foto-transistörlerde (Lokhande et. al., 2001), güneş pillerinde, gaz sensörlerinde, sıvı kristal göstergelerde ve anti-yansıtıcı kaplamalarda uygulama alanı bulmuştur.

CdO, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip n-tipi, dejenere bir yarıiletkenidir. Katkılanmamış CdO filmlerin örgü yapısındaki araya sıkışmış Cd atomları veya oksijen boşluklarının varlığı, bu filmlerin n-tipi iletkenlik göstermesine sebep olur (Ferro et. al., 1999). CdO'in yüksek elektriksel iletkenliği $\sim 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olan elektron mobilitesinden, yüksek taşıyıcı konsantrasyonundan ve nonstokiyometri sebebiyle oluşmuş sığ verici düzeyinden kaynaklanmaktadır (Jayakrishnan et. al., 2003). Taşıyıcı yoğunluğu sıcaklığa duyarlıdır ve sıcaklık arttığında taşıyıcı yoğunluğu artarken, elektron mobilitesi ~ 1 'den $\sim 220 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ye kadar yükselir. 250 °C'nin altındaki alttaş sıcaklıklarında biriktirilen CdO' in kristalitesinin kötü olduğu ve tanelerin alttaş üzerinde rasgele yöneldiği bilinmektedir.

ZnO ve CdO arasındaki ~1 eV'luk bant aralığı farkının eksiton düzenlenmesi için uygun olması (Ashrafi et. al., 2002) CdO'nun yakın gelecekte opto-elektronik alanında ZnO tabanlı hetero-yapıların üretiminde aktif tabaka olarak kullanımının yaygınlaşmasını olası hale getirmektedir. CdO, güneş spektrumunun görünür bölgesinde yüksek elektriksel iletkenlik ve optiksel geçirgenlik özellikleri ile güneş pili uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bir malzeme olup, CdTe ve CIS (kadmiyum indiyum sülfür) heteroeklemleri için de pencere tabakası olarak kullanıma aday bir malzemedir (Tabet-Derraz et. al., 2002)

2.3.3. $Zn_xCd_{1-x}O$ filmler

CdO ve ZnO'nun her ikisi de n-tipi iletkenlik gösterirler ve görünür bölge ile yakın kızılötesi bölgede yüksek geçirgenliğe sahiptirler. İletkenlik mekanizmasına esas olarak oksijen eksikliği etki etmektedir. CdO ince filmlerin bant aralığı arttıkça (2,2 eV'den 2,7 eV'ye) elektriksel dirençleri azalır. Oysa katılanmamış ZnO, 3,2 eV bant aralığı ile yüksek direnç sergilemektedir. Sonuç olarak bu iki oksidin karışımı olan ince filmlerin ($Zn_xCd_{1-x}O$) bant aralıkları ve optik geçirgenlikleri, bu uç değerler arasında olmalıdır (Bougrine et. al., 2003, Cruz-Gandarilla et. al., 2003, Vigil et. al., 2000, Lokhande et. al., 2001, Santana et. al., 2000).

Bir malzemede yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek optik geçirgenlik özelliklerinin ikisinin beraber bulunması çok güçtür. Bant aralığı 2,2-2,7 eV arasında değişen CdO'nun öz direnci ZnO dan düşük olmakla beraber, ZnO'nun da sahip olduğu 3,2 eV'lik bant aralığı sebebiyle optik geçirgenliği daha fazladır. Bununla beraber oluşturulan $Zn_xCd_{1-x}O$ üçlü bileşiği ZnO ve CdO'nun sayılan başta gelen özelliklerini birleştirerek bu malzemenin optimizasyonunu sağlar.

2.4. Karakterizasyon Teknikleri

Bu kesimde, yapılan çalışmada elde edilen filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin anlaşılmasında faydalanan karakterizasyon tekniklerinden bahsedilecektir.

2.4.1. X-ışını kırınım desenleri

Kristal yapıya sahip madde ya da bileşiklerin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan X-ışınları malzemenin içine yüksek derecede nüfuz eden, görünmeyen elektromanyetik ışımalardır. X-ışınlarının dalgaboyları 10^{-8} - 10^{-11} m arasında değişir ve frekansları da 3×10^{16} Hz ile 3×10^{19} Hz arasındadır. 1913'te Max Van Laue kristal yapılı bir malzemenin, yüzeyine gelen X-ışınları için bir kırınım ağı gibi davranabileceğini ve kristal düzlemleri arasındaki mesafenin belirlenebileceğini önermiştir.

X-ışınları bir maddeye ulaştığında atomun içindeki elektronlarla etkileşerek atomlardan saçılırlar. Eğer atomlar düzlemlerden oluşmuşsa (bu madde kristaldir) ve atomlar arasındaki mesafe X-ışınları ile aynı büyüklükte ise yapıcı veya yıkıcı girişim meydana gelecektir. Bunun sonucunda X-ışınları, atomların oluşturduğu düzlemlerden karakteristik açılarla yayımlanırlar. Bir atom bir çok kristal düzlemine ait olabilir. Her bir kristal düzlemi setinin düzlemler arasındaki mesafesi karakteristiktir ve bu da X-ışınlarının karakteristik bir açıda kırınıma uğramasına sebep olur. X-ışınlarının dalgaboyu λ , atom düzlemleri arasındaki mesafe d , ve kırınım açısı θ arasındaki bağıntı Bragg denklemi (2.2.) ile verilir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2.)$$

Eğer X-ışının dalgaboyu biliniyorsa, kırınım açısı da difraktometre ile ölçülüyorsa Bragg yasası kullanılarak düzlemler arası mesafe hesaplanabilir.

Desen üzerindeki piklerin şiddetlerine, yarı pik genişliklerine ve zemin (background) şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir. İyi bir kristalleşmeye sahip malzemenin X-ışını kırınım deseni, şiddeti minimum olan bir zemin üzerinde bulunan yüksek şiddetli ve yarı genişlikleri dar

olan piklere sahiptir. Eğer zemin şiddeti yüksek, yarı genişlikleri yüksek ve pik şiddetleri düşük ise kristalleşmenin kötü olduğu söylenebilir. Zemin şiddetinin yüksek olması düşük şiddetteki bazı piklerin görünmesini engelleyebilir.

Katı malzemelerin mikroyapıları incelenecek olursa, bunların birçok grainden meydana geldiği görülür. Grain, içerisinde atom dizilmelerinin özdeş olduğu malzemenin bir kısmıdır. Atom diziliş yönelimi ya da kristal yapı, her bitişik grain için farklıdır. Grain büyüklük ve yönelimleri malzemenin elektriksel, optiksel ve yapısal özelliklerini etkiler. Grain sınırları aynı kristal yapı içinde fakat değişik doğrultulardaki kristal bölgelerini birbirinden ayıran ve atomların düzgün yerleşemediği kusurlardır. Grain büyüklüğünün küçülmesi grain sayısının ve sınırlarının artmasına sebep olur. Bu durumda herhangi bir çizgisel kusur, bir grain sınırı ile karşılaşmadan önce kısa bir mesafe hareket eder. Böylece maddenin dayanıklılığı ve sertliği artar.

Kristal yapıda grain büyüklüğü, Sherrer bağıntısı olarak bilinen,

$$D = \frac{0.94 \lambda}{B \cos \theta} \quad (2.3.)$$

ifadesi ile verilir (Cullity, 1967). Burada D grain büyüklüğü (çapı), B ilgilenilen pikin radyan olarak yarı pik genişliği, θ Bragg açısı ve λ kullanılan X-ışınının dalgaboyudur.

Bu tez çalışmasındaki X-ışını kırınım desenleri Rigaku DMax-2200 (40 kV, 16 mA, $\lambda(\text{CuK}_\alpha)=1,5418 \text{ \AA}$) difraktometresinde toplanmıştır. Verilerin Değerlendirilmesi kısmında ZnO ve CdO için verilen referans X-ışını kırınım desenlerinde sırasıyla ICDD 36-1451 ve 05-0640 kartları kullanılmıştır.

2.4.2. Elektriksel iletkenlik

Elektrik alan içinde bulunan malzemedeki bir elektron bir iyonla çarpıştığında elektrik alandan kazanılan enerjinin bir kısmı iyonla transfer edilir. Bu olay iyonun titreşimini arttırarak malzemenin ısınmasına yol açar. Diğer bir deyişle, elektronun kinetik enerjisi ısı enerjisiye çevrilmiş olur. Aynı şekilde üzerinden akım geçirilen

metal bir tel de ısınır. Sonuç olarak rezistans, elektronlarla iyonların çarpışması sonucu ısı enerjisine dönüşen enerji miktarını ifade eder.

Elektronun elektrik alan doğrultusundaki ortalama hızı, $\overline{\Delta v}$;

$$\overline{\Delta v} = \frac{e\mathcal{E}\tau}{m_e} \quad (2.4.)$$

olarak ifade edilir. Bu ifadede elektronun yükü e , malzemeye uygulanan elektrik alan $\mathcal{E}$, çarpışmalar arasında geçen ortalama süre, τ (durulma zamanı) ve elektronun etkin kütlesi m_e olarak sembolize edilmiştir.

$\overline{\Delta v}$ aynı zamanda;

$$\overline{\Delta v} = \mu\mathcal{E} \quad (2.5.)$$

olarak da ifade edilir. Denklem (2.4.) ve (2.5.) karşılaştırılırsa elektronların malzemenin örgü yapısı içinde hareket edebilme kabiliyetini tanımlayan mobilitenin, μ ;

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e} \quad (2.6.)$$

ile ifade edileceği görülür. Eğer durulma zamanı belli bir malzeme için sabit kabul edilirse (sıcaklık ve elektrik alandan bağımsız) mobilite de sabit kabul edilir (Ramaiah et. al., 2000, Turton, 2004). τ ve dolayısıyla μ 'nün sıcaklıkla ve elektrik alanla zayıf şekilde değiştiği bulunmasına rağmen bu değişim ihmal edilebilir.

Eksen boyunca elektrik alan uygulanan bir metal telin elektronlarının termal enerjilerinden dolayı sahip oldukları rasgele yönlerdeki hareketleri ihmal edersek (bunu yapabiliriz çünkü elektronların termal enerjilerinden dolayı belirli bir yöndeki ortalama hız sıfırdır) her bir elektronunun tel boyunca $\overline{\Delta v}$ hızıyla ilerlediği kabul edilebilir. Bunun anlamı her bir elektronun t zamanında alacağı yol $\overline{\Delta v}t$ 'dir. A kadar kesit alanı bulunan telden geçen elektronların sayısı da $n\overline{\Delta v}tA$ 'dır. Burada n , birim hacimdeki değerlik elektronlarının sayısıdır. Akım, telden birim zamanda geçen elektronların sayısı olarak tanımlanır ve her bir elektron e yükü taşıyorsa, telden geçen akım $n\overline{\Delta v}tAe$ 'dir. Bu sebeple akım yoğunluğu, J ,

$$J = \frac{I}{A} = n \overline{\Delta v} e = n \mu \varepsilon e \quad (2.7.)$$

olarak ifade edilir. Verilen bir malzeme için n , μ ve e sabit olduklarından, bu üç sabiti içeren ve iletkenlik olarak tanımlanan tek bir sabit kullanmak daha kullanışlıdır. İletkenlik, σ ;

$$\sigma = n \mu e \quad (2.8.)$$

olarak ifade edilir. Özdirenç, ρ , iletkenliğin tersidir.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{n \mu e} \quad (2.9.)$$

Denklem (2.7), (2.8) ve (2.9) göz önüne alındığında akım yoğunluğu;

$$J = \sigma \varepsilon = \frac{\varepsilon}{\rho} \quad (2.10.)$$

olarak ifade edilir. Akım yoğunluğu, akım, gerilim ve rezistans terimlerini içerecek şekilde ifade edilmek istenirse iletkenine uygulanan potansiyel fark, V ve iletkenin boyu L olmak üzere $\varepsilon = \frac{V}{L}$ yazılırsa ;

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2.11.)$$

ifadesi elde edilir.

Eğer bir elektron elektrik alanda ivmelenabiliyorsa bir üst enerji seviyesine uyarılabilir. İletime sadece Fermi enerjisi civarındaki elektronlar katkıda bulunurlar. Genel olarak bant aralığı 3 eV' den düşük malzemeler yarıiletken olarak kabul edilir.

Şekil 2.7'de bir metal ve yarıiletkenin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir. Sıcaklık arttıkça metallerin iletkenliği zayıf bir şekilde azalırken, yarıiletkenin iletkenliği eksponansiyel olarak artmaktadır.

T sıcaklığında E enerjili bir düzeyin doluluğu ($f(E)$) Fermi-Dirac dağılımı ile verilir.

$$f(E) = \left[e^{(E-E_F)/k_B T} + 1 \right]^{-1} \quad (2.12.)$$

Bu formül metal ya da yarıiletkenlere uygulamadan önce Fermi enerjisinin pozisyonunun belirlenmesi gereklidir. Metaller için $f(E)$, $\frac{1}{2}$ 'dir. Fermi enerjisi, doluluk oranının $\frac{1}{2}$ olduğu enerji düzeyi olduğundan bant aralığının ortasına yerleşmiştir. Bu yaklaşım ile elektronun iletkenlik bandında bulunma olasılığı hesaplanmak istenirse, denklem (2.12.)'deki E iletkenlik bandının en düşük enerji seviyesi olmak üzere $E - E_F = \frac{E_g}{2}$ 'dir (E_g : malzemenin yasak enerji aralığı, E_F : Fermi enerji düzeyi).

Bu durumda, E enerjili bir düzeyde elektronun bulunma olasılığı;

$$f(E) = \left[e^{E_g / 2k_B T} + 1 \right]^{-1} \quad (2.13.)$$

Oda sıcaklığında yarıiletkenin bant aralığının 1 eV'dan fazla olması ve $k_B T$ değerinin de 0,025 eV olması sebebiyle denklem (2.13)'ün içindeki eksponansiyel terim 1'den çok büyük olduğundan denklem (2.13.),

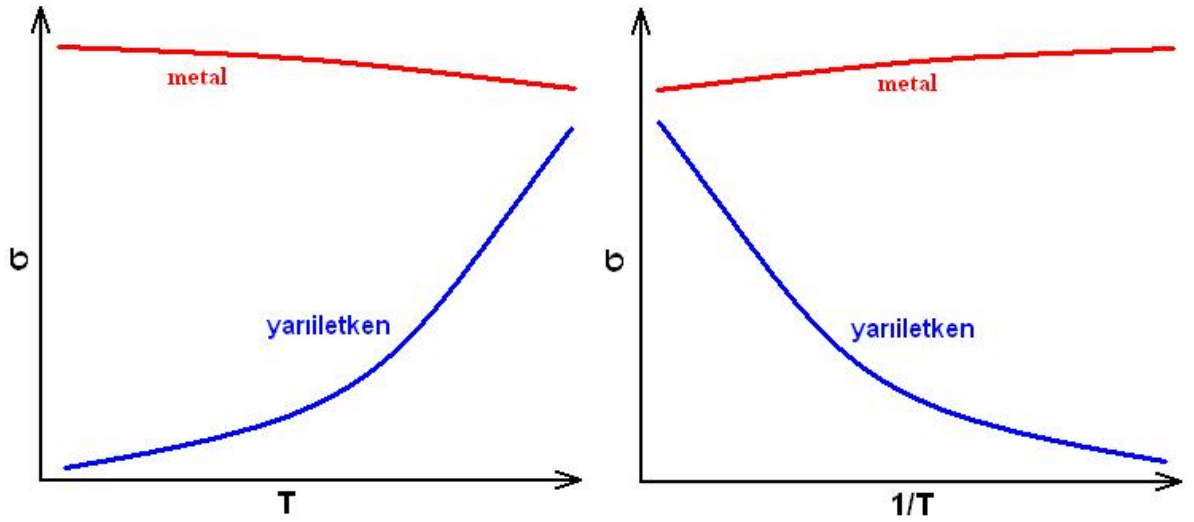
$$f(E) \cong e^{-E_g / 2k_B T} \quad (2.14.)$$

olarak sadeleştirilebilir.

Yarı iletkenlerde iletim bandındaki elektronların konsantrasyonu n ,

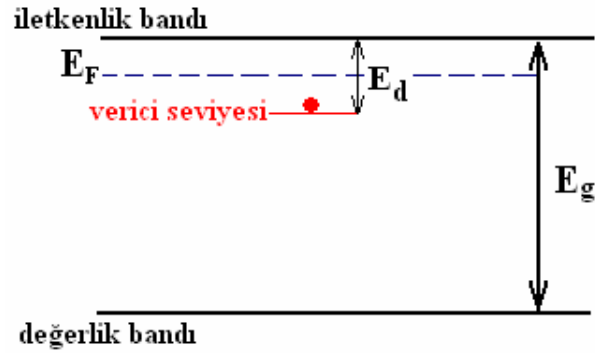
$$n = C e^{-E_g / 2k_B T} \quad (2.15.)$$

olarak ifade edilir (k_B = Boltzmann sabiti, C: bir sabit). Bu formülden de görüldüğü gibi iletim bandındaki elektron konsantrasyonu sıcaklıkla eksponansiyel olarak artacağından yarıiletken malzemenin iletkenliği sıcaklıkla artar.



Şekil 2.7. Tipik metal ve yarıiletkende iletkenliğin sıcaklıkla (T) ve sıcaklığın tersi ($1/T$) ile değişimi (Turton, 2004).

Yarıiletkenler iletkenliklerini kontrol edilebilmesi amacıyla, dışarıdan katkılanabilirler. % 0,0001 kadar yapılan katkılama bile iletkenlikte dramatik değişimlere yol açabilmektedir. Verici safsızlığı demek yer değiştireceği atomdan bir fazla elektronu olan atom demektir. Verici elektronları iletkenlik bant kenarının hemen altındaki E_d enerji düzeyine yerleşir. Fakat E_d seviyesi bant aralığı içinde kalması sebebiyle elektronlar için izinli enerji düzeyi değildir. Mükemmel kristalde bant aralığında izinli seviyeler olmamasına rağmen, kristalin içinde safsızlık varsa bu safsızlığın oluşturduğu seviyeler bant aralığı içinde yer alır. Bu durumda Fermi Enerjisinin yeri iki uç sıcaklık değeri göz önüne alınarak belirlenebilir. Mutlak 0'da verici enerji düzeyi de dahil olmak üzere elektron seviyeleri doludur ve en düşük boş seviye iletkenlik bandıdır. Yine yukarıdaki varsayımı göz önüne alınarak Fermi enerjisini verici enerji düzeyi ile iletkenlik bandının ortasına yerleştirebiliriz. Bu durumda Fermi enerjisi Şekil 2.8'de da belirtildiği edildiği gibi $E_F = E_g - \frac{E_d}{2}$ olarak ifade edilir.



Şekil 2.8. n-tipi yarıiletkenin enerji bant diyagramı (Turton, 2004).

Şekil 2.8’de verici enerji düzeyi iletim bandının hemen altında yer alan E_d ile gösterilmiştir. Burada $E_d \ll E_g$ dir. 0 K’de Fermi Enerjisi donör ve iletim bandının tam ortasında yer alır.

Yarıiletken bir malzemede oda sıcaklığı ve yukarısında gözlenen iletkenlik

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-(E_c - E_F)/kT\right] \quad (2.16.)$$

olarak ifade edilir. Bu ifadede σ_0 , iletkenlik ön çarpanı olarak isimlendirilir. İletkenlik bandı ve Fermi düzeyi arasındaki enerji farkı uyarma (aktivasyon) enerjisi $E_a = |E_c - E_F|$ olarak tanımlanır. Bu durumda karanlık iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_a / kT] \quad (2.17.)$$

olarak ifade edilir. σ_0 , en küçük iletkenliktir. Arrhenius çizimi $(\log(\sigma) - 1/T)$ ile iletkenlik bant kenarının Fermi enerjisine göre konumu belirlenebilir.

2.4.2.1. Oksit yarıiletkenlerde elektriksel iletim

Bu kesimde yapılan çalışmada üretilen ZnO, CdO ve $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerindeki iletim mekanizması hakkında bilgi verilecektir.

Yapı içerisindeki grainler ile grain sınırları arasındaki potansiyel bariyeri, malzemenin iletkenlik-sıcaklık karakteristiğini kontrol eder. İki yarı iletken grain yana geldiğinde, aralarında grain sınırı oluşur (Şekil 2.9.). Grain sınırını oluşturan malzeme graininki ile aynı olmasına rağmen, grain malzemesinden farklı olarak kusur içerebilir. Bunun sonucu olarak, tane sınırı malzemesinin Fermi enerjisi, tane

malzemesinin Fermi enerjisinden farklıdır. Sözü edilen üç ayrı bölgedeki malzeme tane sınırında bir araya geldiklerinde elektronlar grain sınırına doğru hareket ederler ve buradaki kusurların oluşturdukları elektronik seviyelerde tuzaklanırlar. Bütün malzeme içinde Fermi seviyesi eşitleninceye kadar bu akış sürer. Fermi enerjisi bütün malzeme içerisinde aynı olduğunda grain sınırlarında tuzaklanan elektronlar negatif yüklü bir tabaka gibi davranırlar ve grain sınırının her iki yanındaki grainlerde pozitif yüklü donör seviyeleri oluştururlar. Bunun sonucu olarak grain ve grain sınırı arasında elektrostatik bir alan yaratılır.

Grain sınırındaki yük yoğunluğu $\rho_{(x)}$ olmak üzere potansiyel bariyeri $\phi_{(x)}$ için Poisson denklemi çözülürse,

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi_{(x)} = \frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad (2.18.)$$

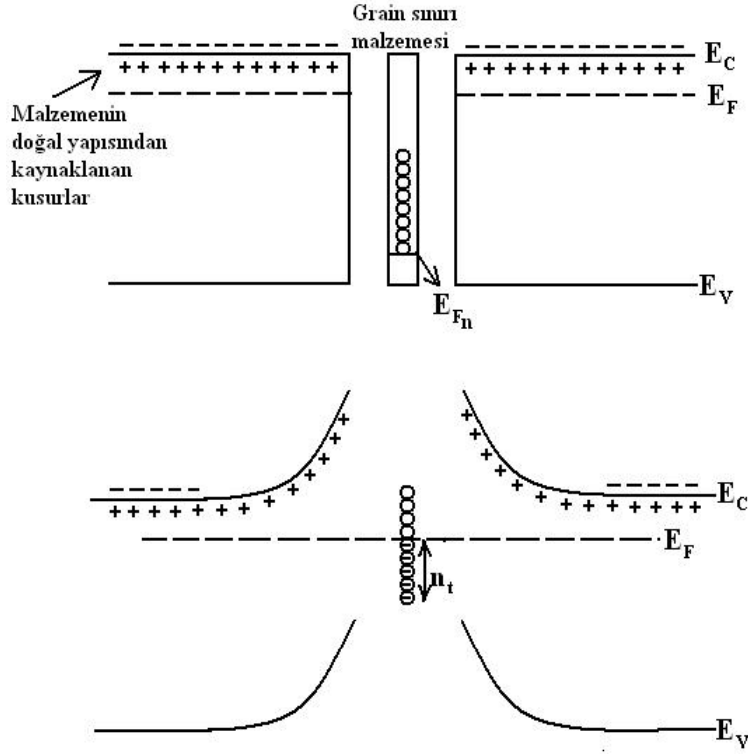
ϵ bağıl permittivite

ϵ_0 boşluğun permittivitesi

Grain sınırındaki yükler tuzaklarda tuzaklanmış n_t alansal yoğunluğuna sahip elektronların oluşturduğu bir tabaka olarak düşünülebilir. Poisson denkleminin çözümü sonucu bariyer yüksekliği ϕ_B için,

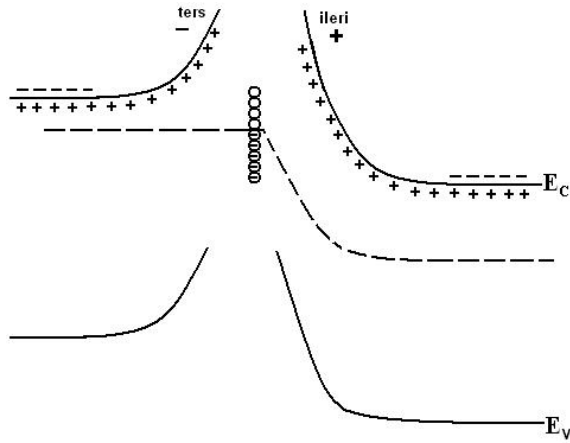
$$\phi_B (V = 0) = \frac{e^2 n_t^2}{8 \epsilon \epsilon_0 n_0} = \frac{Q_i^2}{8 e \epsilon \epsilon_0 n_0} \quad (2.19.)$$

ifadesi elde edilir. n_0 grainlerin içindeki taşıyıcı konsantrasyonu.



Şekil 2.9. Grain sınırında potansiyel bariyerinin oluşumu (Clarke, 1999).

Grain sınırı boyunca bir V gerilimi uygulandığında band yapısı Şekil 2.10' de görüldüğü gibi değişir.

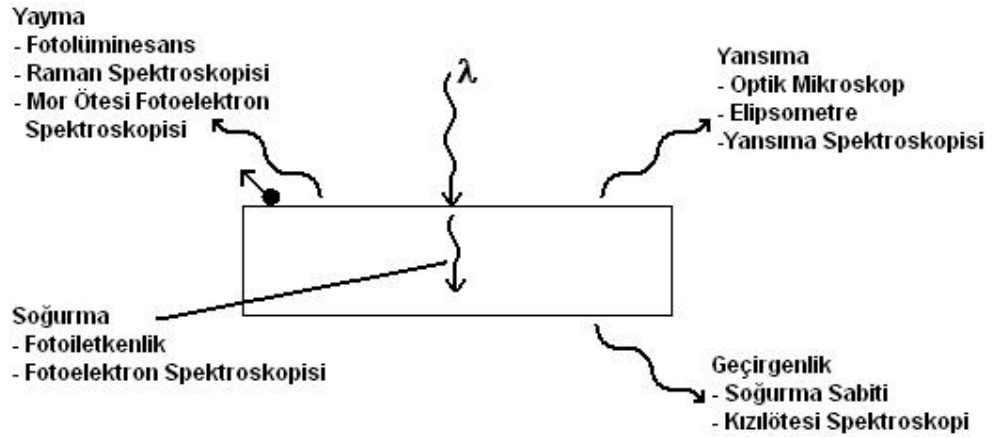


Şekil 2.10. Malzemeye potansiyel fark uygulanması sonucu bant yapısında meydana gelen değişim (Clarke, 1999).

Bu durumda akım iletim mekanizması termioyonik emission süreci ile kontrol edilir. Aynı zamanda başka elektronlar da grain sınırlarında tuzaklanabilir ve grain-grain sınırı arasında yüklerin dinamik bir akışı söz konusu olabilir. Bariyer yüksekliği uygulanan gerilime ve arayüzey seviyelerinin enerji dağılımına bağlıdır.

Denklem 2.19'dan da görüldüğü gibi grain iletkenliği arttıkça bariyer yüksekliği azalır, bu sebeple eğer iletkenlik çok yüksek ise bariyer çöker. Diğer bir bakış açısıyla da eğer grain iletkenliği çok düşükse bariyer hiç oluşamaz. Bariyerin oluşabilmesi için grain ve grain sınırı malzemelerinin Fermi enerjilerinin birbirlerinden farklı olması gerekmektedir. Eğer grain sınırı malzemesinin Fermi enerjisi ve grainlerin iletkenlikleri de çok düşükse grain sınır malzemesinin bant aralığındaki seviyeler dolamayacaktır. Bu sebeple eğer elimizde grain-grain sınırı potansiyel bariyerinin varlığını temel alarak çalışan bir aygıt varsa uygun katkılar yapılması yoluyla grain-grain sınırı bariyer yüksekliği ayarlanarak malzeme kullanışlı hale getirilebilir. Grain-sınır seviyelerinin belirlenmesi ve bu seviyelerin kimyasal türlerle olan etkileşmesi üzerinde durulan önemli bir konudur. Grain-sınır seviyelerinin belirlenmesi katkılama malzemelerinin bireysel katkılarının belirlenebilmesi için çok önemli olmakla beraber, anahtar elektriksel parametrelerin belirlenmesinde grain-sınır seviyeleri ve bunların yoğunluğu çok önem taşımaktadır.

2.4.3. Optik karakterizasyon



Şekil 2.11. Optik karakterizasyon teknikleri.

Kontak gerektirmemesi ve örneğe zarar vermemesi sebebiyle, optik karakterizasyon teknikleri, yarıiletken endüstrisinde en çok tercih edilen tekniklerdir. Şekil 2.11'de başlıca optik karakterizasyon teknikleri belirtilmiştir. Örneğin üzerine düşen ışığın örnekten yansım, geçirilmesi, soğurulması ya da yayınımına göre karakterizasyon teknikleri bölümlere ayrılmıştır. Bu kesimde,

yapılan çalışmada elde edilen örnekler üzerinde gerçekleştirilen optik ölçümler yardımıyla yapılan analizler ile ilgili kuramsal bilgiler verilecektir.

2.4.3.1. Optik geçirgenlik

Dielektrik ve yarıiletken malzemelerin bir çok uygulamalarında malzemenin temel soğurma kenarına karşılık gelen foton enerjileri civarındaki optik özellikleriyle ilgilenilir. Uygulamalar ara yüzeylerdeki çoklu yansımalarından faydalanmaya başladıkça film kalınlığı çok önemli bir dizayn ve karakterizasyon parametresi olmaya başlamıştır. Buradan yola çıkılarak ince filmlerin optik bant aralıkları, kusur seviyeleri, fonon ve plazma frekansları hakkında bilgi edinilebilir. Bundan başka kırıcılık indisinin bilinmesi optik parçaların ve optik kaplamaların modellenmesi ve dizaynı açısından da önem taşımaktadır.

Bu çalışmada hazırlanan örneklerde iki tip optik geçirgenlik spektrumu gözlenmiştir. Optik parametreler, girişim saçaklarının belirgin olduğu (kalın örneklerde) örneklerde Swanepoel'in (1983) geliştirdiği, girişim saçaklarının zayıf olarak gözleendiği örneklerde (ince örnekler) ise Birgin ve arkadaşları (1999) tarafından önerilen yöntem ile belirlenmiştir.

a) Kalın filmlerin optik geçirgenlik spektrumunun değerlendirilmesi

Saydam bir alttaş üzerine büyütülmüş, kalınlığı düzgün, amorf veya kristal yarıiletken bir filmin optik geçirgenlik spektrumu düzgün girişim saçakları gösterir. Optik geçirgenlik spektrumu ($T(\lambda)$) değerlendirilerek, filmin kırma indisi $n(\lambda)$, film kalınlığı d ve optik soğurma katsayısı $\alpha(\lambda)$ 'nın belirlenmesi için Swanepoel (1983) tarafından geliştirilen yöntem kullanılabilir.

Üzerinde film bulunmayan alttaşın optik geçirgenlik spektrumunda girişim saçakları yoktur ve optik geçirgenlik;

$$T_s = \frac{(1-R)^2}{(1-R)} = \frac{2s}{(s^2 + 1)} \quad (2.20.)$$

ile ifade edilir. Burada R ve s sırasıyla, alttaşın yansımaya katsayısı ve kırma indisidir.

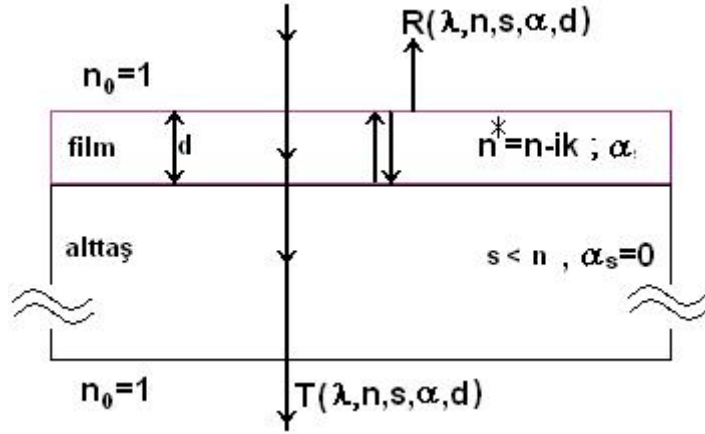
Optik geçirgenlik spektrumunda maksimumları (m bir tamsayı olmak üzere),

$$2nd = m\lambda \quad (2.21.)$$

ve minumunları

$$2nd = (m + 1/2)\lambda \quad (2.22.)$$

eşitlikleri belirler.



Şekil 2.12. Saydam alttaş üzerindeki film.

Optik geçirgenlik, T , filmin kalınlığı, gelen ışığın dalgaboyu, alttaşın kırma indisi, filmin kırma indisi ve optik soğurma katsayısına bağlı oldukça karmaşık bir fonksiyondur.

Alttaş üzerine büyütülen bir filmin (Şekil 2.12.) kırma indisi $n(\lambda)$ ve soğurma da $x(\lambda)$ ile tanımlanırsa, optik geçirgenlik $T = T(n, x)$ aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \phi + Dx^2} \quad (2.23.)$$

$$A = 16s^2n \quad (2.24.a)$$

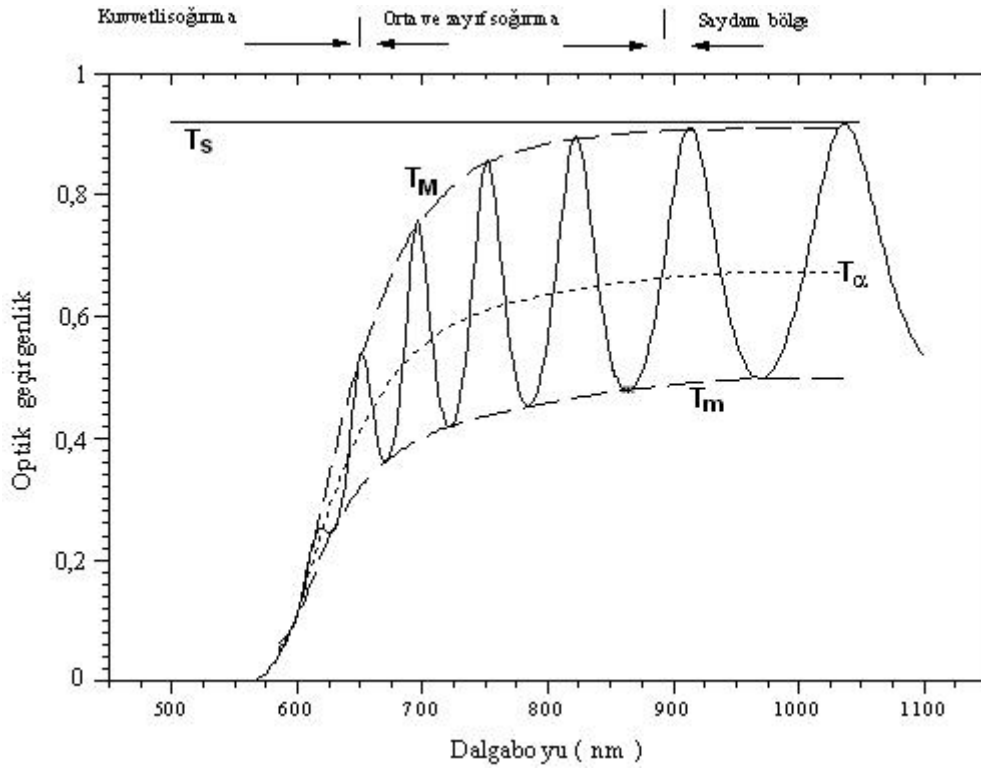
$$B = (n+1)^3(n+s^2) \quad (2.24.b)$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (2.24.c)$$

$$D = (n - 1)^3(n - s^2) \quad (2.24.d)$$

$$\phi = 4\pi nd / \lambda \quad (2.24.e)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (2.24.f)$$



Şekil 2.13. Bir yarıiletken filmin optik geçirgenlik spektrumu.

Denklem (2.24.e) ifadesinde nd yerine denklem (2.21.) yazılır ve m tamsayı değerleri kullanılırsa, $\cos \phi = 1$ için girişim desenindeki maksimumlar (T_M);

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (2.25.)$$

Denklem (2.24.e) ifadesinde nd yerine denklem (2.22.) yazılır ve m tamsayı değerleri kullanılırsa, $\cos \phi = -1$ için girişim desenindeki minimumlar (T_m);

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (2.26.)$$

elde edilir. Bu yöntemde T_M ve T_m , λ 'nın sürekli birer fonksiyonu yani geçirgenlik eğrisinin maksimum ve minimumlarından geçen $T_M(\lambda)$ ve $T_m(\lambda)$ zarf eğrileri çizilir (Şekil 2.13.). Belirlenen $T_M(\lambda)$ ve $T_m(\lambda)$ veri setinden faydalanarak $n(\lambda)$, d , $x(\lambda)$ her bir soğurma bölgesi için hesaplanır.

Saydam bölgede $\alpha = 0$ dolayısıyla $x = 1$ 'dir. Dolayısıyla;

$$T_M = \frac{2s}{(s^2 + 1)} \text{ ve } T_m = \frac{4n^2 s}{n^4 + n^2(s^2 + 1) + s^2} \quad (2.27.)$$

elde edilir. Böylece T_m değerleri sadece n ve s 'nin fonksiyonu olduğundan film kırma indisi n , T_m değerleri kullanılarak belirlenebilir.

Orta-zayıf soğurma bölgesi $\alpha \neq 0$ ve $n < 1$ ve $x < 1$ 'dir. Denklem (2.23.) ve denklem (2.25.)'ten;

$$\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_m} = \frac{2C}{A} \quad (2.28.)$$

elde edilir. (2.24.) denklemlerinden faydalanılarak

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (2.29.)$$

elde edilir. Burada $N = 2s \frac{(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}$, dir. Denklem (2.29.) orta-zayıf soğurma

bölgesi için $n(\lambda)$ 'nın hesaplanmasını sağlar. Film kırma indisi $n(\lambda)$ belirlendikten sonra ardışık maksimumlar veya minimumlar için kırma indisleri n_1 ve n_2 ve bunlara karşılık gelen dalgaboyları λ_1 ve λ_2 olmak üzere film kalınlığı d ,

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (2.30.)$$

ile ifade edilir. Film kalınlığı belirlendikten sonra $x(\lambda)$ hesaplanarak soğurma katsayısı $\alpha(\lambda)$ 'ya ulaşılır. $x(\lambda)$ 'nın hesaplanmasında T_M veya T_m verileri kullanılabilir. T_M verileri kullanıldığında denklem (2.25.)'ten

$$x = \frac{E_M - \left[E_M^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^2) \right]^{1/2}}{(n^2 - 1)^3 (n - s^2)} \quad (2.31.)$$

Burada $E_M = \frac{8n^2s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2)$ 'dir. Denklem (2.31.) yardımıyla orta-zayıf soğurma bölgesi için $\alpha(\lambda)$ hesaplanabilir.

Kuvvetli soğurma bölgesi: Bu bölgede T_M , T_m ve T_α birleşir. $x \ll 1$ olduğundan denklem (2.23.)

$$T_\alpha \approx \frac{Ax}{B} \quad (2.32.)$$

olarak ifade edilir. Denklem (2.32.), (2.24.a) ve (2.24.b) yardımıyla

$$x \cong \frac{(n+1)^3 (n+s)^2}{16n^2s} T_\alpha \quad (2.33.)$$

elde edilir.

b) İnce filmlerin optik geçirgenlik spektrumunun değerlendirilmesi

Birgin ve arkadaşlarının (1999) geliştirdiği bu yöntemin Swanepoel'inkinden ayrıldığı tek nokta, ince metal oksit filmlerin (kalınlığı 100 nm civarında) kırma indisinin dalgaboyuna ve optik soğurma katsayısının foton enerjisine bağımlılığı için türetilen ifadelerdeki farklılıktır. Denklem (2.34.) ve (2.35)'de ince metal oksit filmler için türetilen kırma indisi ve optik soğurma katsayısı ifadeleri verilmektedir.

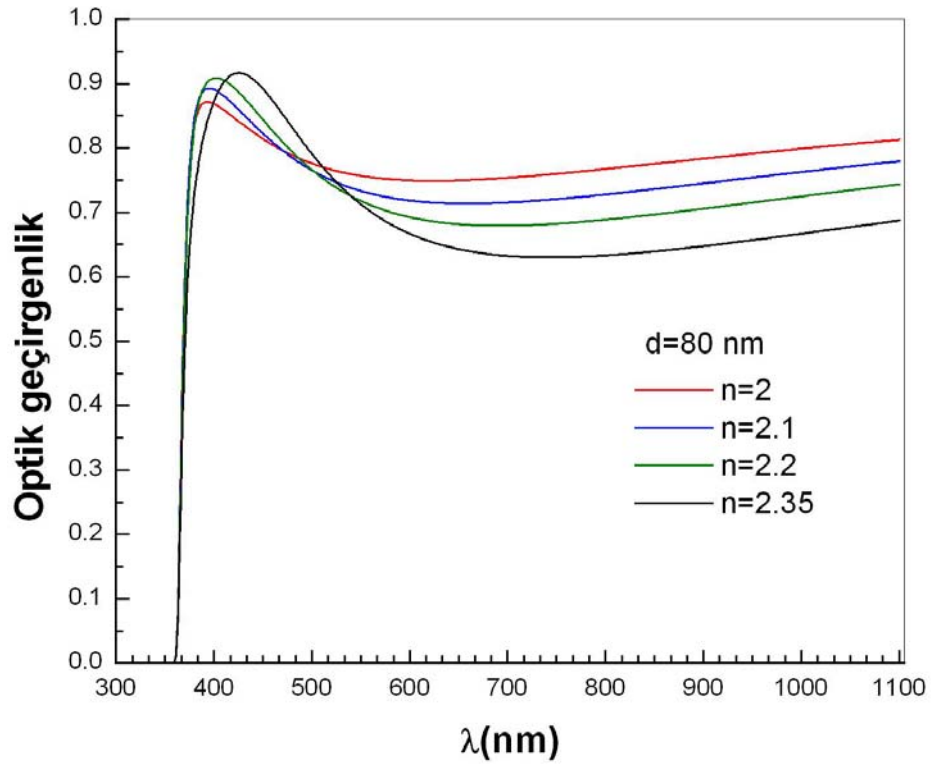
$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \left(0,3 - (10000 / \lambda^2) \right)^{-1}} \quad (2.34.)$$

$$\ln(\alpha(E)) = 6,5944 \cdot 10^{-6} \exp(4,0846E) - 11,02 \quad 0,5 < E < 3,5 \quad (2.35.)$$

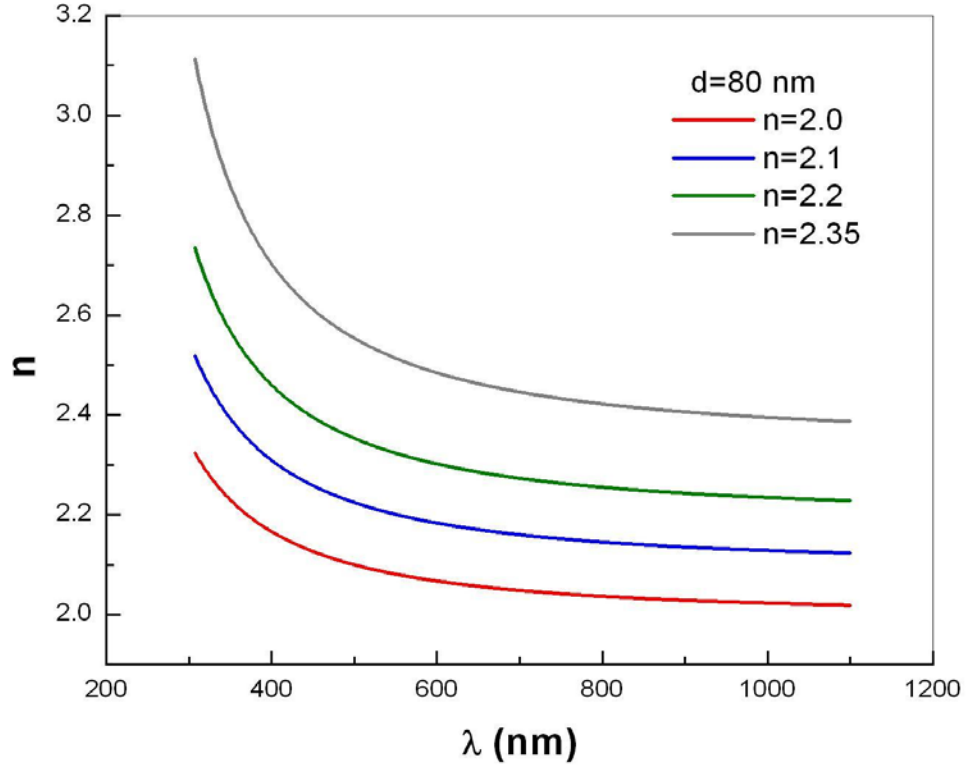
Türetilen (2.34.) ve (2.35.) denklemlerinin Swanepoel yönteminde kullanılmasıyla yapılan teorik hesaplamalar sonucu elde edilen grafikler aşağıda verilmektedir.

80 nm kalınlığında farklı kırma indisi değerlerine sahip metal oksit filmler için, önerilen ifadeler kullanılarak hesaplanan optik geçirgenlik spektrumu ekil 2.15'te, verilmektedir. Şekil 2.14'te, kırma indisinin büyümesi ile beraber, optik geçirgenlik spektrumundaki osilasyonların belirginleştiği ve 500 nm'den sonraki dalgaboylarında optik geçirgenliğin düştüğü görülmektedir.

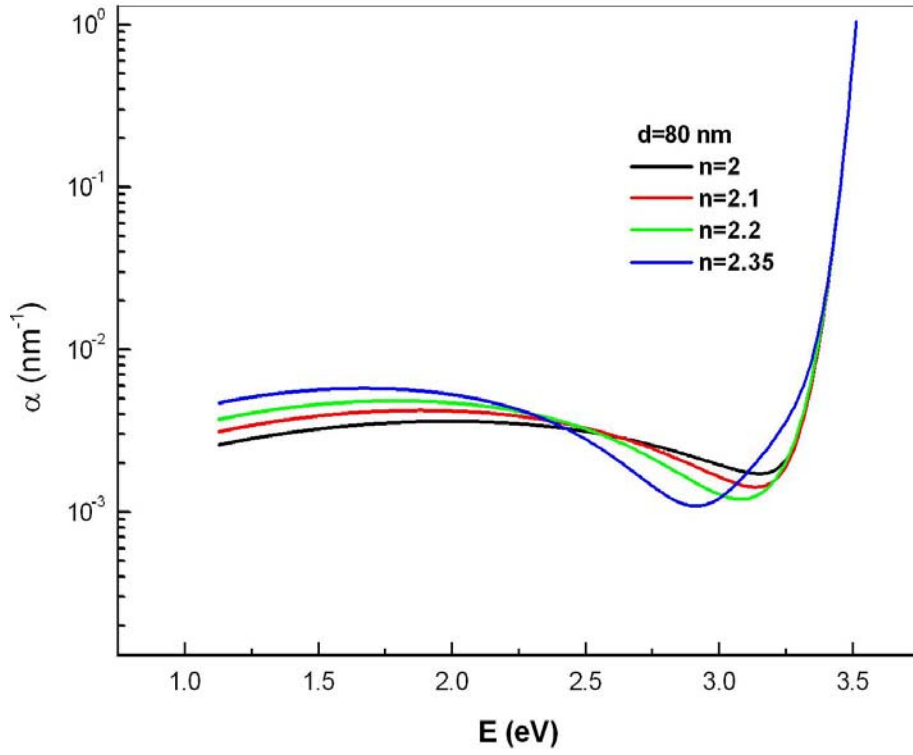
Şekil 2.15'de farklı yakın kızılötesi kırma indisi değerleri için elde edilen kırma indisi spektrumu verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi tüm değişimler morötesi bölgede maksimum değer gösterirken, kızılötesi bölgeye yaklaşıldığında tüm n değerleri sabit bir değerde (yakın kızılötesi kırma indisi) doyuma ulaşmaktadır. Yakın kızılötesi kırma indisi olarak adlandırılan bu değer her film için optik bir parametredir.



Şekil 2.14. İnce metal oksit filmler için önerilen yöntem kullanılarak hesaplanan optik geçirgenliğin dalgaboyuna bağlı değişimi.



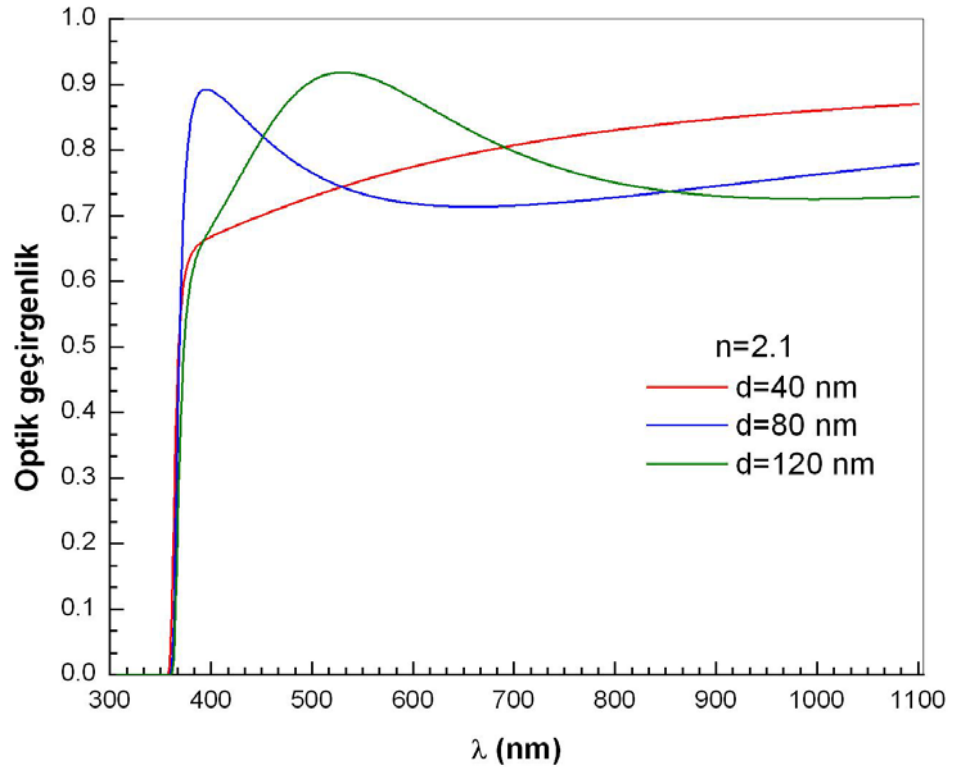
Şekil 2.15. İnce metal oksit filmler için önerilen yöntem kullanılarak hesaplanan kırma indisinin dalgaboyuna bağlı değişimi.



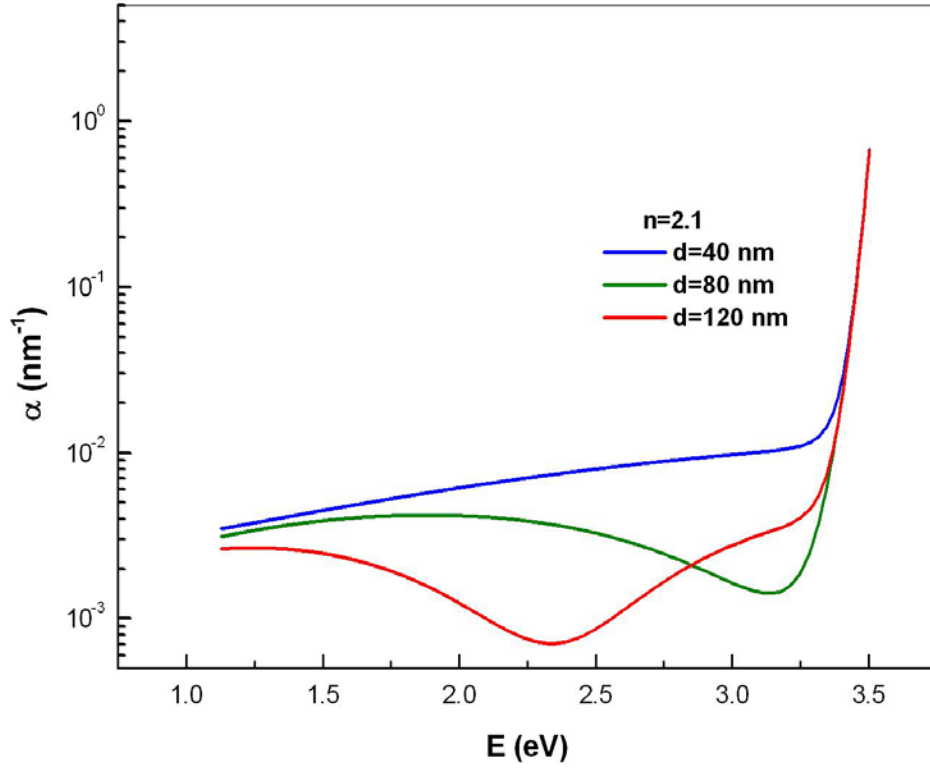
Şekil 2.16. İnce metal oksit filmler için önerilen yöntem kullanılarak hesaplanan soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.

Şekil 2.16'de 80 nm kalınlığında ve farklı kırma indisi değerlerindeki filmlerin, Birgin ve arkadaşlarının önerdiği yöntemle hesaplanan soğurma spektrumu verilmektedir. 3 eV foton enerjisinden daha büyük enerjilerde gözlemlenen bölge kuvvetli soğurma bölgesi, daha düşük foton enerjilerindeki bölge ise zayıf soğurma bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi filmin kırma indisinden bağımsız olarak, kuvvetli soğurma bölgesi spektrumları aynı davranışı sergilemektedir. Bu gözlem soğurma spektrumundaki kuvvetli soğurma bölgesindeki davranışın kırma indisi ile kontrol edilmediğini göstermektedir.

Şekil 2.17'de, 2,1 kırma indisi değerine sahip farklı kalınlıktaki metal oksit filmlerin, hesaplanan optik geçirgenlik spektrumları verilmektedir. Şekil 2.17'de, yakın kızılötesi bölgede (>850 nm) kalınlığın artması ile beraber optik geçirgenliğin azaldığı görülmektedir.



Şekil 2.17. İnce metal oksit filmler için önerilen yöntem kullanılarak hesaplanan optik geçirgenliğin dalgaboyuna bağlı değişimi.

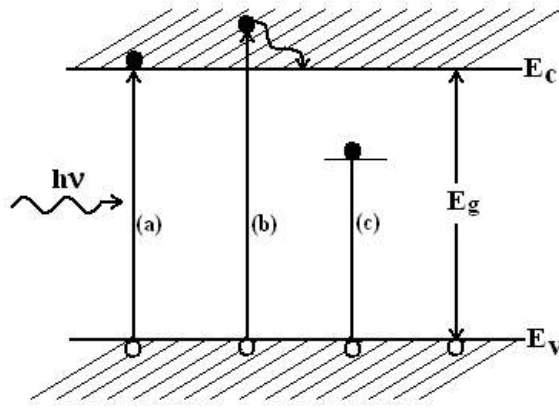


Şekil 2.18. İnce metal oksit filmler için önerilen yöntem kullanılarak hesaplanan soğurma katsayısının foton enerjisine bağlı değişimi.

Şekil 2.18’de, 2,1 kırma indisi değerine sahip farklı kalınlıktaki filmlerin, Birgin ve arkadaşlarının önerdiği yöntemle hesaplanan soğurma spektrumları verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi filmin kalınlığından bağımsız olarak, kuvvetli soğurma bölgesi spektrumları aynı davranışı sergilemektedir. Bu gözlem spektrumdaki kuvvetli soğurma bölgesindeki davranışın film kalınlığı ile kontrol edilmediğini göstermektedir.

2.4.3.2. Optik soğurma

Yarı iletken bir malzeme aydınlatıldığında gelen fotonların enerjisi ($h\nu$) bant aralığına (E_g) eşit ise soğurulan fotonlar Şekil 2.19.a’ da görüldüğü gibi elektron-hol çifti oluştururlar. Eğer gelen fotonun enerjisi örneğin yasak enerji aralığından büyükse elektron hol çifti yaratılır ve kalan enerji de fazlalık enerji de Şekil 2.19.b’ de görüldüğü gibi ısı enerjisi olarak dağılır. Her iki süreç de banttan banda geçiş olarak adlandırılır. Diğer taraftan gelen fotonun enerjisi malzemenin bant aralığından küçükse bu foton yalnızca bant aralığındaki kimyasal safsızlıklar veya fiziksel kusurlardan kaynaklanan uygun enerji seviyelerinde soğurulabilir (Şekil 2.19.c).



Şekil 2.19. a) $h\nu = E_g$, b) $h\nu > E_g$, c) $h\nu < E_g$ durumları için optik soğurma (Sze, 1985).

Bir yarıiletkenin foton enerjisi $h\nu$ ve foton akısı ϕ_0 (birim zamanda birim cm^2 ye düşen foton sayısı) olan bir ışık kaynağı ile aydınlatıldığını düşünelim ($h\nu > E_g$). Fotonlar yarıiletkenin bir yüzünden diğer tarafına geçerlerken, bir kısmı soğurulur. Malzeme içindeki soğurma miktarı, Δx (Şekil 2.20.a) uzaklığı ile doğru orantılıdır ve $\alpha\phi(x)\Delta x$ olarak ifade edilir. Burada α , soğurma sabiti olarak adlandırılır. Şekil 2.20.a'daki foton akısının sürekliliğinden faydalanarak

$$\phi(x + \Delta x) - \phi(x) = \frac{d\phi(x)}{dx} \Delta x = -\alpha \phi(x) \Delta x \quad (2.36.)$$

veya

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = -\alpha \phi(x) \quad (2.37.)$$

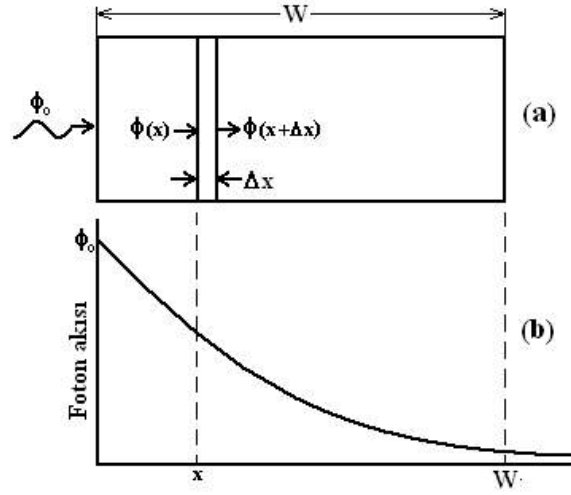
elde edilir. Negatif işareti optik soğurma sebebiyle foton akısının düştüğünü ifade etmektedir.

$x = 0$ da $\phi(x) = \phi_0$ sınır şartı kullanılarak denklem (2.37) çözüldüğünde;

$$\phi(x) = \phi_0 e^{-\alpha x} \quad (2.38.)$$

elde edilir. Yarıiletkenin diğer ucu $x = W$ daki foton akısı ise

$$\phi(x) = \phi_0 e^{-\alpha W} \quad (2.39.)$$



Şekil 2.20. Optik soğurma a) ışık altında yarıiletken b) yarıiletkenin yüzeyinden itibaren foton akısının eksponansiyel düşüşü (Sze, 1985).

Soğurma sabiti (α), foton enerjisi ($h\nu$)'nün kuvvetli bir fonksiyonudur. Soğurma sabiti, kesilim (cut-off) (λ_c) dalgaboyunda $h\nu < E_g$ veya $\lambda > \lambda_c$ olduğunda banttan banda soğurma ihmal edilebilir düzeyde olduğundan hızlıca düşer.

2.4.3.3. Fotoiletkenlik

Işık hem dalga hem de parçacık özelliğine sahiptir. Işık taneciği foton olarak adlandırılır. Fotoiletkenlik, bir malzeme aydınlatıldığında, fotonların malzemede soğurulması sonucu serbest taşıyıcı sayısının artmasıyla elektriksel iletkenliğin artmasıdır.

Bir yarıiletken aydınlatıldığında, malzemenin bant aralığından daha fazla enerjiye sahip fotonlar malzeme tarafından soğurulur ve yeterli enerjiye sahip elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına sıçrarlar. Elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına sıçrayabilmek için iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasındaki enerji aralığı kadar bir enerjiye sahip olmalıdırlar. Yeterli enerjiye sahip olan elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılmaları sonucu iletkenlik bandındaki elektronların sayısı yükselir ve iletkenlik artar. Karanlık iletkenlikle karşılaştırıldığında ışık altında elektronların mobilitesi değişmez, ancak ömür süresi değerlik bandındaki boş düzeylerden dolayı daha kısadır.

Fotoiletken bir malzeme optik formdaki bilgi ve enerjiyi elektronik forma dönüştürür. Fotoiletken bir malzeme sanki ışığa duyarlı bir sensör olan fotodirenç gibi çalışır. Eğer aydınlanma yoksa foto iletken örnek yapıldığı malzemeye, boyutlarına ve sıcaklığına bağlı olarak bir iletkenliğe sahiptir. Bir çok durumda özel bir dalga boyundan daha fazla bir enerjiye sahip ışık örneğin üzerine çarptığında örnek çok daha fazla iletken olmaya başlar ve bir maksimuma ulaşır. Bir malzeme için maksimum iletkenliğe ulaşıldığında ışık şiddetindeki fazla bir yükselme iletkenlikte değişime sebep olmaz.

Bir malzemenin fotoiletken olabilmesi için onun ısı dengede olması gerekir. Işık yarıiletken tarafından soğurulduğunda elektron ve hollerin konfigürasyonu değişir ve malzemenin elektriksel iletkenliği yükselir. Elektronların yasak enerji aralığını geçebilmeleri ya da bant aralığı içindeki safsızlıkların uyarılabilmesi için örneğe çarpan ışığın yeterli enerjiye sahip olması gerekmektedir.

Fotoiletken malzemeler opto elektronik aletlerin üretilmesinde kullanılırlar. Galyum, selenyum, safsızlık katkılı silikon tipik foto iletken malzemeler olarak bilinmekle beraber metal oksitler ve sülfatlar da foto iletken malzemelerdirler.

Bir malzeme ışık şiddeti F (foton/cm² s) olan bir ışıkla aydınlatıldığında G (cm⁻³ s⁻¹) üretim hızıyla elektron hole çiftleri yaratılır. İletkenlik ve değerlik bantlarındaki serbest elektron ve hollerin yoğunluğu;

$$\Delta n = G \tau_n \quad (2.40.a)$$

$$\Delta p = G \tau_p \quad (2.40.b)$$

bağıntısı ile verilir. Burada τ_n ve τ_p elektron ve hollerin ömür süreleridir.

Fotoiletkenlik aydınlık iletkenlikten karanlık iletkenliğin farkı olarak tanımlanır.

$$\sigma_p = \sigma_a - \sigma_k \quad (2.41.)$$

Aydınlatma ile yaratılan fototaşıyıcıların yoğunlukları Δn ve Δp olmak üzere fotoiletkenlik;

$$\sigma_p = (e\mu_n \Delta n + e\mu_p \Delta p) \quad (2.42.)$$

veya

$$\sigma_p = e[\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p] G \quad (2.43.)$$

ifadesi ile verilir. Bu ifadede μ_n ve μ_p elektron ve hollerin mobiliteleridir.

G elektron hole çifti üretim hızı,

$$G = F(1 - R)\eta(1 - \exp(-\alpha)/d) \quad (2.44.)$$

eşitliğinden hesaplanabilir (Schroder, 1990). Burada η , kuantum verimliliği, F, foton akısı, R yansıma katsayısı, α , optik soğurma katsayısı ve d filmin kalınlığını göstermektedir.

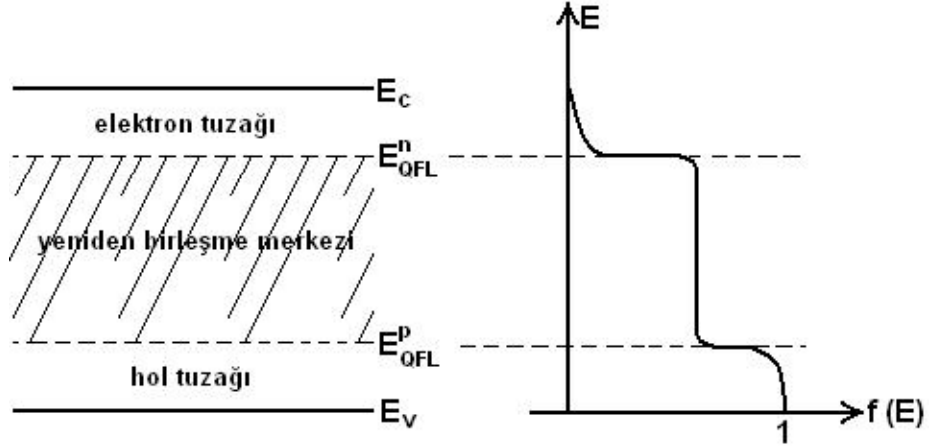
Fotoiletkenliğe, hollere oranla mobilitesi daha büyük olan elektronların hakim olduğu kabul edilirse

$$\sigma_p = e[\mu_n \tau_n] G \quad (2.45.)$$

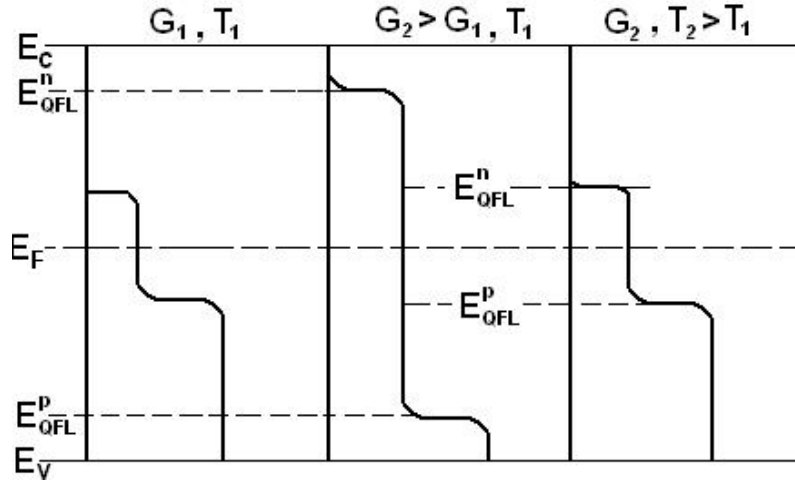
yazılabilir.

Bir malzeme üzerine ışık düşürüldüğünde karanlık ortamda bant ortasında yer alan Fermi enerjisi, elektronlar ve holler için olmak üzere iki sözde Fermi enerji düzeyi oluşmasına neden olur (Şekil 2.21.). Elektronlar ve holler için tanımlanan sözde Fermi enerjilerinin arası etkin yeniden birleşme merkezleridir. Dışarda kalan düzeyler ise, elektron ve deşikler için tuzak olarak davranırlar. Sözde fermi enerjilerinin birbirlerine olan uzaklığı sıcaklığın, ışık şiddetinin, foton enerjisinin ($h\nu > E_g$) ve sıcaklığın işlevidir. Işık şiddetinin arttırılmasıyla etkin rekombinasyon merkezlerinin sayısı artar. Bu artış, iletkenlik bandından bant ortasına inen bir elektronun iletkenliğe yeniden katkıda bulunma olasılığını azaltır. Sözde Fermi enerjilerinin konumları birbirine ne kadar uzak ise, başka bir deyişle yasak enerji aralığının ne kadar fazla bir bölümü etkin rekombinasyon merkezi ise, yük taşıyıcıların ömür süreleri o denli kısa olur. Kısa ömür süresi, bir düzeyden ikinci bir katkı gelmemesi nedeniyle, foto akımın azalmasına neden olur.

Sözde Fermi düzeyleri arasında kalan enerji düzeyleri foto taşıyıcılar için yeniden birleşme merkezleridir. Sıcaklığın düşürülmesi veya ışık şiddetinin artırılması ile sözde Fermi düzeyleri iletkenlik ve değerlik bantlarına doğru hareket ederek yeniden birleşme merkezlerinin sayısının artmasına neden olur (Şekil 2.22.).



Şekil 2.21. Aydınlatılan bir malzemede ışık etkisiyle elektronlar ve holler için oluşan sözde Fermi düzeyleri (E_{QFL}^n ve E_{QFL}^p).



Şekil 2.22. Sözde Fermi enerjilerinin ışık şiddeti ve sıcaklıkla değişimi.

Ölçülen fotoiletkenlik fototaşıyıcıların üretim hızına üstel olarak bağlıdır, yani

$$\sigma_p \propto G^\gamma \quad (2.46.)$$

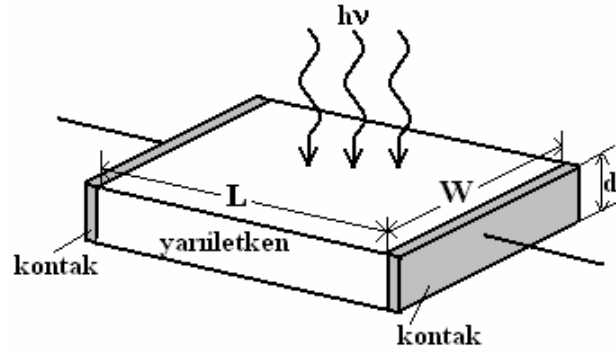
yazılabilir. Çoğunluk taşıyıcılar elektronlar olarak kabul edildiğine göre, fotoiletkenlik elektronların sözde Fermi düzeyi (Quasi-Fermi level) cinsinden tanımlanabilir.

$$\sigma_p = \sigma_0 \exp\left[-(E_c - E_{QFL}^n)/kT\right] \quad (2.47.)$$

Bir fotoiletkenin ışık altında tutulduğunu kabul edelim. $t=0$ 'da verilen foton akısında birim hacimde üretilen taşıyıcı sayısı n_0 olduğunu düşünelim. t kadar süre sonra aynı hacimdeki taşıyıcı sayısı $n(t)$ olsun.

$$n(t) = n_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (2.48.)$$

ile verilir. t kadar süre sonra taşıyıcı sayısı yeniden birleşme sebebiyle düşer. Diğer bir deyişle yeniden birleşme hızı $1/\tau$ 'dur. Eğer bir foto iletkenin yüzeyine gelen foton akısının denge durumunda olduğunu ve örneğin yüzeyini ($A = WL$) homojen bir şekilde etkilediğini düşünürsek (Şekil 2.23.), birim zamanda yüzeye ulaşan toplam foton sayısı ($P_{opt} / h\nu$) dür. Burada P_{opt} , gelen ışığın optik gücü ve $h\nu$ foton enerjisidir.



Şekil 2.23. İki ucundan kontak alınmış bir foto iletkenin şematik gösterimi.

Denge durumunda taşıyıcı üretim hızı yeniden birleşme hızına eşittir. Eğer malzemenin kalınlığı, taşıyıcıların örneğin içine nüfuz etme derinliğinden ($1/\alpha$)' dan fazla ise birim hacimdeki toplam taşıyıcı üretim hızı

$$G = \frac{n}{\tau} = \frac{\eta(P_{opt} / h\nu)}{WDL} \quad (2.49.)$$

ile ifade edilir. Burada η kuvantum verimliliği ve n birim hacimdeki taşıyıcıların sayısıdır (taşıyıcı yoğunluğu). Elektrotlar arasındaki foto- akım;

$$I_p = (\sigma \varepsilon) WD = (q \mu_n n \varepsilon) WD = (q n v_d) WD \quad (2.50.)$$

olarak ifade edilir. Burada ε fotoiletkenin içindeki elektrik alan ve v_d taşıyıcı sürüklenme hızıdır. Denklem (2.49) ve (2.50)'den faydalanarak;

$$I_p = q \left(\eta \frac{P_{opt}}{h \nu} \right) \left(\frac{\mu_n \tau \varepsilon}{L} \right) \quad (2.51.)$$

yazılır. Eğer biz örneğin üzerine düşen foto akımı

$$I_{ph} \equiv q \left(\eta \frac{P_{opt}}{h \nu} \right) \quad (2.52.)$$

olarak tanımlarsak, fotoakımdaki kazanç;

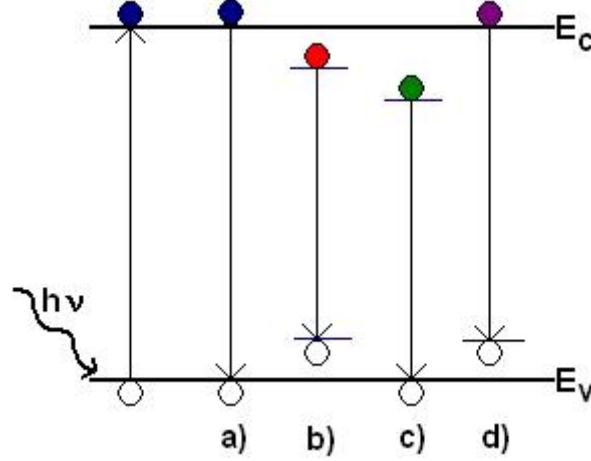
$$Kazanç \equiv \frac{I_p}{I_{ph}} = \frac{\mu_n \tau \varepsilon}{L} = \frac{\tau}{t_r} \quad (2.53.)$$

Burada $t_r \equiv L / v_d$ taşıyıcı geçiş (elektrotlar arası) zamanıdır. Kazanç, taşıyıcı yaşam süresinin taşıyıcı geçiş zamanına oranıdır.

2.4.4. Fotolüminesans

Fotolüminesans, yarıiletkenlerin etkin yeniden birleşme merkezlerinin incelenmesi için yayılım spektrumunun ölçüldüğü, örneğe zararsız deneysel yöntemlerden biridir. Işımalı yeniden birleşmenin gerçekleştiği sıg ve derin tuzak düzeylerinin incelenmesi için uygulanabilir bir yöntemdir. Örnek içindeki safsızlıkların tanımlanması, fotolüminesans deneyi ile oldukça kolay olmasına rağmen, safsızlık miktarının belirlenmesi o denli kolay değildir. Bir safsızlık ya da kusur düzeyinin fotolüminesans ile incelenilmesinin birinci koşulu düzeye ilişkin elektronik geçişlerin ışımalı olmasıdır. Fotolüminesans deneyi, gerek ısı uyarımlı ışımasız geçişlerin gerekse ısı çizgi genişlemesinin önüne geçilebilmesi amacıyla düşük sıcaklıklarda yapılmaktadır. Yük taşıyıcıların ısı enerji dağılımı uyarıldıkları enerji düzeyinden olan ışımalı geçişlere $kT/2$ ile verilen bir çizgi genişlemesi katkısı yapacaktır.

Fotolüminesans deneyinde yarıiletken örnek, yasak enerji aralığından daha büyük enerjiye sahip bir lazer demeti ile aydınlatılır. $h\nu > E_g$ koşulunu sağlayacak biçimde aydınlatılan örnek içinde elektron-deşik çiftleri yaratır. İletkenlik bandına uyarılan elektronlar yeniden birleşmeye uğramadan önce bir kaç değişik yol izleyebilir.



Şekil 2.24. Fotolüminesans ile gözlenen ışımalı geçişler (Schroder, 1990).

Şekil 2.24.a'da banttan banda yeniden birleşme b)'de ise eksitonik geçiş görülmektedir. Foton ile yaratılan elektron-deşik çiftinin Coulomb kuvvetinin etkisiyle birbirlerine bağlı bulunan sisteme serbest eksiton denir. Bir eksiton kristal yapı içinde ilerleyip enerji taşıyabilir, ama yüksüz olduğu için elektrik akımı taşıyamaz. Serbest eksiton enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından biraz daha küçüktür. Serbest bir hol, yüksüz bir verici ile birleşip artı yüklenmiş eksitonik iyon ya da bağlı eksiton oluşturabilir (c)). Benzer biçimde elektronların yüksüz bir alıcı ile birleşmesi de bağlı eksiton oluşturur (d)). Doğrudan yasak enerji aralıklı bir yarıiletkende serbest eksitonların yeniden birleşmesiyle salınan foton enerjisi,

$$h\nu = E_g - E_x$$

(2.54.)

ile verilir. Burada E_x serbest eksiton enerjisidir. Dolaylı yasak enerji aralığı olan bir yarıiletkende serbest eksitonların yeniden birleşmesi olayına E_p enerjili bir fonon da katılmalıdır;

$$h\nu = E_g - E_x - E_p \quad (2.55.)$$

Yüksüz verici düzeyindeki bir elektron ile yüksüz alıcı düzeyindeki bir holün birleşmesi sonucu salınan foton enerjisi;

$$h\nu = E_g - (E_A - E_D) + \frac{q^2}{K\epsilon_0 r} \quad (2.56.)$$

ile ifade edilir. Son terim birbirinden r uzaklıktaki verici iyon ile alıcı iyon arasındaki Coulomb etkileşmesi terimidir ve salınan fotonun enerjisi E_g 'den daha büyüktür ve genellikle yapı içinde yeniden soğurulur.

Fotolüminesans deneyinde örneğin araştırılan hacimsel büyüklüğünü, uyarıcı ışığın girici derinliği ve azınlık taşıyıcıların difüzyon uzaklığı etkiler. Katkılı bir yarıiletkenin içindeki safsızlık miktarının örneğin fotolüminesans spektrumundaki tepelerin şiddetlerinden çıkarımı oldukça güçtür. Çünkü aynı örnekte bile bir konumdan diğerine gidildiğinde fotolüminesansın duyarsız olduğu ışımasız geçişlerin sayısı değişir. Safsızlık miktarının belirlenmesinde kullanılacak bir yöntem, katkılanmış yarıiletken örneğin hem katkılama öncesi ve sonrası çekilmiş fotolüminesans spektrumlarının karşılaştırılması ve örneğin elektriksel öz direncinin fotolüminesans ölçümü sonucu çıkarılan öz direnç değerinin birbiri ile uyduğu temeline dayanır. Yüksek elektriksel öz direnç gösteren katkılı örneğin katkılanma elementine ait fotolüminesans tepe değerinin şiddeti de büyüktür.

3. DENEYSEL SİSTEMLER

Bu kesimde saydam iletken oksit filmleri hazırlamada kullanılan kimyasal püskürtme sistemleri, optik ve elektriksel ölçümlerin yapıldığı deney düzenekleri ile ilgili bilgi verilecektir.

3.1. Kimyasal Püskürtme Sistemi

Ultrasonik atomizyon yöntemiyle spray oluşturma tekniği tıpta çok uzun zamandan beri kullanılıyor olmasına rağmen, ince film biriktirmede kullanımı daha yakın bir geçmişe dayanmaktadır. Bu teknik, 1971 yılında Grenoble Nuclear Research Centre (CENG)'deki araştırma gurubu tarafından geliştirilip "Pyrosol Process" adı altında patent alınmıştır (J. Spitz&J. C. Viguie. Frech Patent 7038371 (1970), Japanese Patent 838457 (1971), US Patents 389031 (1974), 3880112 (1975), FRG Patent 2151809 (1974), Br. Patent 1362803 (1974)). Çeşitli uygulama alanları bulan bu teknik ile üretilen saydam yarıiletken oksit (In_2O_3 , SnO_2 , etc.) ince filmlerin oldukça kaliteli olması özellikle dikkat çekmiştir. 1982 yılında Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP)'n in CENG'den bu konuyu araştırmak ve geliştirmek üzere izin istemesinden sonra, Pyrosol tekniği geliştirilmiştir. Ultrasonik atomizasyon yönteminin kolay uygulanabilir ve güvenilir olması sebebiyle bu teknik, başta Grenoble olmak üzere dünyanın bir çok yerinde ince filmlerin ve magnetik, optik, yarıiletken veya süperiletken özellikler sergileyen ultra ince tanelerin üretilmesinde kullanılmaktadır.

Ses dalgalarının en sık kullanıldığı yerler ultrasonik temizleyicilerdir. Ultrasonik ses dalgalarının frekansı 18-120 kHz olup kulağın ses duyma frekansının biraz üstündedir. Alternatif gerilim sinyalini akustik ses dalgalarına dönüştüren transducer (dönüştürücü)'a ac gerilim üreten bir güç kaynağından sinyal geldiğinde, dönüştürücüde mekanik titreşimler meydana gelir. Dönüştürücünün sıvı içinde titreşimi sonucu mikroskopik boyutlarda milyonlarca baloncuk oluşur ve bu baloncuklar dönüştürücünün sıvı içindeki ileri hareketi süresince kuvvetli bir şekilde sıvı yüzeyine doğru itilirler.

Ultrasonik yoğunluk, kaynağın frekansı ve kaynaktan yayımlanan dalgaların genliğinin toplamı olan bir fonksiyondur bu sebeple verilen ortalama bir güç çıkışı için 20 kHz frekansında yayılan bir dalga 40 kHz frekansla yayılandan iki kat daha yoğundur. Sonuç olarak, 20 kHz'lik bir dalgada oluşan baloncuk yoğunluğu 40 kHz'lik bir dalgaının baloncuk yoğunluğundan fazladır.

Ultrasonik sistemlerde oluşturulan dalgalar, sıvı ortamda duran dalga desenleri oluşumuna sebep olurlar. Duran dalgalar, titreştiriciden çıkan ve yüzeyden yansıyan dalgaların eşzamanlı yayılımı sonucu oluşurlar. Minimum genlikli noktalar çukur ve maksimum genlikli noktalar da tepe olarak adlandırılırlar. Tepe ve çukurlar arasındaki mesafe 20 kHz'lik bir duran dalgada 40 kHz'lik duran dalgadakinin iki katıdır. Mikron boyutundaki baloncuklar duran dalgaının tepe noktasında toplandığından baloncuk toplanma bölgeleri arasındaki mesafe 20 kHz'lik titreşimli dalgada daha uzundur ve bu da ölü bölgeler (baloncuğun hiç olmadığı ya da çok az olduğu bölgelerin) daha fazla olması anlamına gelir.

Sıvı içinde oluşan baloncukların yoğunluğu, ortamdaki atom, iyon ve molekül sayısına bağlı olduğu kadar, sıvının buhar basıncına, yüzey gerilimine, viskositesine ve yoğunluğuna bağlıdır. Çizelge 3.1'de bazı sıvıların buhar basıncı, viskosite, yüzey gerilimi ve atomizasyon verimi ile ilgili bir parametre olan (r) değerleri verilmektedir.

Çizelge 3.1. Bazı sıvıların atomizasyon verimini etkileyen parametreleri.

Sıvı	Buhar basıncı P_s (mm Hg)	Viskosite η (cp)	Yüzey gerilimi σ (dyne/cm)	$r = P_s / \sigma \eta$
Bütanol	4,7	2,95	24,6	0,06
Su	23,8	1,00	72	0,33
Etanol	43,6	1,19	22,75	1,6
Metanol	95,7	0,58	22,6	7,3
Aseton	185	0,32	23,7	24,3

Sıvının içinde baloncuk oluşturabilmek için gerekli enerji sıvının hem yüzey gerilimine hem de buhar basıncına bağlıdır. Suyun yüzey gerilimi 72 dyne/cm olduğundan atmosfer sıcaklığında baloncuk üretmek çok zordur. Suya eklenen yüzey aktif çözücüler yardımıyla yüzey gerilimi 30 dyne/cm'ye düşürülebilir. Soğuk suyun buhar basıncı çok düşüktür fakat ısıtılırsa buhar basıncı yükselir.

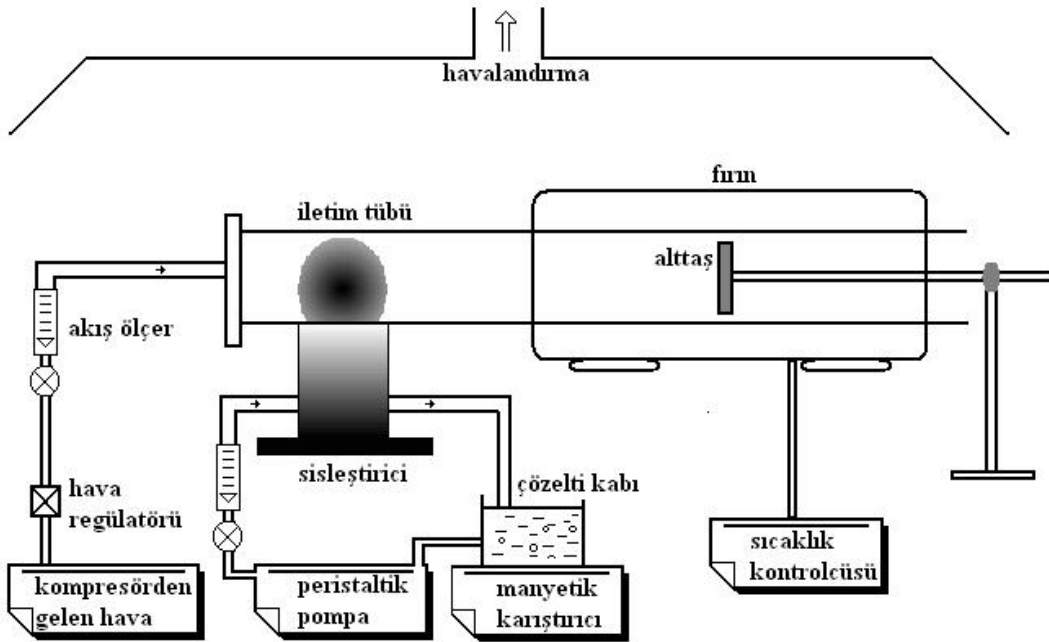
İlerleyen dalgaların genlikleri dönüştürücüye verilen elektrik enerjisi ile doğru orantılıdır. Sıvı bir ortamda baloncuk oluşabilmesi için oluşan dalganın genliğinin belirli bir değerden fazla olması gerekmektedir. Dönüştürücüden ard arda çıkan dalgalar, duran dalganın tepe noktasındaki baloncukların birbirleriyle çarpışarak bir kaç bin atmosfer basıncına varan değerlerde basınç oluşmasına sebep olurlar. Bu basıncın atmosfer basıncından fazla olması sebebiyle baloncukların patlaması sonucu, sıvı atomize edilmiş olur.

Geleneksel KP sistemlerinde, atomizer adı verilen ve 10-100 μm boyutlarında parçacıklar üreten sistemler kullanılmıştır. KP sistemi esas olarak, gaz akışını kontrol eden akış ölçer, kullanılacak olan çözelti, atomizer, alttaşın sıcaklığını kontrol eden sıcaklık kontrolcüsünden oluşur. Bu KP sistemlerinde örnekler, çözeltilerin değişik geometriler (yatay, düşey yukarı doğru, düşey aşağı yönlü vb.,) kullanılarak alttaşlar üzerine püskürtülmesi ile hazırlanmaktadır. Bununla beraber, son yıllarda yapılan çalışmalarda daha küçük boyutlarda (1-6 μm) parçacıklar oluşturabilen ve nebulizer adı verilen sisleştirciler de kullanılmaktadır.

Bu çalışmada hazırlanan saydam iletken oksit filmler, KP yöntemi kullanılarak biriktirilmişlerdir. Gerekli olan püskürtme sisteminin kurulumu için, literatürdeki sistemler incelenerek, mevcut imkanlar dahilinde Şekil 3.1'de gösterilen KP sistemi kuruldu. Bu sistem temel olarak, alttaş ısıtıcısı amacıyla kullanılan sıcaklığı kontrol edilebilen bir fırın ve püskürtülen çözeltinin alttaşa aktarımını sağlayan quartz cam iletim biriminden oluşmaktadır. Örnek kalitesini ve yüzey düzgünlüğünü etkilemesi bakımından daha küçük boyutlarda parçacık oluşumuna olanak veren sisleştircinin (nebulizer) kullanıldığı KP sistemi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Şekil 3.1'de gösterilen kimyasal püskürtme sisteminde ilk film hazırlama denemeleri gerçekleştirildi. Bu sistemde, sisleştirciden çıkan sisin, fırının tam

ortasına yerleştirilen alttaş üzerine ulaşması taşıyıcı bir gaz yardımıyla sağlanır. Bu düzenek yardımıyla gerçekleştirilen denemelerde alttaş üzerinde malzeme birikimi elde edilememiştir. Sisleştiriciden çıkan damlacıkların alttaşa ulaşmadan önce fırının içinde aldıkları mesafe, damlacıkların sıvı kısmının buharlaşıp, ince toz halindeki katı parçacıkların oluşmasına sağlamaya yeterli bir uzaklıktır. Toz halinde sıcak alttaşa ulaşan parçacıklar alttaşa çok zayıf bir şekilde tutunabilirler. Sisleşen damlacıkların sıvı kısmının sıcak yol boyunca buharlaşmasını engellemek amacıyla daha kısa boylu bir fırın kullanılması da problemin çözülmesini sağlamayıp, alttaş üzerinde oldukça zayıf bir birikme elde edildi.

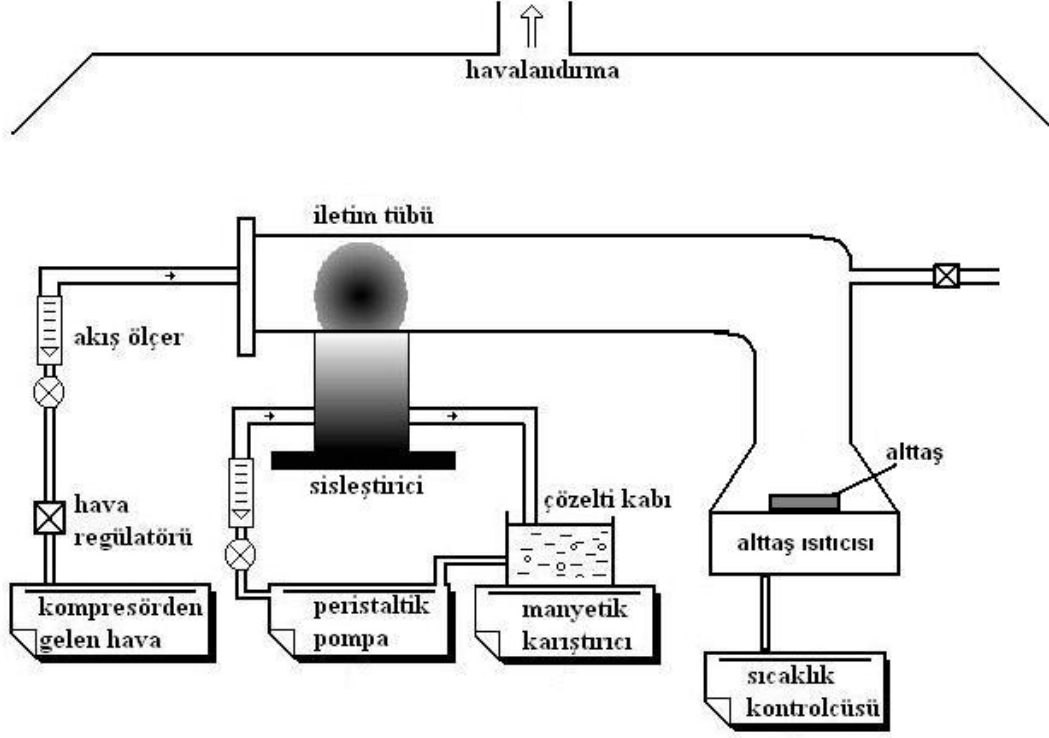


Şekil 3.1. Alttaş ısıtıcısı olarak fırının kullanıldığı kimyasal püskürtme sistemi.

Yapılan denemelerden edinilen tecrübe doğrultusunda alttaşı ısıtmada fırın kullanılmasından vazgeçilip, alttaşın bir ısıtıcı üzerine yerleştirildiği ve Şekil 3.2’de görülen geometride bir düzenek tasarlandı.

Şekil 3.2’deki düzenek yardımıyla değişik alttaş sıcaklıklarında filmler hazırlandı. Bu geometrideki bir düzende damlacıkların alttaşa ulaşmadan kuruması probleminin üstesinden gelinmiş olunur. Bundan başka, damlacıkların alttaşa ulaşmasında sadece itici gazdan değil, yerçekimi kuvvetinden de faydalanılır. Fakat bu düzende ısıtıcıdan yayılan ısı sebebiyle quartz boru içinde

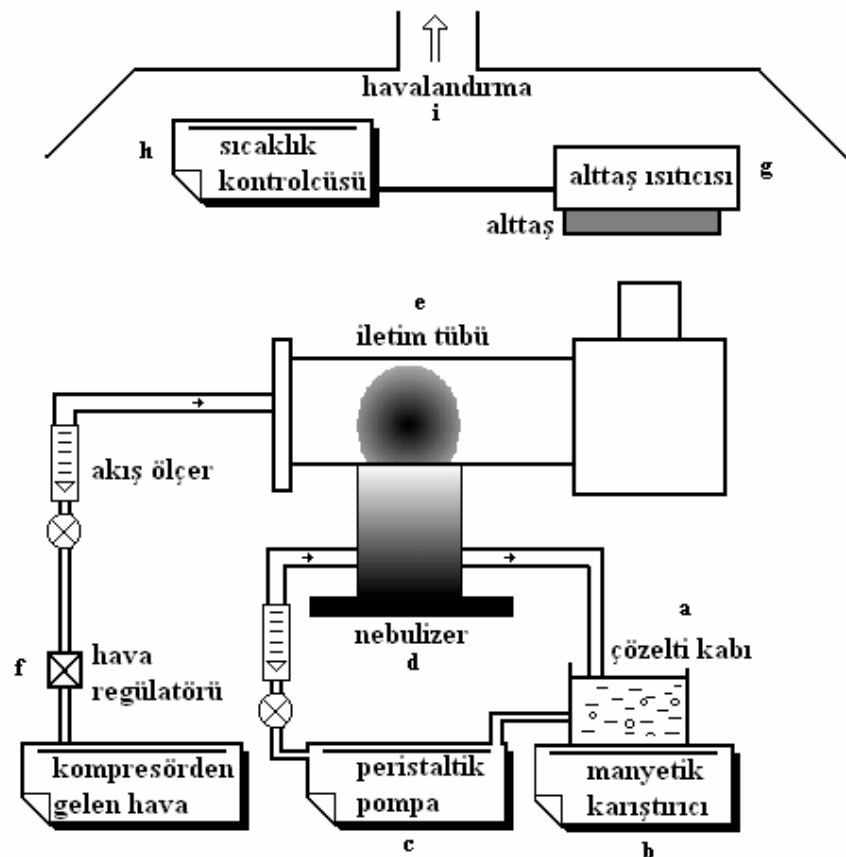
yoğunlaşmalar olmaktadır. Özellikle alttaşın üzerindeki düşey yolda meydana gelen yoğunlaşma sonucu alttaşın üzerine düşebilen damlacık, film biriktirme işleminin tamamlanamamasına sebep olabilmektedir. Bu sebeple film hazırlanmasında yukarıdan aşağıya püskürtme düzeneği kullanılmadı.



Şekil 3.2. Düşey geometrili (yukarıdan aşağıya) kimyasal püskürtme sistemi.

Alttaş üzerine sıvı damlama problemini yok edebilmek için püskürtmenin aşağıdan yukarıya doğru olduğu Şekil 3.3'teki düzenek kuruldu. Bu düzeneğin dezavantajı, sisleştiren parçacıkların alttaşa ulaştırılmalarında yerçekimi kuvvetinden faydalanılamamasıdır. Oluşan sis, hem ısıl saçılmaları hem de yerçekimi kuvvetini yenerek itici gaz yardımıyla alttaşa ulaşmaktadır. Bu sebeple aşağıdan yukarıya doğru yapılan püskürtmede, diğer düzeneklere göre itici gazın akışının daha fazla olması gerekmektedir. İtici gazın akış hızı sisleştircinin verimini çok hassas bir şekilde etkilemektedir. Alttaş ile sisin iletim borusundan ayrıldığı nokta arasındaki mesafe de sisin alttaşa çarpma hızını etkileyen bir parametredir. İtici gazın akış hızı, sisleştircinin verimini düşürmeyecek ve sisleşen damlacıkların yerçekimi kuvvetini ve ısıl saçılmaları yenerek alttaşa ulaşabilmelerine izin verecek şekilde ayarlanarak bu düzenek yardımıyla filmler elde edildi. Aşağıdan yukarıya doğru

Optimize edilen KP sistemindeki peristaltik pompa (c) sisleştiricinin tabanında dönüştürücü olarak kullanılan piezoelektrik kristalin üzerindeki sıvı seviyesini belirli bir seviyede tutarak optimum atomizasyon oluşumuna yardımcı olur. Peristaltik pompa yardımıyla çözelti kabından sisleştiriciye (d) aktarılan   zelti 2,4 MHz osilatör frekansında çalışan sisleştiricide sis haline getirilir. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan hava, sisleştirilmiş olan çözeltiyi iletim t b ne (e) taşır. Sisleşen çözeltinin alttaşa çarpma hızının arttırılabilmesi için sisin iletim tübünden ayrıldığı kısmın çapı daraltılmıştır. Isıtıcıya (g) tutturulan alttaşın sıcaklığı sıcaklık kontrolcüsü (± 5  C'lik hassasiyetle) (h) ve ısı ıft (chromel-alumel) yardımıyla kontrol edilmiştir.



61

Şekil 3.3'te verilen kimyasal püskürtme sisteminde, 0,02-0,08 M'lık çinko asetat dihidrat çözeltileri (0,02 M'lık adımlarla) 250-500 °C (50 °C'lik adımlarla) sıcaklığındaki alttaşlar üzerine püskürtülerek herbirinde altı örnek bulunan dört grup örnek hazırlanmıştır. Film hazırlama parametrelerine göre örnek kodları Çizelge 3.2'de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Şekil 3.3'teki KP sisteminde hazırlanan filmler.

	0,02 M	0,04 M	0,06 M	0,08 M
250 °C	S11n	S21n	S31n	S41n
300 °C	S12n	S22n	S32n	S42n
350 °C	S13n	S23n	S33n	S43n
400 °C	S14n	S24n	S34n	S44n
450 °C	S15n	S25n	S35n	S45n
500 °C	S16n	S26n	S36n	S46n

Şekil 3.3'teki sistemden başka Şekil 3.4'te görülen sistem tasarlanarak, filmler hazırlandı. Şekil 3.4'teki sistemin Şekil 3.3'tekinden en önemli farkı 100 kHz osilatör frekansında çalışan atomizerin ve aşağı püskürtme geometrisinin kullanılmasıdır. Atomizer kullanılan KP sisteminin sisleştirci kullanılına göre avantajı, çok daha kısa sürelerde daha geniş yüzeylere biriktirme yapılabilmesidir.

Şekil 3.4'de verilen kimyasal püskürtme sisteminde, 0,02-0,08 M'lık çinko asetat dihidrat çözeltileri (0,02 M'lık adımlarla) 400 °C sıcaklığındaki alttaşlar üzerine püskürtülerek örnekler hazırlanmıştır. Film hazırlama parametrelerine göre örnek kodları Çizelge 3.3'te verilmektedir.

Çizelge 3.3. Şekil 3.4'teki KP sisteminde hazırlanan filmler.

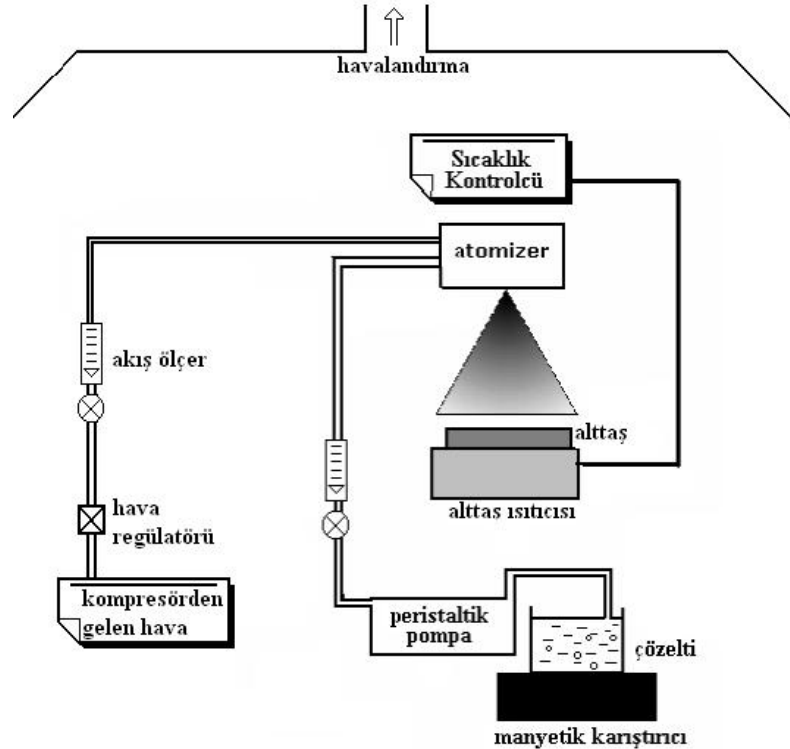
	0,02 M	0,04 M	0,06M	0,08M	0,1 M
400 °C	S14a	S24a	S34a	S44a	S54a

Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'deki örnek kodlamalarında S (örnek) harfinden sonra gelen birinci rakam örneğin hangi molaritede (1=0,02 M, 2=0,04 M, 3=0,06 M, 4=0,08 M ve 5=0,1 M) püskürtme çözeltisiyle, ikinci rakam ise hangi alttaş sıcaklığında (1=250 °C, 2=300 °C, 3=350 °C, 4=400 °C, 5= 450 °C ve 6=500 °C) hazırlandığını ifade etmektedir. Herhangi bir örnek kodunun sonunda bulunan n ve a harfleri ise sırasıyla örneğin 2,4 MHz osilatör frekansındaki sisleştirci (nebulizer) yada 100 kHz osilatör frekansındaki atomizer ile hazırlandığını göstermektedir.

Şekil 3.4'te verilen sistemde çinko asetat ve kadmiyum asetat dihidrat çözeltilerinin belirli oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanan 0,1 M'lık çözeltilerin 400 °C sıcaklığındaki alttaşlara püskürtülmesi elde edilen filmlerin hazırlama parametrelerine göre kodları Çizelge 3.4'de verilmektedir.

Çizelge 3.4. Şekil 3.4'teki KP sisteminde hazırlanan $Zn_xCd_{1-x}O$ filmler (ZnAD: çinko asetat dihidrat, CdAD: kadmiyum asetat dihidrat).

	0,1 M ZnAD 0,00 M CdAD	0,08 M ZnAD 0,02 M CdAD	0,06 M ZnAD 0,04 M CdAD	0,04 M ZnAD 0,06 M CdAD	0,02 M ZnAD 0,08 M CdAD	0,00 M ZnAD 0,1 M CdAD
400 °C	$Zn_{0,1}Cd_{0,0}O$	$Zn_{0,08}Cd_{0,02}O$	$Zn_{0,06}Cd_{0,04}O$	$Zn_{0,04}Cd_{0,06}O$	$Zn_{0,02}Cd_{0,08}O$	$Zn_{0,0}Cd_{0,01}O$

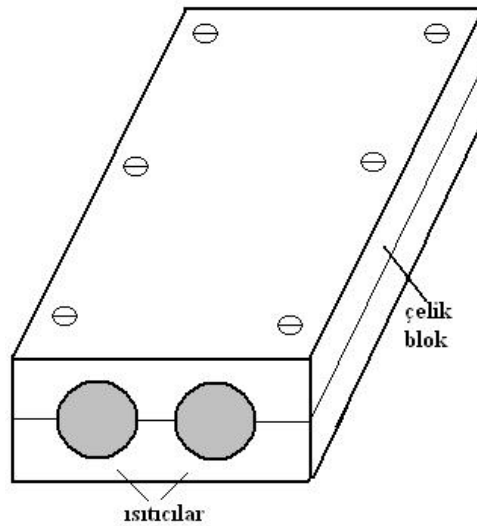


Şekil 3.4. Atomizer kullanılarak tasarlanan kimyasal püskürtme sistemi.

Bu çalışmada biriktirilen ZnO, CdO ve $Zn_xCd_{1-x}O$ filmler, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'teki kimyasal püskürtme sistemleri kullanılarak cam alttaşlar üzerine biriktirilmişlerdir. Şekil 3.4'teki KP sisteminin benzeri sistem Osman Osmangazi Üniversitesi'nde de kullanılmaktadır (Bilgin, 2003 , Atay, 2001). Şekil 3.3'teki sistem iri damlacıkların çözelti içine geri dönebilmesine izin veren ve büyük çaplı damlacıkların alttaşa ulaşmasını engelleyen geometrisi ve sisleştircinin yüksek osilatör frekansı sebebiyle daha avantajlıdır. Şekil 3.4'teki sistemde ise kısa sürede geniş yüzeyler kaplanabilmesine rağmen atomizerin başlığından ayrılan iri damlacıkların ya da başlık alttaş arası mesafede birkaç damlacığın birleşmesiyle oluşan iri damlacıkların alttaşa ulaşmaları kaçınılmazdır.

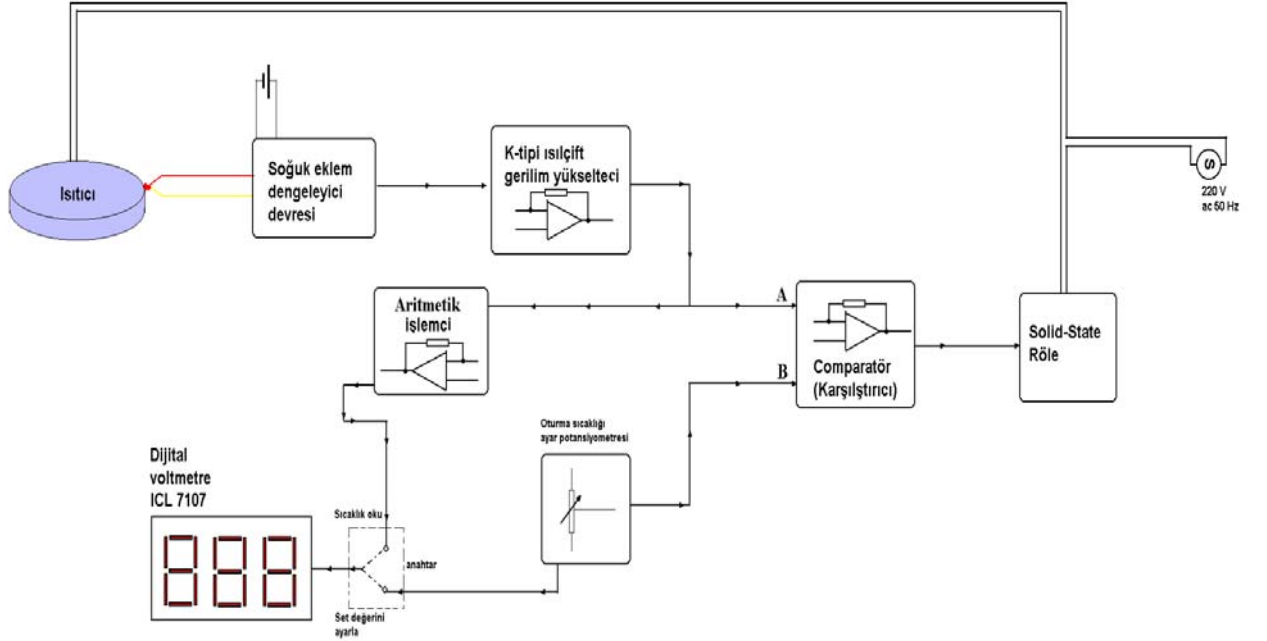
3.2. Sıcaklık Kontrolcüsü ve Alttaş Isıtıcısı

Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'teki her iki sistemde alttaş sıcaklığının değişik set değerlerinde sabit tutulabilmesi için özel olarak yeni alttaş ısıtıcısı (2x250 W silindirik tip) tasarlanmıştır. Bu sayede alttaş sıcaklığı daha geniş bir aralıkta (200-600 °C) kontrol edilebilir hale getirilmiştir (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. Çelik bloğa gömülü silindirik tip ısıtıcılar.

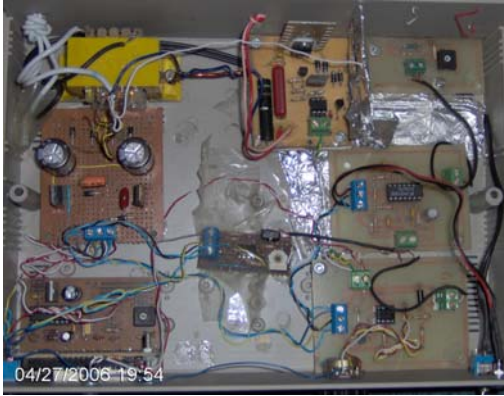
Alttaş ısıtıcısının kontrolü için yeni bir sıcaklık kontrolcüsü tasarlanmıştır. Tasarlanan sıcaklık kontrolcüsünün blok diyagramı Şekil 3.6'da verilmektedir.



Şekil 3.6. Tasarlanan sıcaklık kontrolcüsünün blok diyagramı.

Sıcaklık sensörü olarak K tipi ısılıft kullanılmıştır. ısılıftın kullanıldığı sıcaklık kontrolcüsü 100-600 °C sıcaklık aralığında çalışacak şekilde dizayn edilmiştir. Öncelikle Omega firmasının düzenlediği K tipi ısılıft sıcaklık veri tablosu bilgisayara veri dosyası olarak girildikten sonra, ısılıft emk gerilimine karşın sıcaklık verileri birinci dereden bir fonksiyona çakıştırılıp ısılıft kalibrasyon fonksiyonu tanımlandı. Daha sonra Max 873 entegresi yardımıyla K tipi ısılıft için sıcaklık dengeleme ünitesi tasarlandı. 100-600 °C sıcaklık aralığında ısılıftın ürettiği emk gerilimi mV'lar mertebesindedir. Bu değerler dijital multimetrenin duyarlı olduğu aralığa karşılık gelmemektedir. Bu nedenle ısılıftın ürettiği emk gerilimi düşük gürültü oranına sahip JFET girişli bir işlemsel gerilim yükselteci yardımıyla yaklaşık 273 kat yükseltgenmektedir. 273 kat yükseltgenmiş gerilim, komparator adı verilen işlemsel yükselteç devresinin A girişine bağlanır. Şekilde verilen oturma sıcaklığı ayar potansiyometresi referans gerilim kaynağına, ve potansiyometrenin değişken ucu da komparatörün B girişine bağlanmıştır. Bu anlamda potansiyometre toprağa göre gerilim bölücü olarak görev yapmaktadır. Komparator, A ve B noktasından gelen potansiyelleri karşılaştırmak suretiyle çıkışında bir gerilim üretir. Eğer A noktasının potansiyeli B noktasındaki potansiyele eşit ise çıkış gerilimi sıfır voltur. Devrenin çıkışındaki gerilim değeri $V_a - V_b$ kadardır. Eğer ısılıftın çıkışından gelen gerilim V_b noktasının potansiyeline

eşit olursa komparatörün çıkışındaki gerilim sıfır volt olacak, yani röle enerjilenmeyecek ve ısıtıcı kapalı konumuna kayacaktır. $V_a - V_b$ potansiyelinin sıfırdan çok azda olsa farklı olmasıyla, devrenin çıkışındaki komparatörün ürettiği gerilimden dolayı röle enerjilenecek ve ısıtıcı ısınmaya başlayacaktır. Bu süreç, ayarlanan oturma sıcaklığına erişinceye kadar sürekli döngüsel olarak devam eder. Sıcaklık kontrol ünitesinde kullanılan dijital sıcaklık göstergesi gerçek anlamda dijital bir voltmetre olup 0-2 volt ölçüm aralığına göre tasarlanmıştır. Fakat gösterdiği gerilim değerleri, direkt olarak alttaşın o anki sıcaklık değerini söyleyecek biçimde gerilimin sıcaklık değeri olarak ölçmesini sağlayan, aritmetik kalibrasyon sabitlerine göre tasarlanmış aritmetik işlemsel yükselteç ünitesine sahiptir. Voltmetrenin yanında bulunan anahtar oturma sıcaklığını ayarlama yada o anki sıcaklığı görüntülememize yarayan bir tür gerilim anahtarı olarak çalışmaktadır. Bu şekilde önce anahtar aşağı konumuna alınır oturma sıcaklığı ayarlanır ve anahtar bir üst konuma alınıp sıcaklık değerleri okunur. Tasarlanan sıcaklık kontrolcüsü on/off mantığı ile çalışmaktadır. Şekil 3.7’de ise tasarımı bitmiş ve aktif olarak kullanılan kontrolcünün yakından çekilmiş fotoğrafı görülmektedir.

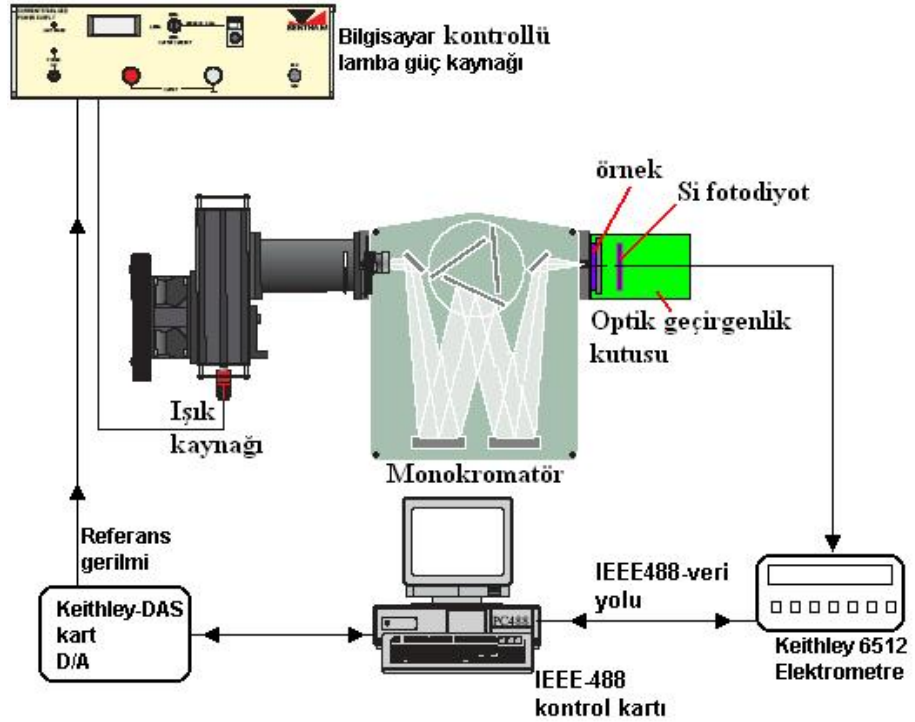


Şekil 3.7. Kimyasal püskürtme sistemlerinde kullanılmak üzere tasarlanan sıcaklık kontrolcüsü.

3.3. Optik Geçirgenlik Ölçüm Düzeneği

Optik geçirgenlik deney düzeneği Şekil 3.8’de görülmektedir. Bilgisayar kontrollü bir dc güç kaynağı ile sürülen quartz-halojen lambadan elde edilen beyaz ışıktan, CVI Dijikrom 240 monokromatör yardımıyla istenilen dalgaboyunda ışık elde

edilebilmektedir. Detektör olarak BPW34 kodlu p-i-n fotodiyot kullanılmıştır. Deney süresince lambaya sürülen akım sabit tutuldu. Önce örnek yokken detektör üzerine düşen ışığın oluşturduğu kısa devre akımı Keithley 6512 elektrometre ile ölçüldü ve dalgaboyuna bağlı olarak bir dosyaya yazdırıldı. Daha sonra detektörün önüne örnek yerleştirilerek, aynı bilgisayar programında fotodiyot kısa devre akımları başka bir dosyaya kaydedildi. Söz konusu kısa devre akımlarının oranı saydam iletken ince oksit filmlerin optik geçirgenlik verilerini oluşturmaktadır.

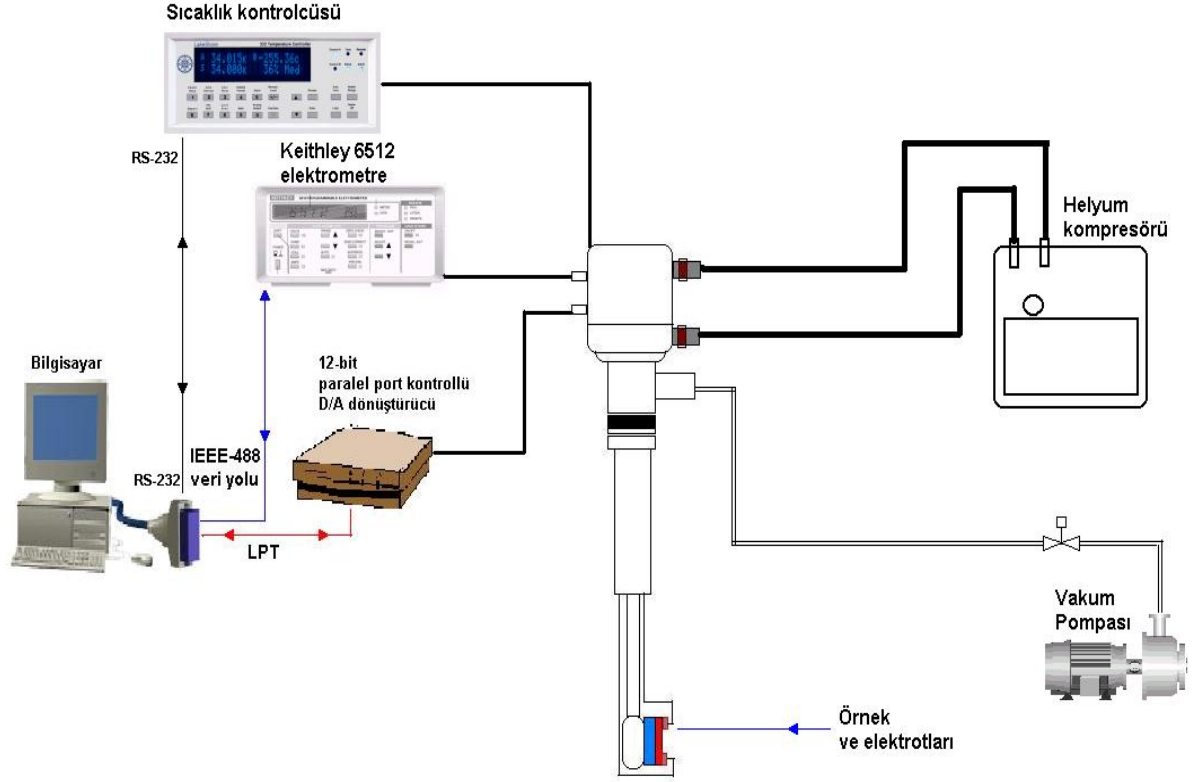


Şekil 3.8. Optik geçirgenlik ölçüm düzeneği.

3.4. Sıcaklığa Bağlı Karanlık İletkenlik Ölçüm Düzeneği

Sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik ölçümlerinin yapıldığı deney düzeneği Şekil 3.9'da verilmektedir. Sıcaklığa bağlı karanlık iletkenlik ölçümleri Lakeshore-331 kapalı devre kriyostatı kullanılarak yapılmıştır.

Denek üzerine 12 bit D/A yardımıyla uygulanan gerilim değerlerine karşılık gelen akım değerleri Keithley 6512 elektrometre ile ölçülmüş ve akım verisi ile geometri çarpanı kullanılarak iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

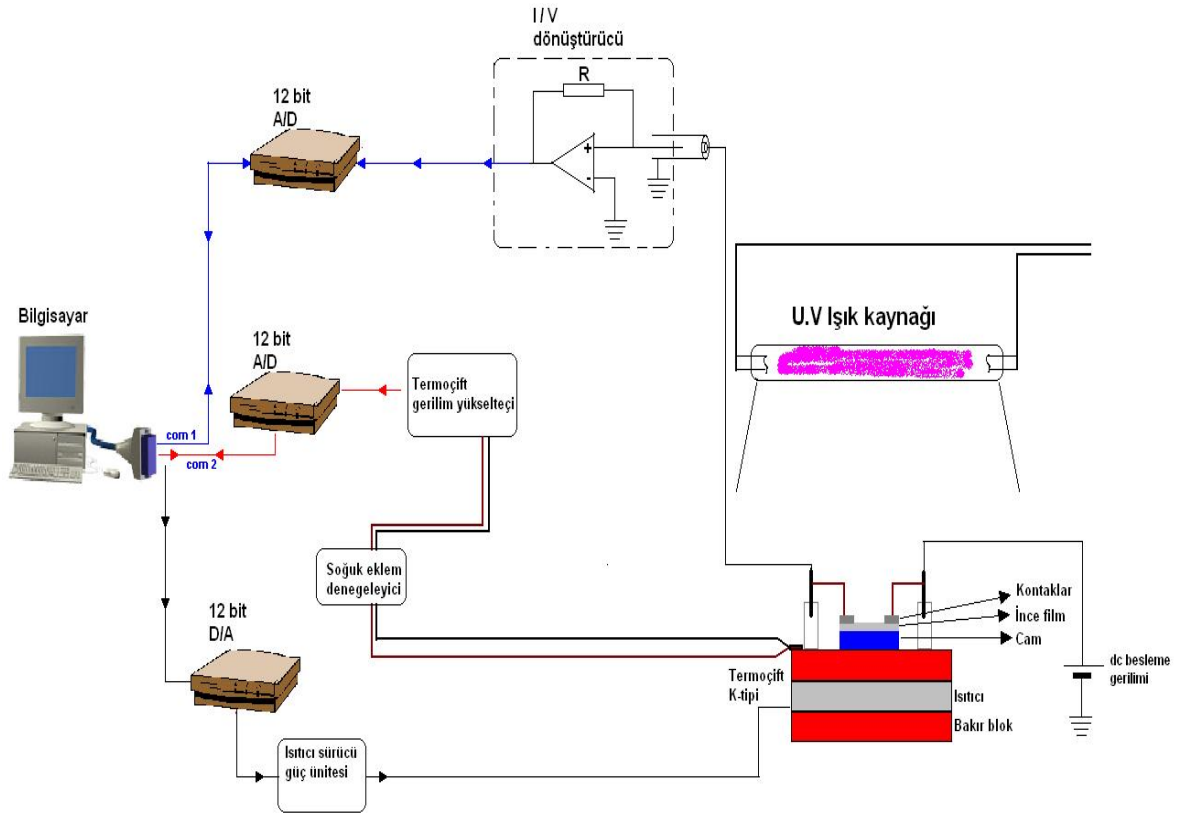


Şekil 3.9. Karanlık iletkenlik ölçüm düzeneği.

3.5. Fotoiletkenlik Ölçüm Düzeneği

Oda sıcaklığında fotoiletkenlik ve sıcaklık bağımlı fotoiletkenlik verileri Şekil 3.10'da verilen düzenek yardımıyla toplanmıştır. Ölçüm düzeneği iki adet 12 bitlik analogtan dijitale (A/D), bir adet dijitalden analoğa (D/A) dönüştürücü ile çalışmaktadır. Düzenekte bulunan 12 bitlik seri port kontrollü A/D 0-5 volt aralığında ölçüm yapabilme özelliğine sahiptir. Örnekleme hızı 100 μ s olan A/D dönüştürücüler, veri toplama zaman aralığının saniye düzeyinde seçilmesi sebebiyle bu uygulama için yeterlidir. Isıtıcı, dört tane 11 Watt/ 1 Ω 'luk taş direncin bakır blok içine gömülmesiyle yapılmıştır. 4 direnç birbirlerine paralel bağlanarak, tasarlanan ısıtıcının gücü 44 Watt'a yükseltilmiştir. Isıtıcıya sürülen dc akım elektronik darlington anahtarlama devresi ile sürülmektedir. D/A'den gelen TTL

seviyesindeki sinyal darlington anahtarlama devresinin beyzine uygulanmaktadır. Bu şekilde ısıtıcıya sürülen elektriksel enerji on/off mantığı ile kontrol edilmiş olmaktadır. A/D'ler ve D/A'ler Qbasic'te yazılan bir program yardımıyla okuma yada D/A'e gerilim gönderme işlevini yerini getirirler. Öncelikle ısılıçiftlerin ürettiği emk gerilimi uygun bir işlemsel yükselteç yardımıyla A/D dönüştürücünün ölçebileceği gerilim aralığına yükseltgenir. Daha sonra A/D'nin ölçtüğü bu gerilim, kalibrasyon fonksiyonun program içerisinde tanımlanmasıyla uygun sıcaklık değerlerine dönüştürülür. Yine yazılan program yardımıyla oturma sıcaklığı, tanımlanan lineer basamak değerlerinde yükseltip küçültülebilmektedir. K tipi ısılıçift örneğin yerleştirildiği bölgeye termal kontak sağlayacak şekilde sabitleşmiştir. Bu şekilde örneğin bulunduğu noktadaki sıcaklık değerleri rahatlıkla ölçülebilmektedir. Örneğe paralel kontaklar alınarak elektrotlara sabit dc gerilim uygulanmıştır. Örnekten geçen akım değerleri akımdan gerilime dönüştürücü işlemsel yükselteç yardımıyla ikincil A/D'nin ölçebileceği gerilim (0-5 volt) değerlerine yükseltilmektedir. İşlemsel yükselteçli akımdan gerilime (I/V) dönüştürücü devrede JFET girişli ayarlı geri besleme direnci kullanılmıştır. Ayarlı geri besleme direnci 7 konumlu komütatör üzerine lehimlenmiş yedi farklı direnç gurubundan oluşmaktadır. Komütatörde seçilen geri besleme direnci örnekten oda sıcaklığında geçen akımın değerine göre uygun bir aralıkta seçilmiştir. Örneklerin çok küçük direnç değerleri sergilediği durumlarda köprü devreli işlemsel yükselteç devresi yardımıyla, akım ölçümleri yapılmıştır (Kavasoğlu et. al., 2006). Bu şekilde örnek üzerinden okunan dc akım değerleri işlemsel yükselteç devresindeki geri besleme direncinin değeri ile orantılı gerilim değerlerine yükseltilmektedir. Sonuçta A/D dönüştürücülerden biri örnekten geçen akım değerlerini diğeri ise sıcaklık değerlerini ölçme işlevini üstelenmektedir. Bu şekilde ölçülen sıcaklık ve akım değerleri veri dosyasına yazdırılmıştır. Tasarlanan düzenek oda sıcaklığı ile 440 K arasında çalışmaktadır.



Şekil 3.10. Fotoiletkenlik ölçüm düzeneği.

4. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu tez çalışmasında esas olarak osilatör frekansı farklı sisleştirci ve atomizer olarak adlandırılan iki sistemde elde edilen ince filmler karşılaştırılmıştır. Şekil 2.3'den de görüldüğü gibi, osilatör frekansına bağlı olarak atomizerden veya sisleştirciden ayrılan başlangıç çözeltisinin boyutlarında farklılık vardır. Bu farklılığın hazırlanan ZnO, CdO ve $Zn_xCd_{1-x}O$ ince filmler üzerine olan etkileri yapısal, optik ve elektriksel açıdan incelenmiştir.

Yapılan çalışma üç ana kesimden oluşmaktadır. Birinci kesimde, 2,4 MHz osilatör frekansına sahip sisleştircinin kullanıldığı ve Şekil 3.3'te ayrıntıları ile verilen KP sistemi kurularak ZnO filmler hazırlanmıştır. ZnO ince film eldesi için optimum çalışma şartları (püskürtme geometrisi, püskürtme başlığı ile alttaş arasındaki mesafe, sis halindeki çözeltiyi alttaş üzerine taşıyan gazın akış hızı, film oluşma süresi vb.,) sistematik bir çalışma sonunda belirlenmiştir. Şekil 3.3'te verilen KP sisteminde alttaş sıcaklığı ve başlangıç çözelti molaritesi değiştirilerek hazırlanan ZnO ince filmlerin, yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelendi.

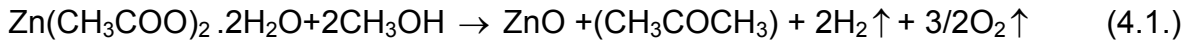
Benzer şekilde çalışmanın ikinci kesiminde, sisleştirci kullanılan sistemin tasarım ve optimizasyonu sırasında elde edilen bilgi ve deneyimler doğrultusunda 100 kHz osilatör frekansında çalışan atomizerin kullanıldığı püskürtme sistemi kurulup (Şekil 3.4.) optimum çalışma şartları belirlendi. Literatür taraması ve sisleştirci ile elde edilen filmlerin optimum özellikleri göz önüne alınarak başlangıç çözeltisinin molaritesi değiştirilerek, sabit alttaş sıcaklığında hazırlanan ZnO filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelendi.

Üçüncü kesimde ise atomizer kullanılan püskürtme sisteminde $Zn_xCd_{1-x}O$ filmleri hazırlanarak, bu filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelendi.

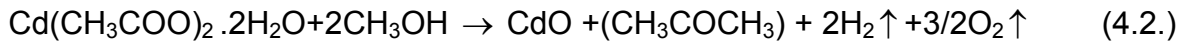
Filmlerin hazırlanmasında Zn kaynağı olarak çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 99.9% (Merck)) ve Cd kaynağı olarak da kadmiyum asetat dihidrat ($Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 99.9% (Merck)) tuzları kullanılmıştır. Sözü geçen tuzların metil alkol (CH_3OH) ile hazırlanan çözeltileri ya da iki çözeltinin değişik oranlarda karıştırılması ile elde edilen karışımların sıcak alttaş üzerine

püskürtülmesiyle saydam iletken oksit filmler büyütülmüştür. Çözeltiye eklenen birkaç damla asetik asit ($C_2H_4O_2$) sayesinde hem çözeltinin berraklığı arttırılmakta hem de çözelti içinde hidroksil oluşumu engellenmektedir. Hazırlanan çözelti 1-2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılıp homojen bir karışım elde edildikten sonra püskürtme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözelti tükenme hızı sisleştirci ile hazırlanan filmler için 1,25 ml/dak, atomizer ile hazırlanan filmler için ise 5 ml/dak dır.

Hazırlanan çözelti alttaşa püskürtüldüğünde alttaş sıcaklığının etkisi ile ZnO ince film oluşum mekanizması;



ile ifade edilir. Benzer reaksiyon CdO için de;



ile ifade edilir.

4.1. Sisleştirci İle Hazırlanan ZnO Filmler

Yapılan çalışmanın ilk kesiminde elde edilen ZnO filmler, 2,4 MHz osilatör frekansında çalışan sisleştircinin kullanıldığı KP sisteminde (Şekil 3.3.) hazırlandı. Toplam hacmi 75 ml olacak şekilde hazırlanan 0,02- 0,08 M'lık çinko asetat dihidrat çözeltileri (0,02 M'lık adımlarla) 250-500 °C (50 °C'lik adımlarla) sıcaklığındaki alttaşlar üzerine püskürtülerek herbirinde altı örnek bulunan dört grup örnek hazırlanmıştır. Alttaş olarak 0,8x0,8 cm²'lik mikroskop camları (Marienfeld) ($n(\lambda = 588nm) = 1,5231$) kullanılmıştır. Çözeltinin tükenme hızı 1,25 ml/dak olup film hazırlama süresi 60 dakikadır. 2,4 MHz osilatör frekansında çalışan sisleştircide sisleşen çözeltinin sıcak alttaşa ulaştığında denklem (4.1.)'deki reaksiyona uğraması sonucu ZnO filmler elde edildi.

Çalışma frekansı 2,4 MHz olan sisleştircide sisleşen çözeltilerden elde edilen filmlerin hazırlama parametrelerine bağlı olarak X-ışını kırınım desenleri, optik özellikleri ve elektriksel iletkenlikleri incelendi. 400 °C alttaş sıcaklığında farklı başlangıç çözeltisi molaritelerinde hazırlanan filmlerin bazı fiziksel büyüklükleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. 400 °C alttaş sıcaklığında hazırlanan ZnO ince filmlerin püskürtme çözeltisi molaritesine (M) bağlı olarak hesaplanan grain boyutu (D), kalınlığı (d), büyüme hızı (t), kırma indisi (n), aktivasyon enerjisi (E_a) ve bant aralığı (E_g).

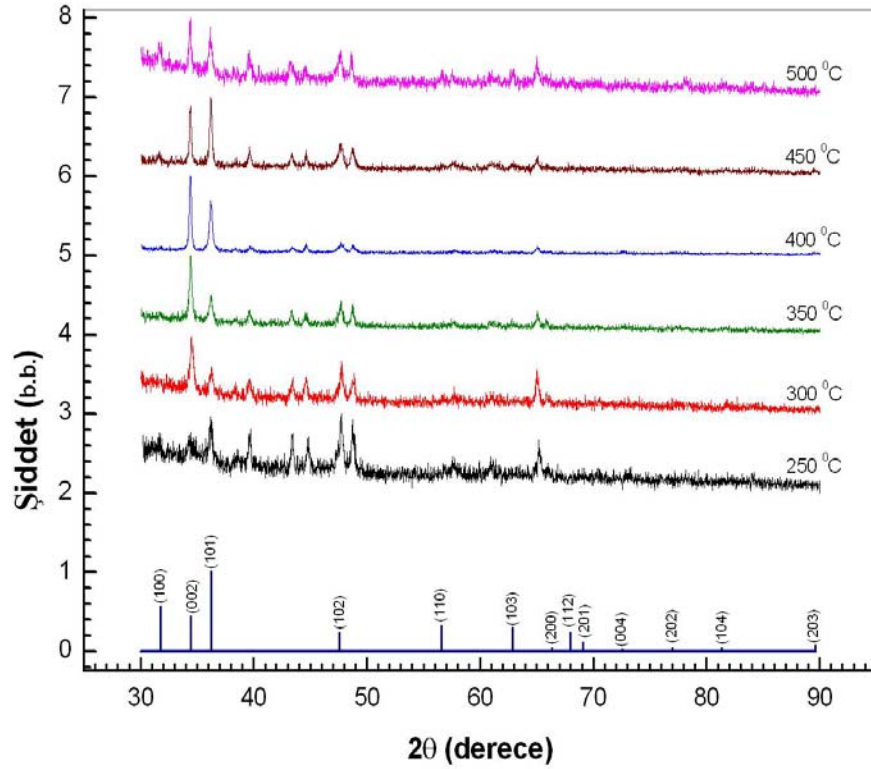
M	D (nm)	d (nm)	t (nm/dak.)	$n(\lambda = 800 \text{ nm})$	E_a (eV)	E_g (eV)
0,02	44	145	2,47	2,06	0,067	3,24
0,04	51	142	2,36	2,07	0,092	3,24
0,06	60	150	2,5	1,83	0,143	3,23
0,08	-	128	2,13	1,90	0,164	3,21

4.1.1. X-ışınları kırınımı

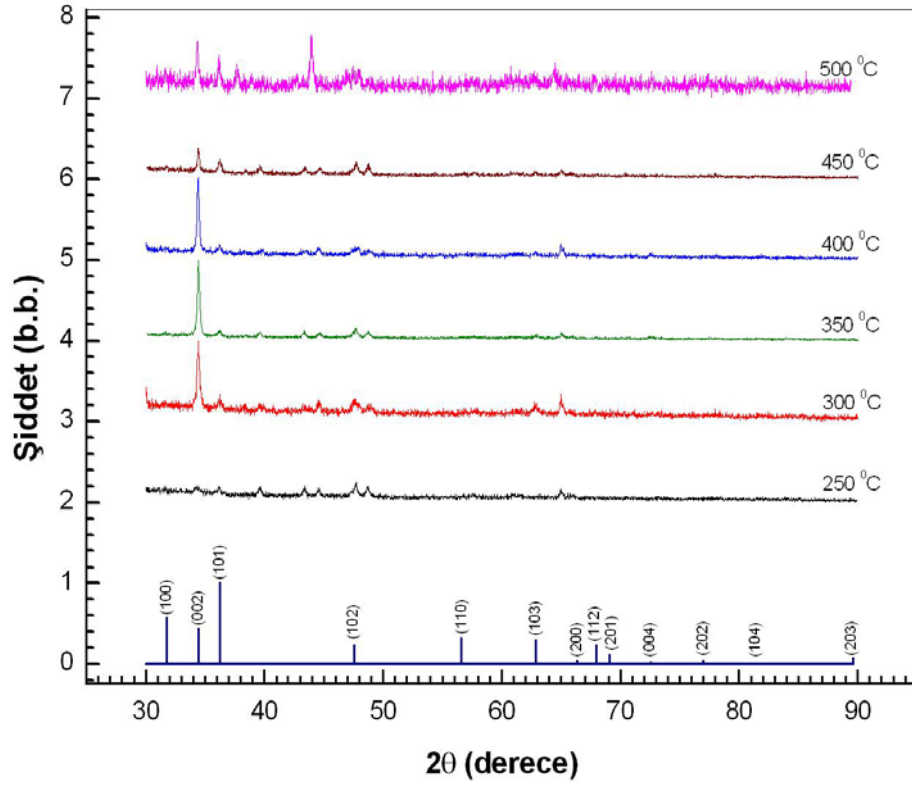
0,02, 0,04, 0,06 ve 0,08 M’lık çinko asetat dihidrat çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki alttaşlar üzerine püskürtülmesi ile hazırlanan filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te verilmiştir. Hegzagonal wurtzite kristal yapısındaki ZnO’ya ait karakteristik kristal düzlemleri bütün şekillerde belirtilerek, elde edilen filmlerde püskürtme çözeltisinin molaritesine ve alttaş sıcaklığına bağlı olarak ZnO kristal yapısının oluşup oluşmadığı takip edilebilmektedir.

Püskürtme çözeltisinin molaritesi ve alttaş sıcaklığının değiştirildiği filmlerin hazırlanmasındaki sebep, X-ışını kırınım deseninde background (zemin) sinyali düşük ve belirli bir tercihlili yönelime sahip filmler elde edebilmektir. Literatürde, kimyasal püskürtme yöntemi ile hazırlanan ZnO filmlerle ilgili olarak optimum alttaş sıcaklığının 400-500 °C ve tercihlili yönelimin (002) doğrultusunda olduğu belirtilmektedir (Bougerine at al., 2003). Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 incelendiğinde 250, 300, 450 ve 500 °C alttaş sıcaklıklarında elde edilen filmlerin

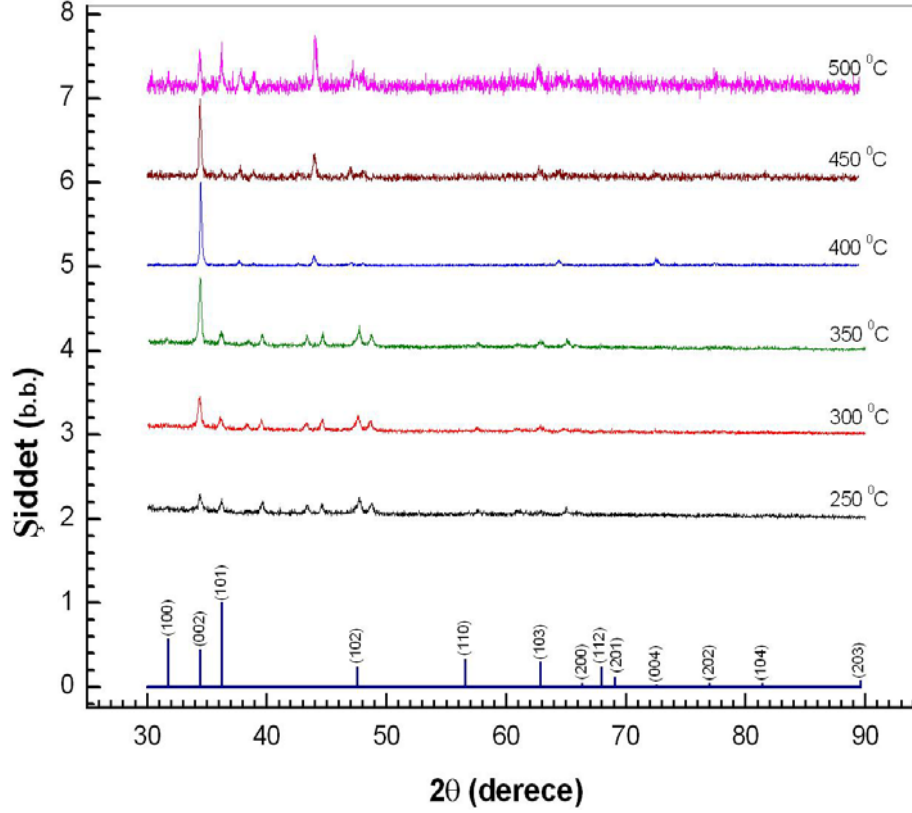
zemin sinyalinin yüksek ve belirli doğrultuda kuvvetli bir tercihiyle yönelime sahip olmadıkları görülmektedir. Hazırlanan örneklerin X-ışını kırınım desenleri bir bütün olarak ele alındığında, 2,4 MHz osilatör frekansında çalışan sisleştircinin kullanıldığı film hazırlama sisteminde 400 °C alttaş sıcaklıklarında hazırlanan ZnO filmlerin, (002) tercihi yöneliminin en kuvvetli, zemin sinyalinin en zayıf ve hangi kristal düzlemine ait olduğu belirlenemeyen pik sayısının en az olduğu filmler olduğu görülmektedir.



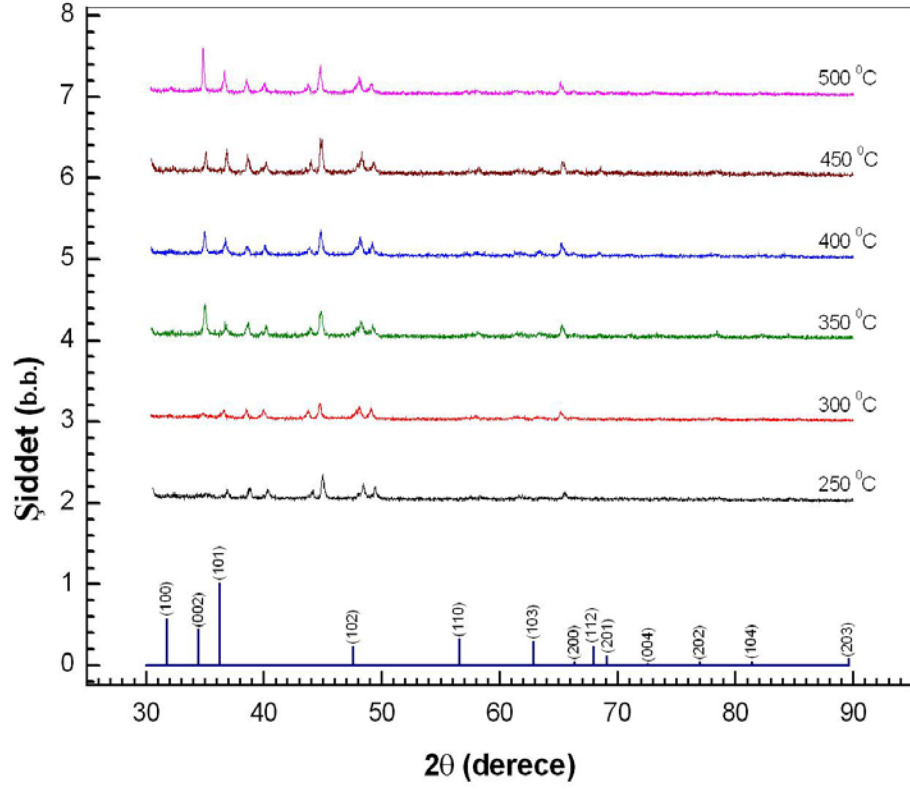
Şekil 4.1. 0,02 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin X-ışını kırınım desenleri.



Şekil 4.2. 0,04 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin X-ışını kırınım desenleri.



Şekil 4.3. 0,06 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin X-ışını kırınım desenleri.



Şekil 4.4. 0,08 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin X-ışını kırınım desenleri.

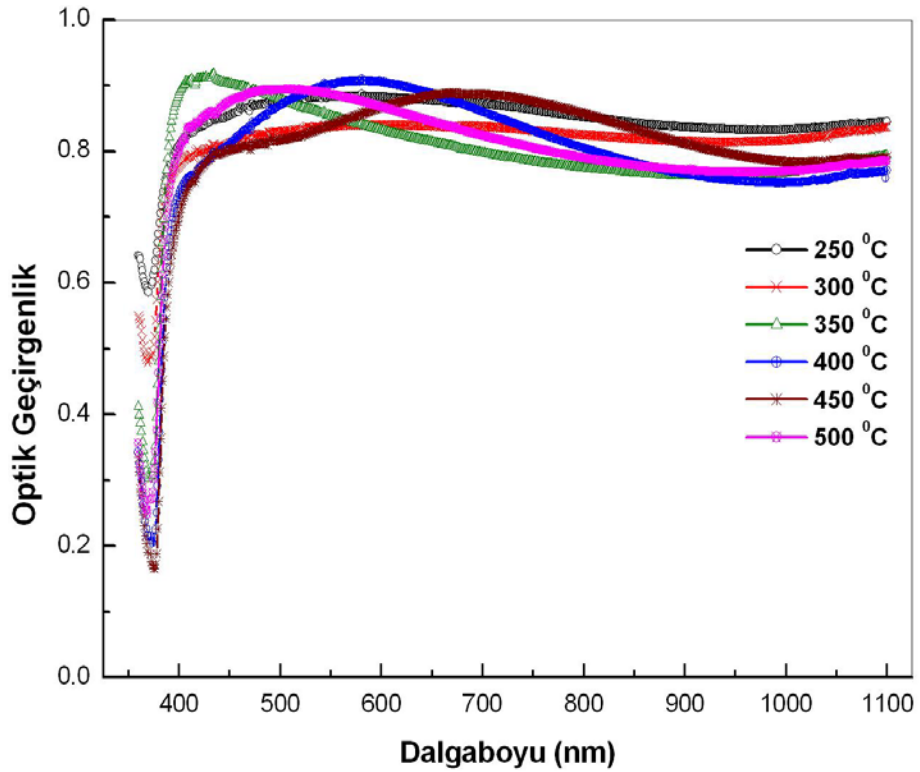
400 °C alttaş sıcaklığında değişik molaritelerde hazırlanan filmlerin X-ışını kırınım desenleri incelenecek olursa 0,08 M püskürtme çözeltisiyle hazırlanan filmin belirli doğrultuda tercihli yönelime sahip olmadığı görülmektedir. 0,02, 0,04 ve 0,06 M'lık püskürtme çözeltisiyle hazırlanan filmler ise kuvvetli şekilde (002) tercihli yönelimi göstermektedir. (002) tercihli yönelimi film yüzeyine dik doğrultudadır. Literatürde kimyasal püskürtme yöntemiyle hazırlanan ZnO filmlerde c-ekseni tercihli yönelimi ağırlıklı olarak yer almaktadır. 0,02 ve 0,04 M'lık başlangıç çözeltileriyle hazırlanan filmlerde görülen (101) piki ise 0,06 M'lık püskürtme çözeltisiyle hazırlanan filmin X-ışını kırınım deseninde görülmemektedir. 400 °C alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerde (002) ve (101) tercihli yöneliminden başka pikler de görülmekle beraber bunların şiddetleri (002) tercihli yönelimi ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür.

Püskürtme çözelti molaritesinin grain boyutuna etkisinin incelenebilmesi için 400 °C alttaş sıcaklığında hazırlanan örneklerin yüksek çözünürlüklü (0,4

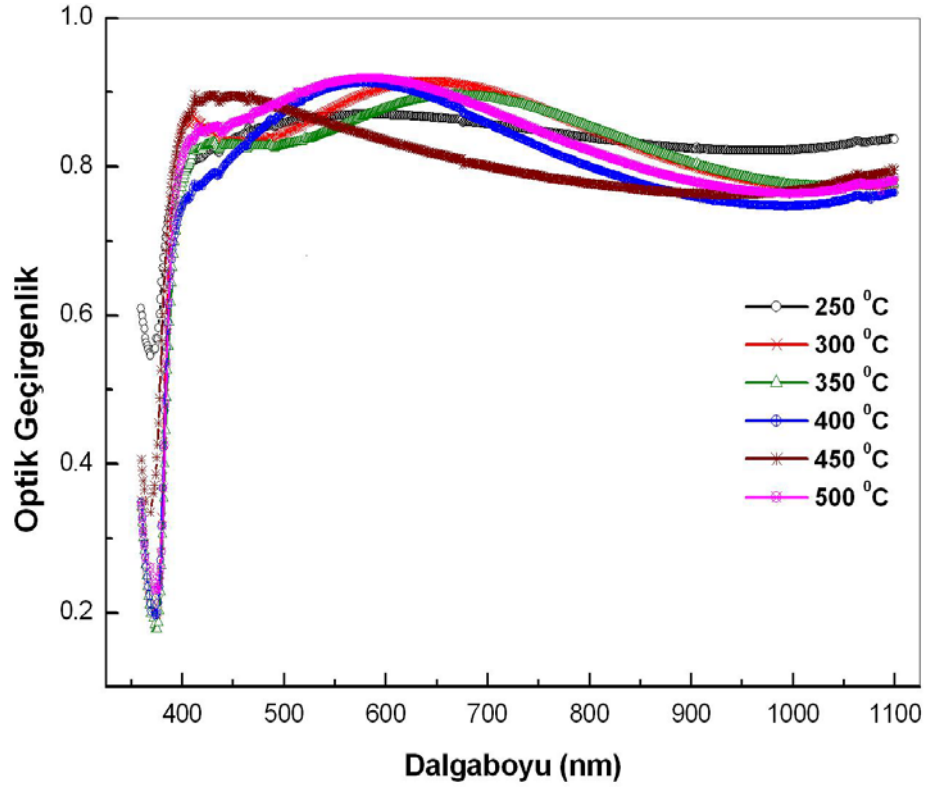
derece/dakika) X-ışını kırınım desenleri incelendi. (002) tercihli yönelimine sahip pikler ele alınarak Sherrer bağıntısı yardımıyla (denklem (2.3)) grain boyutları hesaplandı. 0,02, 0,04 ve 0,06 M'lık başlangıç çözeltileriyle hazırlanan filmler için grain boyutlarının sırasıyla 44, 51 ve 60 nm olduğu, dolayısıyla başlangıç çözelti molaritesinin artmasıyla grain boyutunun da arttığı görülmektedir (Çizege 4.1.).

4.1.2. Optik özellikler

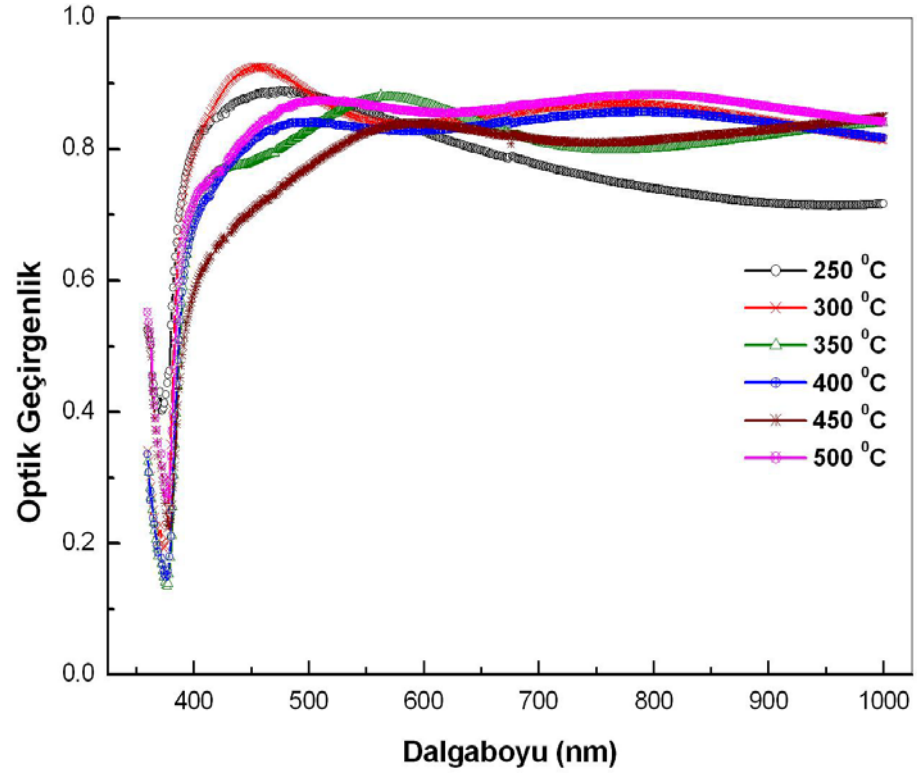
0,02, 0,04, 0,06 ve 0,08 M'lık çözeltilerin farklı sıcaklıklardaki alttaşlar üzerine püskürtülmesi ile hazırlanan filmlerin optik geçirgenliklerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri Şekil 4.5, Şekil 4.6 Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde alttaş sıcaklığı ve püskürtme çözeltisi molaritesinin filmlerin görünür bölgedeki optik geçirgenliklerini fazla etkilemediği görülmektedir. Hazırlanan örneklerin optik geçirgenlikleri ortalama olarak % 80-90 arasında değişmekte olup, 2,4 MHz osilatör frekansında çalışan sisleştirci ile hazırlanan ZnO filmler saydam iletken oksit malzeme olarak optik geçirgenlik bakımından çok iyi özellikler sergilemektedir.



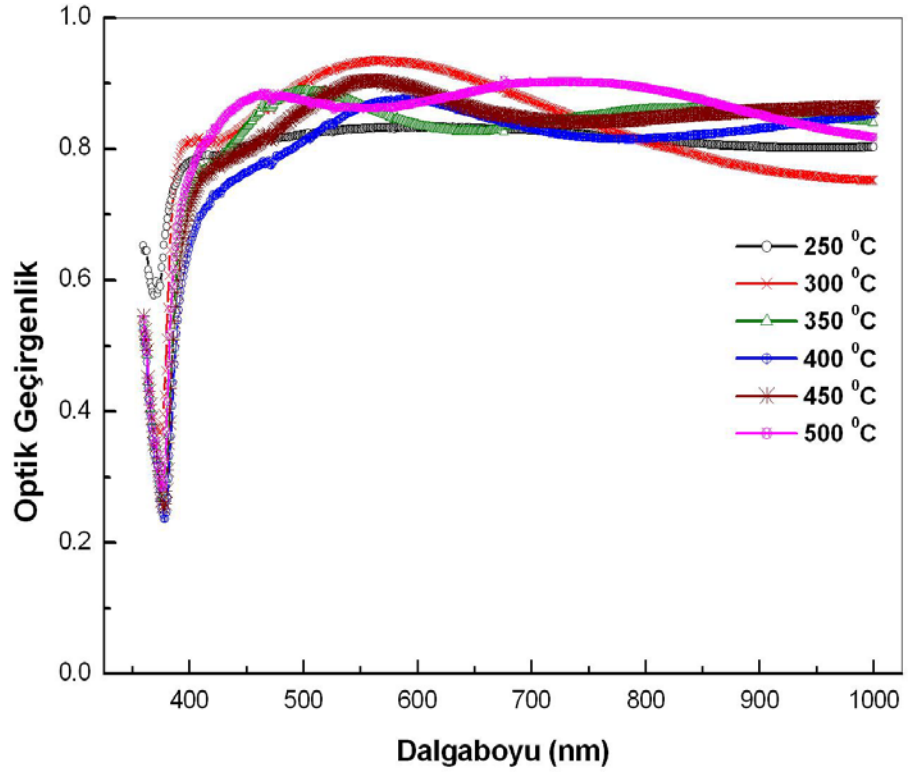
Şekil 4.5. 0,02 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin optik geçirgenlikleri.



Şekil 4.6. 0,04 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin optik geçirgenlikleri.

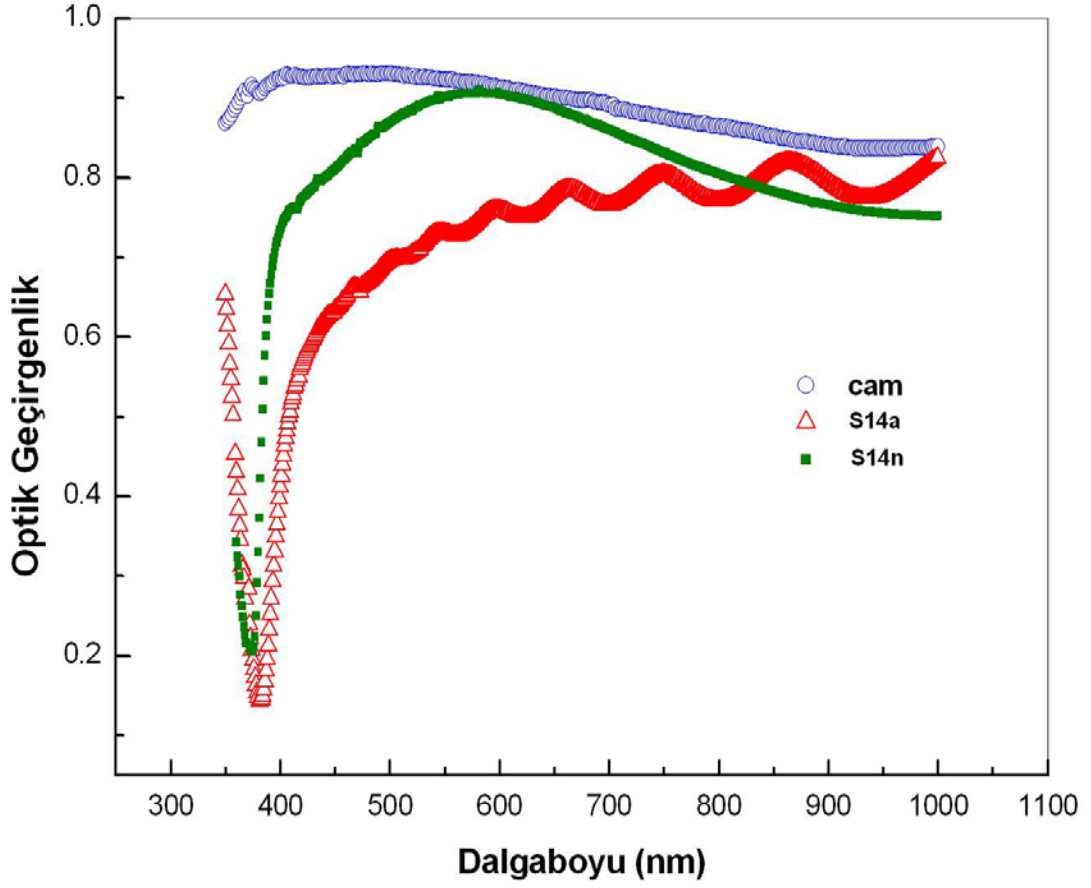


Şekil 4.7. 0,06 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin optik geçirgenlikleri.



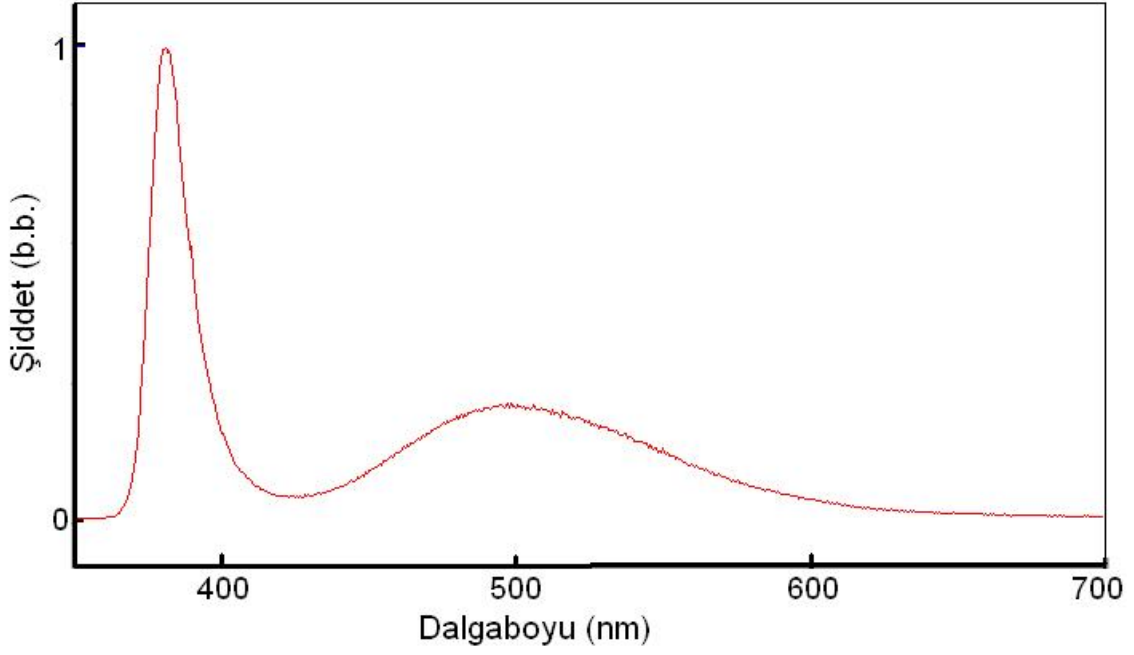
Şekil 4.8. 0,08 M püskürtme çözeltisiyle farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmlerin optik geçirgenlikleri.

Hazırlanan örneklerin optik geçirgenlik spektrumlarında 370-390 nm aralığında bir ekstramum bölgesi gözlenmektedir. Bu ektramum iki nedenden dolayı belirebilir. Birincisi, bu bölgede bir lüminesans tepesi olabilir, ikincisi ise detektör+lamba+grating (monokromatör kırınım ağı)'in bu belgedeki duyarlılıkları çok zayıf olduğundan bu bölgede toplanan veriler anlamsız olabilir. Bu ektramum bölgesindeki verilerin güvenilirliğinden emin olunabilmesi için öncelikle ikinci seçeneğe konsantre olunup, üzerinde örnek bulunmayan boş camın ve iki örneğin optik geçirgenlik spektrumları ölçüldü. Şekil 4.9'daki grafik incelendiğinde 370-390 nm arasında gözlenen ektramum bölgesinin örnekten kaynaklandığı sonucuna varıldı. Bundan başka, eğer bu ektramum bölgesi detektör+lamba+gratingin sözü edilen dalga boyu aralığında verimliliğinin düşmesinden kaynaklansaydı, bu bölgedeki verilerde gürültü gözlenirdi.



Şekil 4.9. Boş cam, S14a ve S14n örneklerinin optik geçirgenlik spektrumları.

370-390 nm arasındaki ekstramum bölgesinin kullanılan ölçüm sisteminden veya detektörden kaynaklanmadığı ayrıca ticari bir spektrofotometre (Varian Cary VI) ile de desteklenmiştir. Geniş optik bant aralığına sahip ZnO ince filmler için, bant aralığına karşı gelen yaklaşık 386 nm civarında soğurma piki fotolüminesans spektrumunda gözlenmiştir (Şekil 4.10.). Buna göre optik geçirgenlik spektrumlarında 370-390 nm arasında gözlenen davranış kesinlikle örnekten kaynaklanmaktadır.



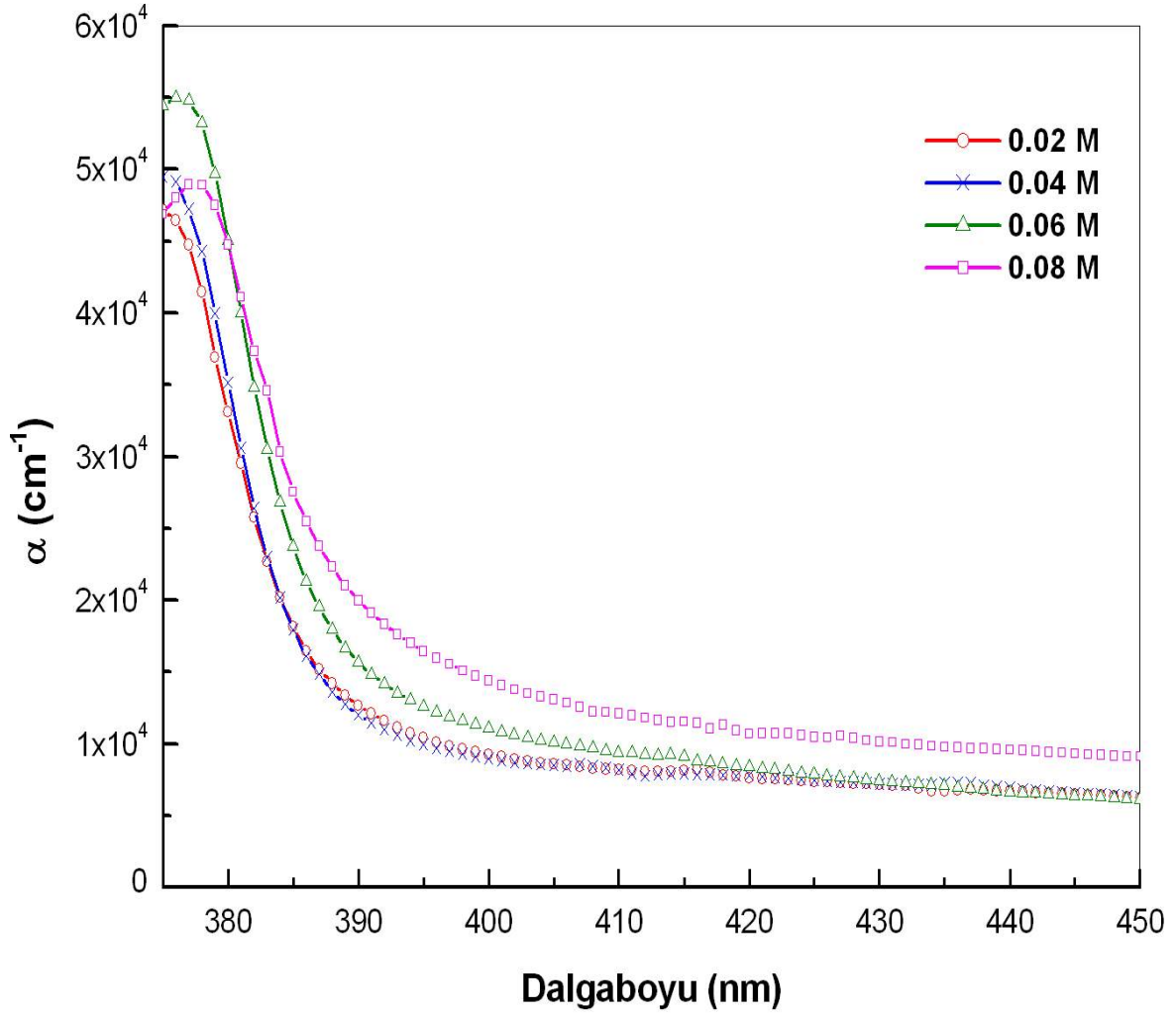
Şekil 4.10. S14a örneğinin fotoluminesans spektrumu.

2,4 MHz osilatör frekansında çalışan sisleştirci kullanılarak hazırlanan örneklerde en kuvvetli (002) tercihli yönelimini 400 °C alttaş sıcaklığında hazırlanan örnekler gösterdiğinden, 0,02, 0,04, 0,06 ve 0,08 M'lık püskürtme çözeltileriyle hazırlanan filmlerin kırma indisi ve kalınlık değerleri hesaplandı. Optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde görünür bölgedeki optik geçirgenliğin % 80-92 arasında olduğu ve herhangi bir girişim saçığının oluşmadığı gözlenmektedir. Optik geçirgenlik spektrumunda girişim saçaklarının görülmemesi filmlerin çok ince olmasından kaynaklanmaktadır. Bu filmlerin kırma indisleri ve kalınlıkları Swanepoel'in geliştirdiği envelope metodu gibi klasik metotlar kullanılarak hesaplanamaz. Bu parametreler Birgin ve arkadaşları (1999) tarafından geliştirilen (PUMA) metodu kullanılarak hesaplandı. 400 °C alttaş sıcaklığında 0,02, 0,04, 0,06 ve 0,08 M'lık başlangıç çözeltileriyle hazırlanan filmlerin, hesaplanan kırma indisi ve kalınlık değerleri (± 10 nm) Çizelge 4.1'de verilmektedir.

ZnO filmlerdeki büyüme, Riedal-Eley ve Langmuir-Hinshelwood mekanizmaları ile kontrol edilir. Literatür çalışmalarında, büyümenin Zn içeren tanecikler ile gerçekleşmesi sebebiyle, artan püskürtme çözelti molaritesi ile büyüme hızının arttığı vurgulanmaktadır. Büyüyen yüzeydeki Zn içeren bölge ile soğurulan oksijen molekülü arasında reaksiyon gerçekleşir. Bu mekanizma Riedal-Eley mekanizması

olarak bilinir. KP yönteminde, atmosfer ortamında hazırlandığından film oluşumu süresince filme O_2 katılımı kontrol edilemez. Bu sebeple büyüme hızına ek olarak stokiometri de Zn içeren bölgeler ile kontrol edilir. Yüksek molaritelerde, ortamdaki O_2 , Zn ile reaksiyona girmedi yetersiz kalmaya başlar ve büyüme hızı ya doyuma ulaşır ya da düşer. Bu mekanizma da Langmuir-Hinshelwood büyüme mekanizması olarak bilinir. Her iki mekanizma da ZnO filmlerin büyümesinde etkili olmakla beraber literatürde Riedal-Eley mekanizmasının daha baskın olduğu belirtilmektedir.

Büyüme mekanizmasında Zn'nun etkin olduğu göz önüne alınırsa molarite arttıkça film kalınlığının artması beklenmektedir. 400 °C alttaş sıcaklığında elde edilen filmlerde 0,02 M ve 0,04 M püskürtme çözeltileriyle hazırlanan filmlerin kalınlıkları aynı olup, 0,06 M'lık çözeltiyle hazırlanan filmin kalınlığı öncekilere göre fazladır. Riedal-Eley mekanizması gözönüne alındığında bu beklenen bir sonuçtur. Fakat 0,08 M başlangıç çözeltisiyle hazırlanan filmin kalınlığında düşme gözlenmiştir. Büyüme hızındaki bu düşüş, başlangıç çözeltisinin molaritesinin artması sebebiyle, çözeltinin daha viskoz hale gelerek sisleştircinin sisleştirme veriminin düşmesine sebep olmasından kaynaklanmaktadır. Düşen sisleşme verimi alttaşa ulaşan Zn sayısının, dolayısıyla büyüme hızının düşmesine sebep olmaktadır.



Şekil 4.11. 400 °C alttaş sıcaklığında hazırlanan filmlerin soğurma sabitlerinin dalgaboyu ile değişimi.

400 °C alttaş sıcaklığında hazırlanan örneklerin optik geçirgenlik spektrumundan faydalanılarak ve her bir örnek için optik soğurma sabitinin (α) dalgaboyuna bağlı değişimi denklem (4.3.) yardımıyla hesaplandı.

$$\alpha = \frac{\ln(T^{-1})}{d} \quad (4.3.)$$

Bu denklemde α belirli bir dalgaboyundaki optik soğurma sabiti, T belirli bir dalgaboyundaki optik geçirgenlik ve d örnek kalınlığıdır.

Şekil 4.11'den görüldüğü gibi, çözelti konsantrasyonu arttıkça soğurma sabiti genel olarak artmaktadır. Bunun, püskürtme çözelti molaritesindeki artışın daha yoğun yapıda film oluşumuna imkan vermesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

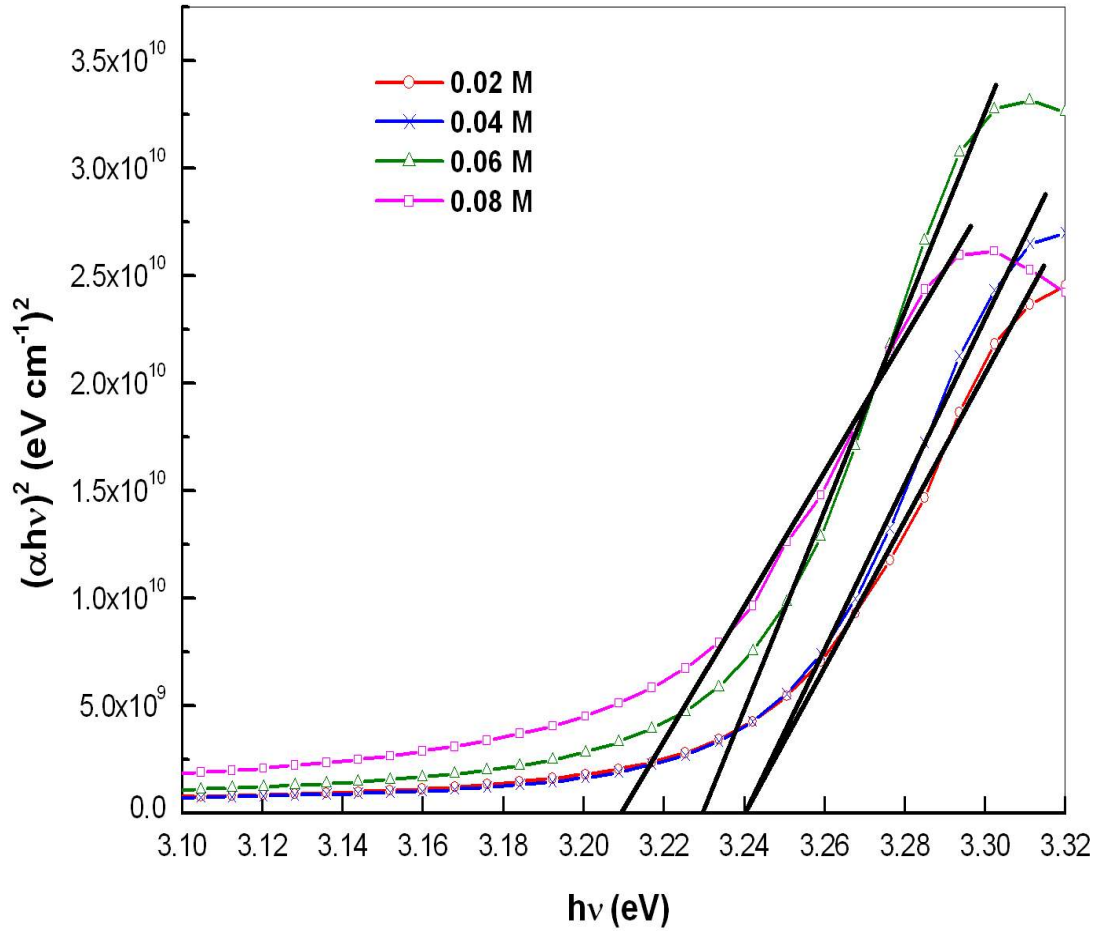
ZnO direkt bant geçişli bir yarıiletkenidir. Soğurma sabitinin optik bant aralığı ile ilişkisi;

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4.4.)$$

denklemleri ile verilmektedir (Ables, 1992, Zhang et. al., 2005). Burada A değeri en küçük metalik iletkenliğin (σ_0) bant uzantısı düzeylerinin genişliğine oranını verir

ve n kırma indisi, c , ışık hızı olmak üzere; $A \approx \frac{\pi^2 \sigma_0}{nc\Delta E}$ ile ifade edilir

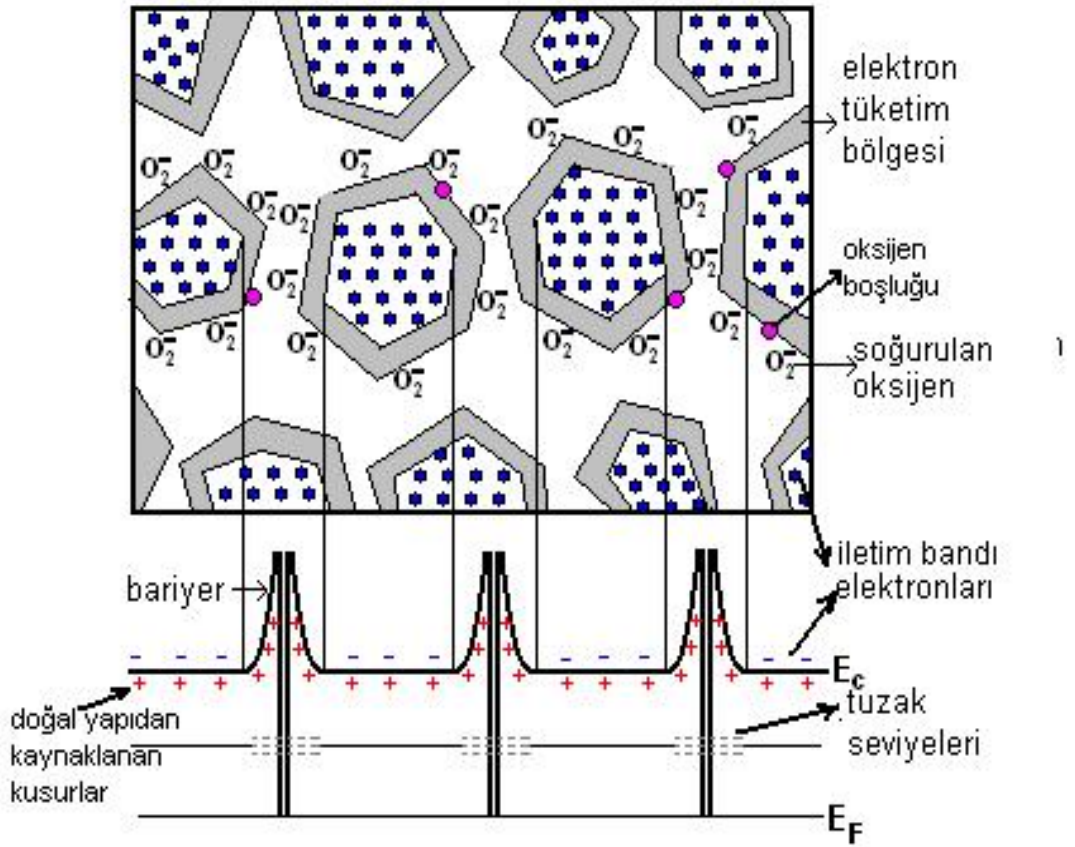
Şekil 4.12, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimini göstermektedir. Bu eğriler ve denklem (4.4.) yardımıyla hesaplanan yasak enerji aralıkları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Püskürtme çözelti molaritesine bağılı olarak bant aralığının 3,24-3,21 eV arasında değiştiğı görülmektedir. Bir malzemenin bant aralığı, özel bazı uygulamalarda kullanılacak malzeme seçimini belirleyen önemli bir kontrol parametresidir. Bu açıdan bakıldığında, elde edilecek filmlerin bant aralığını film hazırlama koşullarına göre belirleyebilmek büyük bir avantajdır. Stokiyometrik bulk ZnO'nun bant aralığının 3,2 eV (Lee et. al., 2000) olduğu göz önüne alınırsa elde edilen örneklerin bant aralığının, literatürde belirtilenden biraz fazla olduğu görülmektedir. Buradan da, 2,4 MHz osilatör frekansında çalışan sisleştirci kullanarak, 400 °C alttaş sıcaklığında, farklı molaritelerde püskürtme çözeltileriyle hazırlanan filmlerin taşıyıcı konsantrasyonlarının yüksek olması sebebiyle, düşük enerjili geçişlere olanak tanıyabilecek düzeylerin bloke olması sonucu Moss-Burstein kaymasının gerçekleştiğı anlaşılmaktadır (Burstein, 1954, Moss, 1954).



Şekil 4.12. 400 °C alttaş sıcaklığında hazırlanan filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimi.

4.1.3. Elektriksel özellikler

Stokiyometrik yapıdaki ZnO yalıtkan olarak bilinir. ZnO'nun iletken olmasının sebebi, film oluşumun sırasında örgü yapısına giren fazlalık çinko atomları ya da oksijen boşlukları sebebiyle stokiyometrinin bozulmasıdır (Zhang et. al., 2001). ZnO'nun elektriksel iletkenliğinin iyice anlaşılabilmesi için grain ve grain sınırlarının elektriksel yapısının anlaşılması gereklidir. ZnO'nun bant aralığı içindeki doğal kusurlardan biri olan donör seviyesi oksijen boşlukları ve araya sıkışmış çinko atomları iken, akseptor seviyesini araya sıkışmış oksijen atomları ve Zn boşlukları oluşturur. Grain sınırında soğurulan oksijen atomlarının grainlerde serbest yük taşıyıcısı olan elektronları tuzaklaması, iki grain arasında potansiyel bariyeri oluşmasına sebep olur.



Şekil 4.13. Oksit yarıiletken bir malzemede grain-grain sınırı etkileşmelerinin malzemenin bant yapısına etkisi (Martins et. al., 2004).

Şekil 4.13'te gösterildiği gibi, oksit yarıiletken bir malzemede grain-grain sınırı etkileşmeleri grainler arasında potansiyel bariyerinin oluşmasına sebep olur. Grain sınır tuzak modeline göre (Orton et. al., 1980) tuzak yoğunluğu çok fazlaysa yani taşıyıcı konsantrasyonu karşılaştırılabilir düzeydeyse grainlerdeki taşıyıcıların çok büyük bir çoğunluğu tuzaklarda tuzaklanacaktır. Bu da iletim ve değerlik bandının neredeyse düzleşip Fermi seviyesinin bant ortasına kaymasına neden olur. Bu durumda, taşıyıcıların tuzak seviyelerinden iletkenlik bandına uyarımı ısı yolla gerçekleşir ve taşıyıcı yoğunluğunun (n) sıcaklık bağımlılığı;

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) \quad (4.5.)$$

olarak ifade edilir. Burada k Boltzmann sabiti, E_c iletkenlik bandı enerji düzeyi ve E_t 'de tuzak enerji düzeyini ifade etmektedir. n_0 , katkılama düzeyi, tuzak seviyelerinin yoğunluğu, iletkenlik bandındaki durum yoğunluğu ve grain boyutuna bağlı bir büyüklüktür.

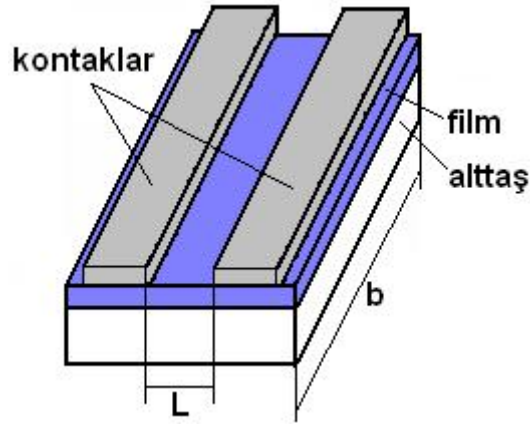
İletkenlik (σ) taşıyıcı konsantrasyonu (n) ile doğru orantılı olduğundan ($\sigma \propto n$);

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) \quad (4.6.)$$

olarak ifade edilebilir. Elektriksel ölçüm yapılan örnekler alınan kontaklar coplanar (Şekil 4.14.) geometride olmak üzere iletkenlik;

$$\sigma = \frac{L}{RA} = \frac{1}{R} \left(\frac{L}{A} \right) \quad (A = db) \quad (4.7.)$$

Burada R direnci, d ise filmin kalınlığını ifade etmektedir.



Şekil 4.14. Elektriksel ölçümlerde kullanılan kontak geometrisinin şematik gösterimi.

Örnek geometrisinin etkisi $\gamma = \frac{L}{A}$ ile ifade edilirse iletkenlik;

$$\sigma = \frac{1}{R} \gamma \quad (4.8.)$$

şeklinde yazılabilir ve denklem (4.7.) yeniden düzenlenirse;

$$\left(\frac{1}{R} \right) (\gamma) = \left(\frac{1}{R_0} \right) (\gamma) \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right)$$

elde edilir ve iletkenliğin dirence bağlı değişimi;

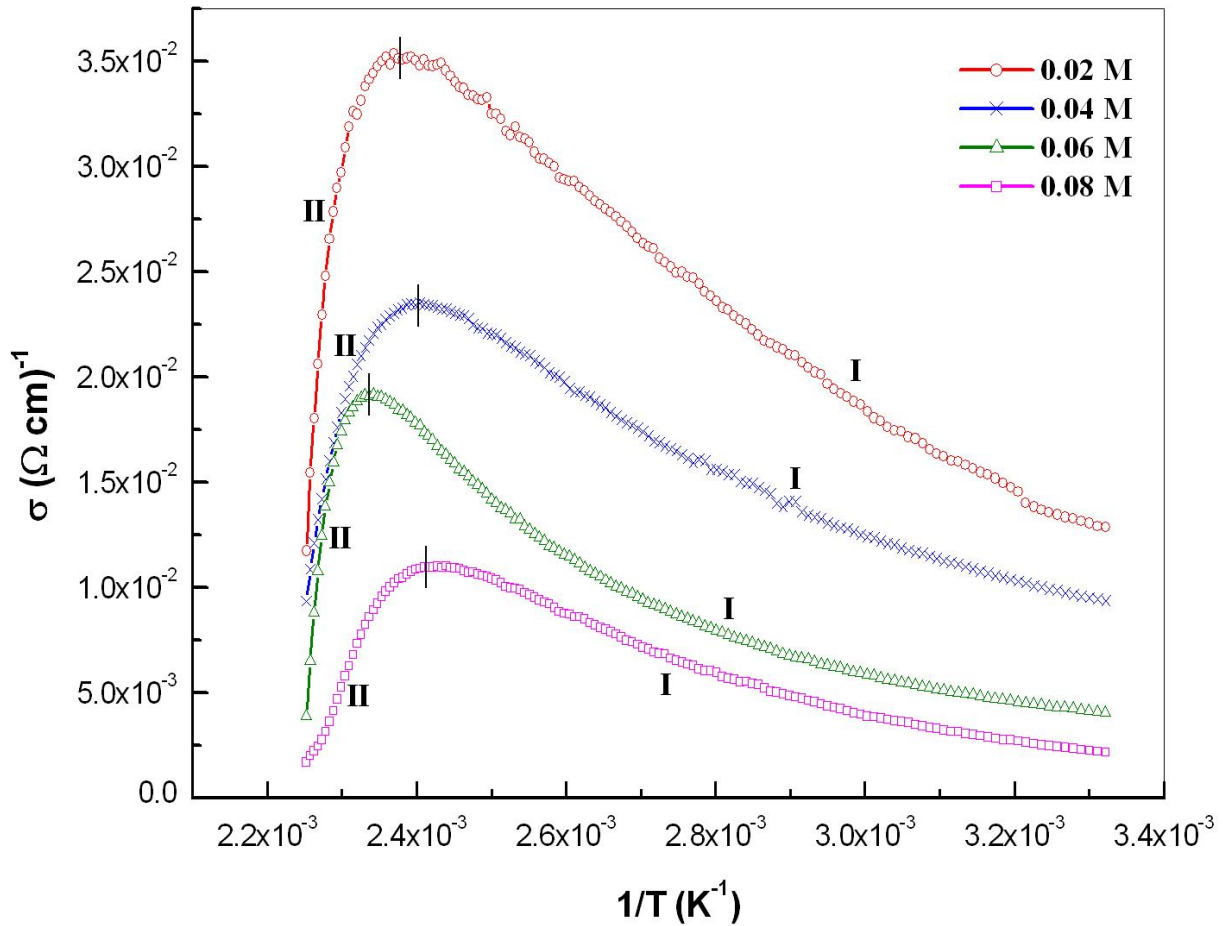
$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) \quad (4.9.)$$

olarak ifade edilir.

Şekil 4.15'te belirtilen molaritelerde ve 400 °C sabit alttaş sıcaklığında 2,4 MHz osilatör frekansında çalışan sisleştirci ile hazırlanan ZnO filmlerin oda koşullarındaki iletkenlikleri sıcak uç (hot-probe) yöntemi kullanılarak incelendiğinde, hepsinin n-tipi yarıiletken özelliği sergilediği görülmüştür. Bu örnekler vakum ortamda 1 saat tavlandıktan sonra karanlık iletkenlikleri ölçülerek tuzak aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanmıştır.

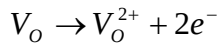
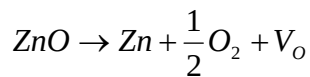
Şekil 4.15'te 2,4 MHz osilatör frekansında çalışan sisleştirci ile hazırlanan filmlerin karanlık iletkenlik eğrileri görülmektedir. Bu eğriler incelendiğinde iki farklı bölge gözlenmektedir. Birinci bölgede artan sıcaklıkla beraber filmlerin iletkenliği artmaktadır. Bu davranış beklenen yarıiletken davranışdır. Belli bir kritik sıcaklığa kadar, tuzaklarda tuzaklanan elektronların iletim bandına uyarılması ile iletkenlik artmaktadır. Burada tuzak aktivasyon enerjisi, tuzak seviyesi ile iletkenlik bandı arasındaki enerjiyi ifade etmektedir. Şekil 4.15'deki değişimler kullanılarak, 300-400 K sıcaklık aralığı için hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Şekil 4.15'teki karanlık iletkenlik eğrilerinin ikinci bölgesinde sıcaklık artarken iletkenlik değerlerinin düştüğü gözlenmektedir. İletkenlikte meydana gelen bu değişim metal-nonmetal (MNM) geçişi ile açıklanabilir. MNM geçişinin en fazla rastlandığı sistemler katkılanmış yarıiletken malzemelerdir. Yüksek sıcaklıklara gelindiğinde, film oluşumu sırasında tane sınırlarında kimyasal olarak soğurulmuş (chemisorption) ve taşıyıcılar için tuzak olarak davranan oksijenin tane sınırlarından salınmasıyla (desorption), hem iletkenlik bandındaki serbest taşıyıcı konsantrasyonu artar hem de serbest taşıyıcılar için tuzak görevi yapan elektronik seviyeler ortadan kalkmaya başlar. Bundan başka, yüksek sıcaklıklarda ZnO indirgenme reaksiyonuna uğrar.



Şekil 4.15. 400 °C alttaş sıcaklığında ve 2,4 MHz osilatör frekansında hazırlanan filmlerin karanlık iletkenliklerinin sıcaklığın tersi ile değişimi.

Yüksek sıcaklıklarda ZnO indirgenme reaksiyonuna uğrar.



Her bir indirgenme reaksiyonu sonucu yapıya 2 serbest elektron bırakılması ile yapı içindeki taşıyıcı konsantrasyonu artar. Sıcaklık yükseldikçe yukarıda sözü edilen mekanizmaların oluşması sonucu malzemenin Fermi enerjisi iletkenlik bandına doğru yaklaşmaya başlar. $E_F = E_C$ olduğunda MNM geçişi gerçekleşir ve buna Anderson geçişi denir (Alain et. al., 1982, Anderson, 1958, Anderson, 1975). Bu noktadan sonra iletkenlik artık metaliktir. Şekil 4.12'den de görüldüğü gibi 400-417 K civarında yarıiletken-metal geçişi gerçekleşmektedir. Film oluşumunun atmosfer ortamında gerçekleşmesi sebebiyle kimyasal olarak soğurulan oksijen miktarı, dolayısıyla yapı içindeki tuzak yoğunluğu kontrol edilememektedir. Bundan

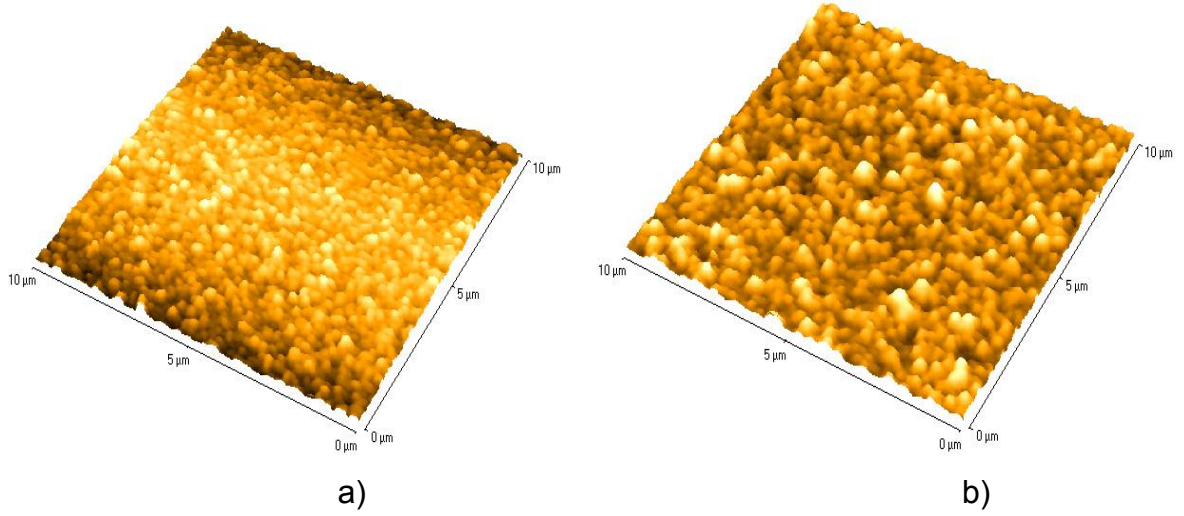
başka, film elde edilme ve karanlık iletkenlik ölçümü yapım zamanı arasındaki süre her bir film için farklıdır. Bu da atmosfere maruz kalma dolayısıyla atmosferden oksijen soğurma miktarının her film için farklı olmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı, farklı molaritelerde çinko asetat çözeltileriyle hazırlanan filmlerde yarıiletken-metal geçişi farklı sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir.

4.1.4. Atomik kuvvet mikroskopi (Atomic Force Microscopy, AFM)

Çok sivri bir başlığın örneğin yüzeyini tırmıklayarak düşey doğrultuda meydana gelen topografik değişikliği göstermesiyle örnek yüzeyinin üç boyutlu haritasını çıkarılabilir. Başlık, AFM'nin en önemli parçasıdır ve yüzeyi görüntülenecek örneklerle temas halindedir. Başlıklar genellikle silikon veya silikon nitrattan elde edilir. Başlık genelde iki mikron genişliğinde düzgün dörtyüzlü piramit şeklinde olup ucu 10 nm (100 atom civarında) çapında çok hafifçe yuvarlaktır. Başlığın dipten inebilmesi ve çatlakları hissedebilmesi için çok ince ve sivri olması fakat uygulanan kuvvete rağmen kırılmaması, dayanıklı olması gerekmektedir. Başlığın monte edildiği taşıyıcı, uzun, V ya da kare şeklinde genelde 100 mikron uzunluğunda ve saç teli kalınlığındadır. Örnek ya da başlık hareket ettirilerek AFM başlığının örnek üzerinde hareket etmesi sağlanır. Örnekle başlık kontak ettikten sonra yükseklik değişimi monitorize edilir. Düşeydeki yerdeğiştirme miktarı son derece küçüktür (atomik yapıları görüntüleyeceği zaman bir nanometreden bile küçüktür). Görüntü alınırken örnek ya da başlık düz bir çizgi üzerinde hareket ettirilir ve başlığın yüksekliği belirli aralıklarla kaydedilir. X eksenini boyunca yapılan bir tarama tamamlandıktan sonra örnek y yönüne doğru hafifçe kaydırılarak tekrar tarama yapılır. Bu işlem devam ettirilerek örneğin topografyası resmedilir.

Şekil 4.16'da sisleştirci ile elde edilen filmlerin AFM resimleri görülmektedir. Şekil 4.16.a'da hemen hemen değişmez grain boyutlarına sahip ve pürüzlülüğü az bir yüzey görülmekle beraber, artan püskürtme çözelti molaritesi yüzey pürüzlülüğünü arttırmaktadır (Şekil 4.16.b.). Film oluşumunun ilk aşamasında alttaş üzerinde çok küçük boyutlarda grainler oluşur. X-ışını kırınım desenlerinden hesaplanan grain boyutu ile AFM görüntüsünden hesaplananın birbirlerinden farklı olmasının sebebi, X-ışınlarından hesaplanan grain boyutunun tüm film büyüme aşamalarında oluşan grainlerin ortalama boyutunu vermesidir. Oysa AFM

görüntülerinde, küçük boyutlu grainlerin birleşmesi ile oluşan daha büyük boyutlu grainler gözlenmektedir.



Şekil 4.16. Sisleştirici ile elde edilen filmlerin AFM görüntüleri a) 0,02 M, b) 0,08 M püskürtme çözeltisi ile hazırlanan.

4.2. Atomizer ile Hazırlanan ZnO Filmler

Yapılan çalışmanın ikinci kesiminde elde edilen ZnO filmler, 100 kHz osilatör frekansında çalışan atomizerin kullanıldığı kimyasal püskürtme sisteminde (Şekil 3.4.) hazırlandı. Toplam hacmi 100 ml olacak şekilde hazırlanan 0,02-0,1 M'lık çinko asetat dihidrat çözeltileri (0,02 M'lık adımlarla), 400 °C sıcaklığındaki alttaşlar üzerine püskürtülerek saydam iletken oksit ZnO filmler biriktirilmiştir. Alttaş olarak 2,5x2,5 cm²'lik mikroskop camları (Marienfeld) kullanılmıştır. Çözeltinin tükenme hızı 5 ml/dak olup film hazırlama süresi 20 dakikadır. 100 kHz osilator frekansında çalışan atomizerde atomize olan çözeltinin sıcak alttaşa ulaştığında denklem (4.1.)'deki reaksiyona uğraması sonucu ZnO filmler elde edildi.

Çalışmanın bu kesiminde elde edilen filmlerin başlangıç çözeltisinin molaritesine bağlı olarak X-ışını kırınım desenleri, optik ve elektriksel özellikleri incelendi. Hazırlanan filmlerin bazı fiziksel büyüklükleri Çizelge 4.2'de verilmektedir.

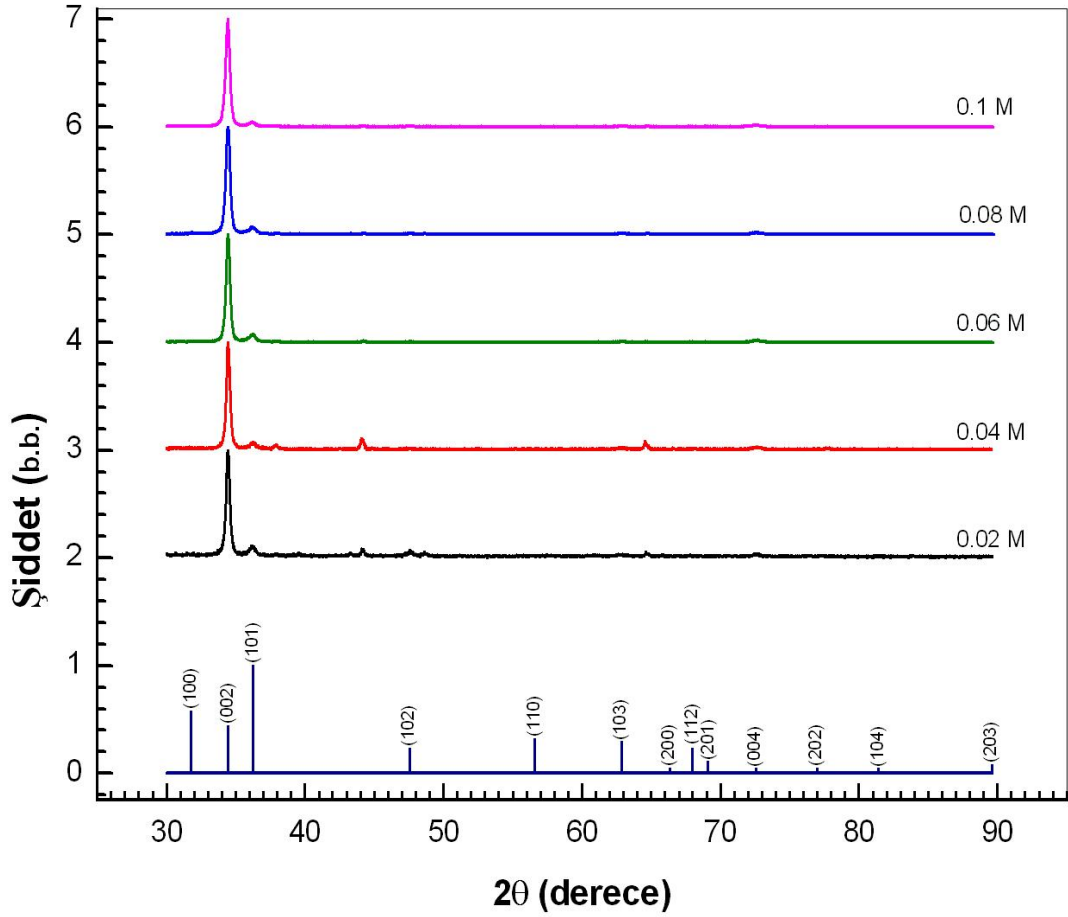
Çizelge 4.2. Atomizer ile hazırlanan ZnO ince filmlerin püskürtme çözeltisi molaritesine (M) bağlı olarak hesaplanan grain boyutu (D), kalınlığı (d), büyüme hızı (t), kırma indisi (n), aktivasyon enerjisi (E_a) ve bant aralığı (E_g).

M	D (nm)	d (nm)	t (nm/dak.)	$n(\lambda = 800 \text{ nm})$	E_a (eV)	E_g (eV)
0,02	20	976	48,8	1,72	0,067	3,17
0,04	21	1986	99,3	1,71	0,024	3,12
0,06	21	2616	130,8	1,73	0,012	3,10
0,08	24	2963	148,15	1,67	-	3,10
0,10	20	3233	161,65	1,70	0,013	3,11

4.2.1. X-ışınları kırınımı

0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,1 M'lık püskürtme çözeltilerinin 400 °C sıcaklıktaki alttaşa püskürtülmesi ile hazırlanan filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.17'de verilmiştir. Fujimira ve arkadaşlarının (1993) yaptıkları çalışmada, ZnO filmlerde (002) doğrultusundaki grainlerin yüzey enerjisinin en düşük olduğu ve film büyümesinin de (002) yönelimi ile kontrol edileceği belirtilmektedir. Şekil 4.17'den bu kesimde elde edilen filmlerin de (002) doğrultusunda kuvvetli tercihi yönelime sahip olduğu görülmektedir.

Bu örneklerin üzerinde yapılan yüksek çözünürlüklü (0,4 derece/dakika) X-ışını kırınımı ölçümleri yardımıyla Scherrer formülünden hesaplanan grain büyüklükleri Çizelge 4.2'de verilmektedir. Grain büyüklüğü 20-24 nm arasında değişmektedir. Hegzagonal wurtzite kristal yapısındaki ZnO'ya ait karakteristik kristal düzlemleri Şekil 4.17'de belirtilerek belirli bir molaritede ZnO kristal yapısının oluşup oluşmadığı takip edilebilmektedir.



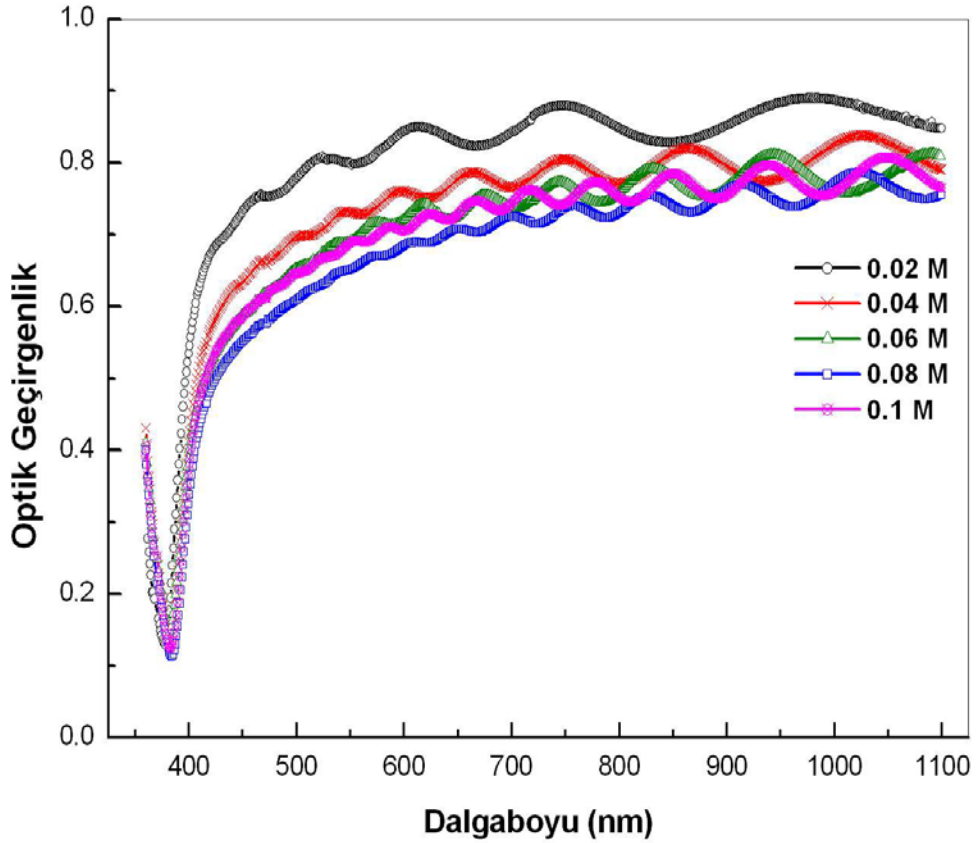
Şekil 4.17. 400 °C alttaş sıcaklığında ve 100 kHz osilatör frekansında elde edilen ZnO filmlerin X-ışını kırınım desenleri.

4.2.2. Optik özellikler

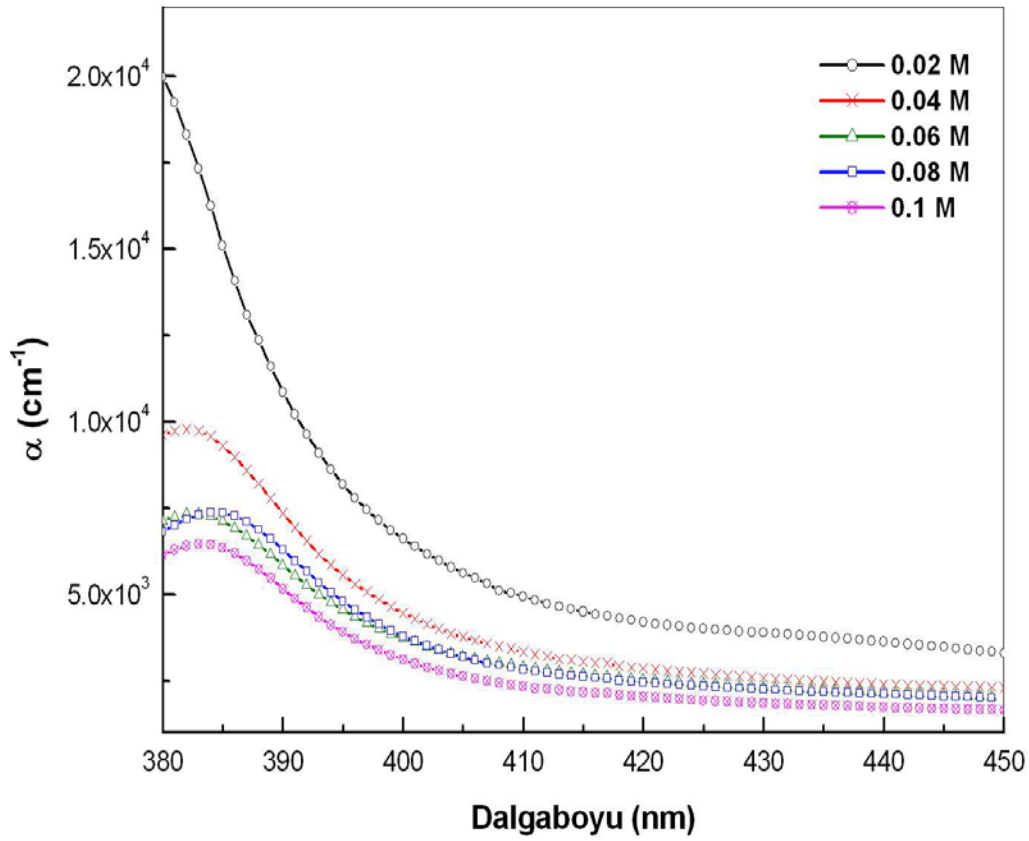
Şekil 4.18’de 100 kHz osilatör frekansında çalışan atomizerin kullanıldığı film hazırlama sisteminde elde edilen örneklerin optik geçirgenliklerinin dalgaboyuna bağlı değişimleri görülmektedir. 100 kHz osilatör frekansında elde edilen örneklerin optik geçirgenlik spektrumlarında 2,4 MHz osilatör frekansında elde edilen örneklerin optik geçirgenlik spektrumlarından farklı olarak, girişim saçaklarının bulunduğu görülmektedir. Bu sebeple 100 kHz osilatör frekansında hazırlanan örneklerin kalınlık ve kırma indisi parametreleri Swanepoel’in envelope metodu kullanılarak hesaplandı. Hazırlama şartlarına göre hesaplanan kırma indisi ve kalınlık değerleri Çizelge 4.2’de verilmektedir. Optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde görünür bölgedeki optik geçirgenliğin genel olarak artan çözelti molaritesi ile azaldığı görülmektedir. Optik geçirgenlik spektrumundan hesaplanan kalınlık değerlerine bakıldığında, artan çözelti molaritesinin alttaşa daha fazla Zn

atomu ulaşmasına imkan vermesi sebebiyle, artan molarite ile kalınlığın da arttığı görülmektedir.

Şekil 4.19'da, optik geçirgenlik spektrumu (Şekil 4.18.) ve denklem (4.3.) kullanılarak hesaplanan optik soğurma katsayısının dalgaboyu ile değişimi verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi artan başlangıç çözeltisi molaritesi ile optik soğurma katsayılarının azaldığı görülmektedir. Bunun sebebinin de yine artan başlangıç çözelti molaritesinin elde edilen filmlerin yoğunluğunu etkilediği, yani düşük başlangıç molaritesinde hazırlanan filmlerin daha yoğun bir yapıda oldukları sonucuna varılmaktadır.

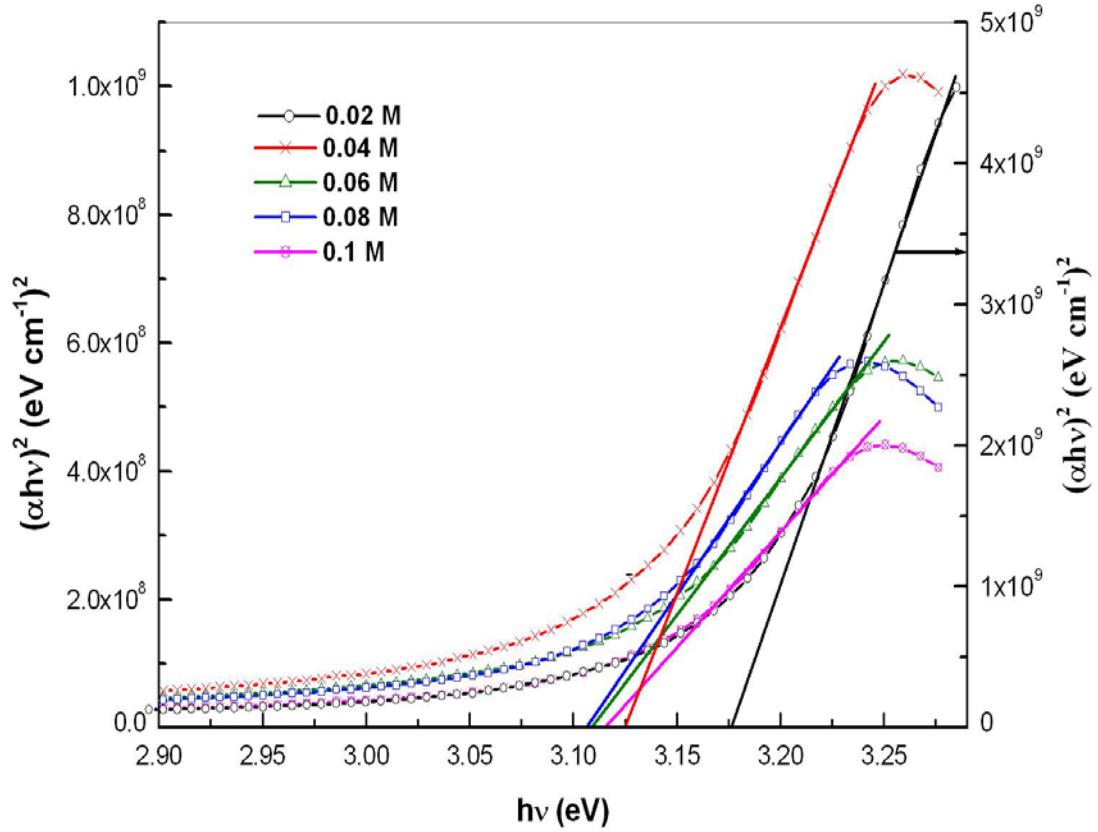


Şekil 4.18. 400 °C alttaş sıcaklığında ve 100 kHz osilatör frekansında elde edilen ZnO filmlerin optik geçirgenliklerinin dalgaboyuna göre değişimleri.



Şekil 4.19. 400 °C alttaş sıcaklığında ve 100 kHz osilatör frekansında elde edilen ZnO filmlerin optik soğurma katsayısının dalgaboyuna göre değişimleri.

Şekil 4.20, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimini göstermektedir. Bu eğriler ve denklem (4.5.) yardımıyla hesaplanan yasak enerji aralıkları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Püskürtme çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olarak bant aralığının 3,17-3,11 eV arasında değiştiği görülmektedir. 100 kHz osilatör frekansında elde edilen filmlerin optik bant aralıkları bulk kristal ZnO'nunkinden daha düşüktür. Bant aralığının bulk ZnO'nun bant aralığından küçük olduğu filmlere literatürde sıkça rastlanmaktadır. Ayrıca çözelti konsantrasyonu arttıkça bant aralığının düşmesinin de kimyasal püskürtme yöntemiyle hazırlanan örneklerde görüldüğü son yıllarda yapılan çalışmalarda rapor edilmektedir (Lokhande et. al, 2002).

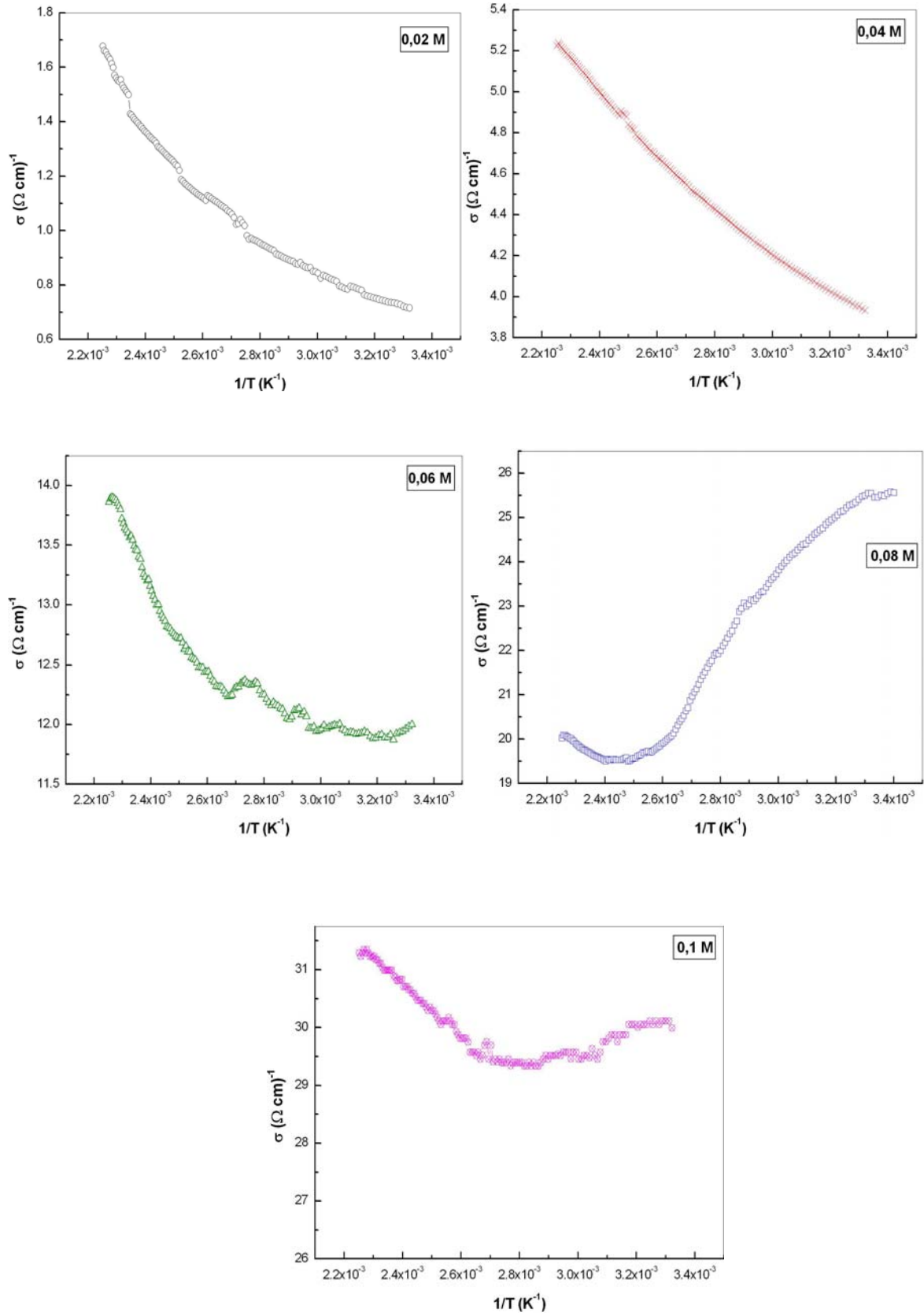


Şekil 4.20. 400 °C alttaş sıcaklığında ve 100 kHz osilatör frekansında hazırlanan filmlerin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimi.

4.2.3. Elektriksel özellikler

4.2.3.1. Karanlık iletkenlik

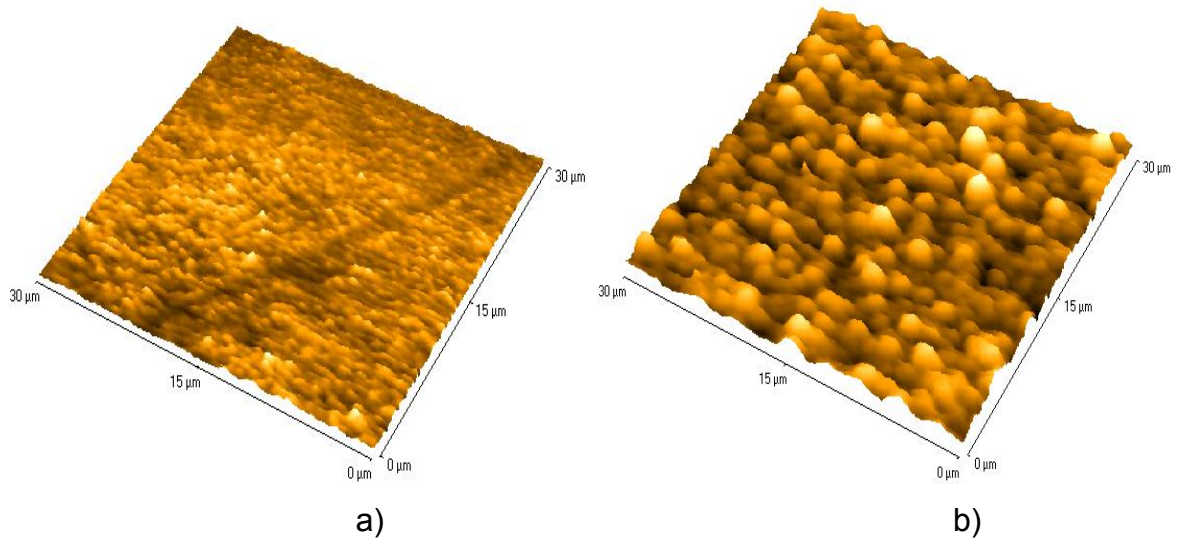
Atomizer kullanılarak hazırlanan örneklerin iletkenliklerinin sıcaklığın tersi ile değişimi Şekil 4.21’de görülmektedir. Artan başlangıç çözelti molaritesi ile beraber iletkenliğin artması, elde edilen filmlerdeki Zn miktarının dolayısıyla serbest taşıyıcı konsantrasyonunun artması ile açıklanabilir. 0,02, 0,04, 0,06 ve 0,1 M püskürtme çözeltileriyle hazırlanan örneklerin $\sigma - 1/T$ değişimi yarıiletken özellik sergilediğinden bu örnekler için aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve Çizelge 4.2’de verilmiştir. 0,08 M püskürtme çözeltisiyle hazırlanan örneğin karanlık iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi diğerlerinden farklı bir davranış sergilemekte olup, bunun sebebinin anlaşılmasına yönelik çalışmalar devam etmektedir.



Şekil 4.21. Atomizer kullanılarak hazırlanan filmlerin karanlık iletkenlikleri.

4.2.4. Atomik kuvvet mikroskopi

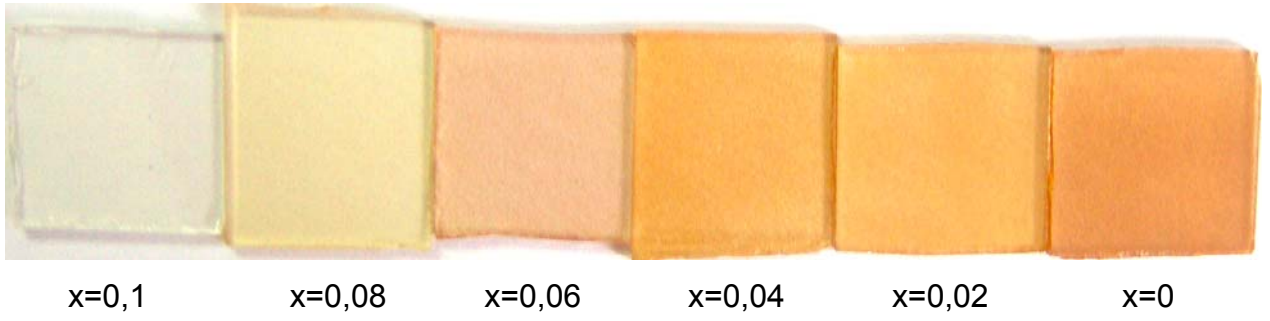
Şekil 4.22’de, 400 °C alttaş sıcaklığında 100 kHz osilatör frekansında, 0,02 M ve 0,1 M püskürtme çözeltileriyle hazırlanan ZnO filmlerin AFM görüntüleri verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, düşük molaritedeki püskürtme çözeltisi ile hazırlanan filmin yüzeyi yüksek molaritede hazırlanan filme göre daha düzgündür. Molaritedeki artma film yüzeyinin pürüzlülüğünü belirgin şekilde etkilemektedir.



Şekil 4.22. 400 °C alttaş sıcaklığında 100 kHz osilatör frekansında a) 0,02 M b) 0,1 M püskürtme çözeltileriyle hazırlanan ZnO filmlerin AFM görüntüleri.

4.3. $Zn_xCd_{1-x}O$ Filmler

$Zn_xCd_{1-x}O$ filmler 100 kHz osilatör frekansına sahip püskürtme sisteminde hazırlandı. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,1$) filmlerinin hazırlanmasında, çinko asetat ve kadmiyum asetat tuzlarının metil alkolde çözülmesiyle hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. Bu çözeltilerin belirli oranlarda karıştırılması ile elde edilen 0,1 M’lık çözeltinin 400 °C’deki alttaş üzerine püskürtülmesi ile $Zn_xCd_{1-x}O$ filmler biriktirilmiştir.



Şekil 4.23. x 'e bağlı olarak $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerde meydana gelen renk değişikliği.

Şekil 4.23'te de görüldüğü gibi sadece çinko asetat dihidrat çözeltisi kullanılarak hazırlanan filmler renksiz iken, sadece kadmiyum asetat dihidrat çözeltisiyle hazırlanan filmler kahverengimsi sarıdır. Çözelti içinde artan kadmiyum asetat dihidrat miktarı, elde edilen filmlerin renklerinin koyulaşmasına sebep olmaktadır. Hazırlanan bütün filmlerde yüzeye yapışma son derece iyidir ve film yüzeylerinde çatlak yoktur.

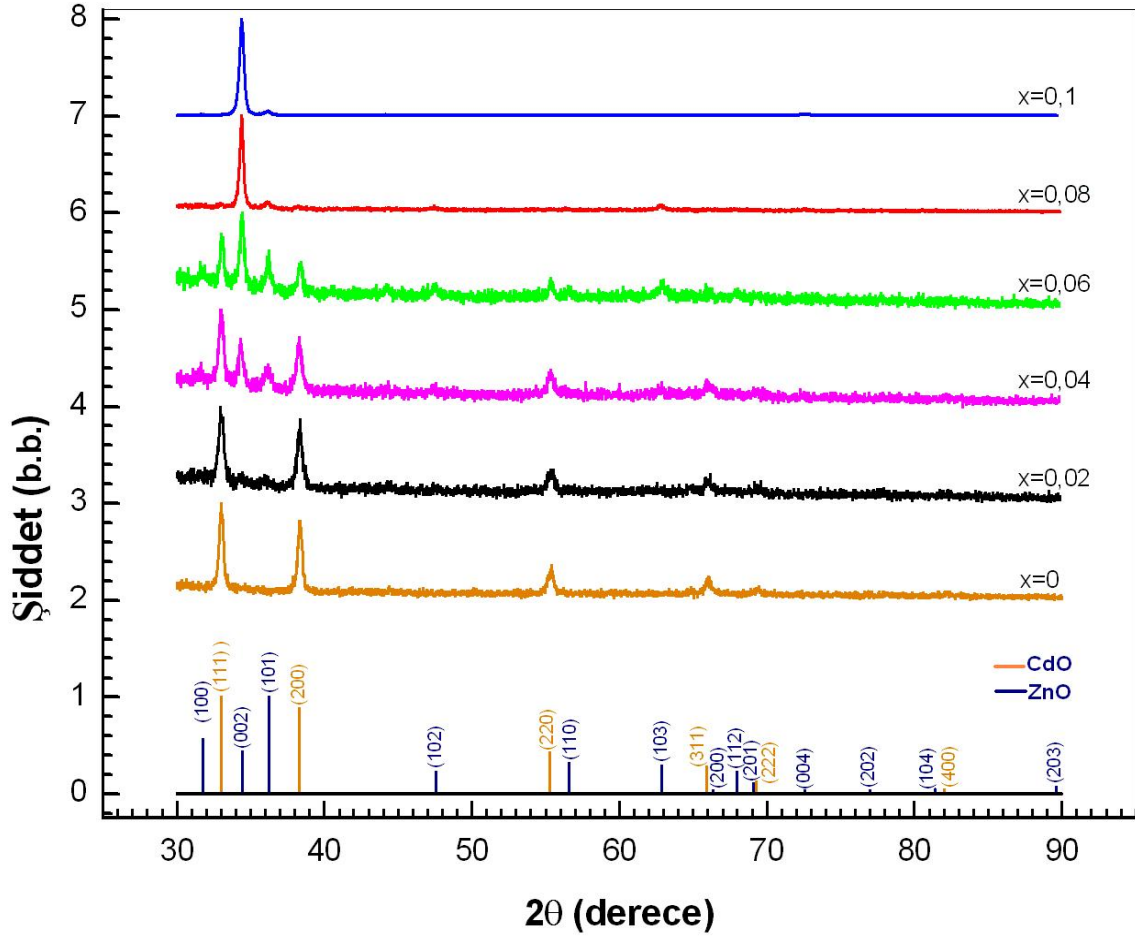
100 kHz osilatör frekansında çalışan püskürtme sisteminde hazırlanan $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerin başlangıç çözeltisindeki çinko asetat dihidrat ve kadmiyum asetat dihidrat oranlarına bağlı olarak yapısal, optik ve elektriksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

4.3.1. X-ışınları kırınımı

Şekil 4.24'te değişik kompozisyonlarda büyütülmüş $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerin X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Şekil üzerinde hegzagonal wurtzite kristal yapısına sahip ZnO ve kübik yapıdaki CdO'ya ait karakteristik kristal düzlemleri belirtilmiş olup, herhangi bir püskürtme çözeltisi kompozisyonunda hangi kristal düzlemlerinin oluştuğu takip edilebilmektedir.

$x=0,1$ için hegzagonal wurtzite kristal yapısındaki ZnO'ya ait (002) piki görülmektedir. (101) piki de görülmekle beraber bunun şiddeti (002) pikine göre çok zayıftır. $x=0,08$ durumunda, püskürtme çözeltisinin içinde molaritece % 20 oranında kadmiyum asetat dihidrat bulunmasına rağmen, bütün kırınım piklerinin yine hegzagonal wurtzite kristal yapısındaki ZnO ait olması, yapı içindeki Cd

atomlarının Zn atomları ile yer değiştirerek kristal yapıda herhangi bir değişiklik meydana getirmediğini göstermektedir. $x=0,04$ ve $x=0,06$ durumlarında ise film içinde ZnO ve CdO fazlarının ayrı ayrı oluştuğu görülmektedir. $x=0,06$ 'da ZnO'ya ait (002) pikinin şiddetinin düştüğü, (101), (102) ve (103) kristal düzlemine ait piklerin şiddetlerinin arttığı ve CdO'ya ait (111), (200) ve (220) piklerinin oluştuğu gözlenmektedir. $x=0,04$ 'de ZnO'nun başta (002) ve (101) piklerinin şiddetlerinin azaldığı ve CdO'nun (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine ait piklerinin belirginleştiği görülmektedir. $x=0,02$ 'de ise ZnO'nun (002) ve (101) kristal düzlemlerine ait piklerin çok hafif bir şekilde belirdiği görülmekle beraber, CdO'e ait kuvvetli (111) ve (200) pikleri görülmektedir. $x=0$ 'da ise bütün pikler kübik yapıdaki CdO kristal düzlemlerine aittir.

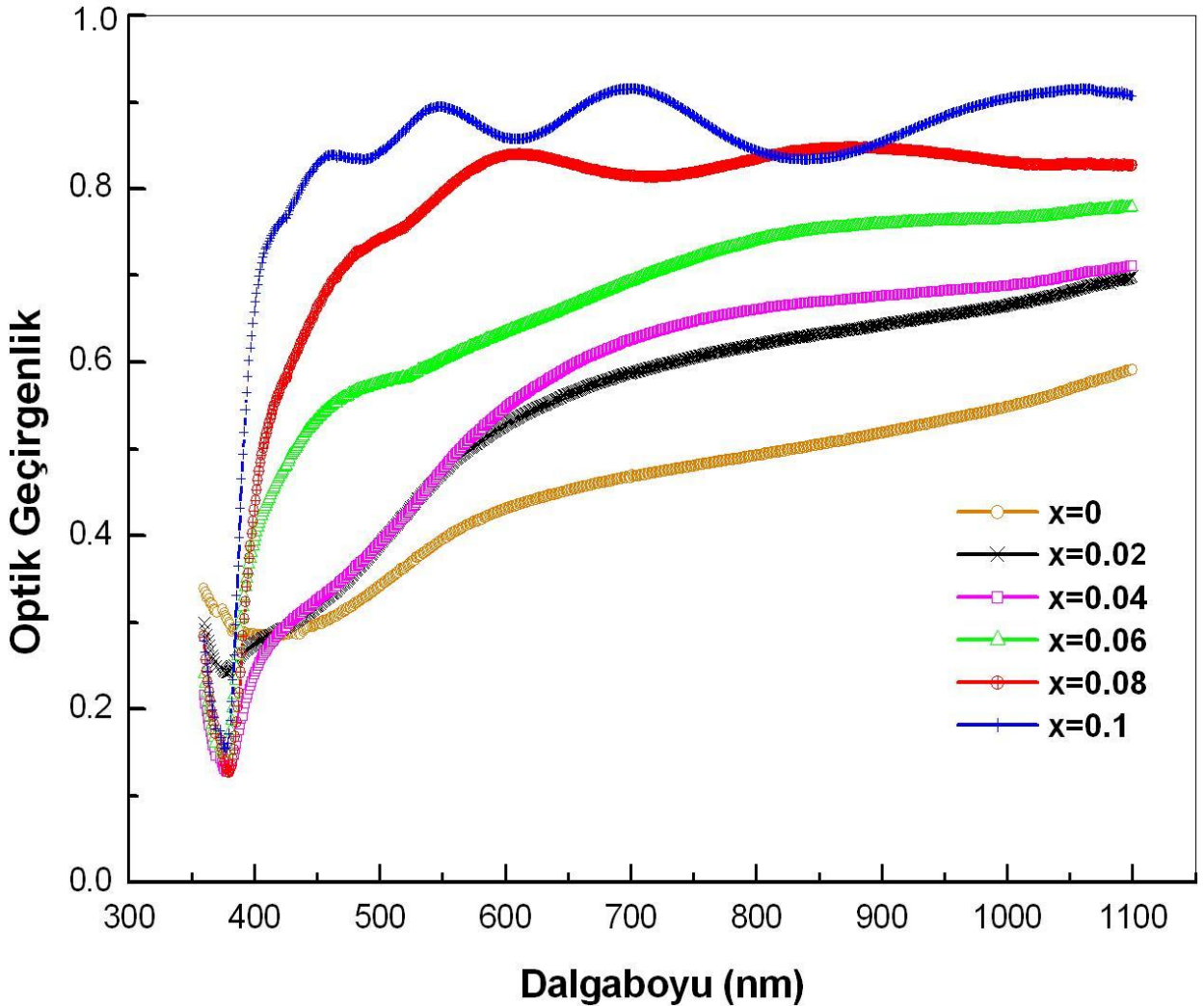


Şekil 4.24. $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.

4.3.2. Optik özellikler

4.3.2.1. Optik geçirgenlik

Çinko asetat ve kadmiyum asetat dihidrat tuzlarının belirli oranlarda karıştırılarak, molaritesi 0,1 M olacak şekilde hazırlanan çözeltilerin 400 °C'deki alttaş üzerinde biriktirilmesi ile elde edilen $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerin optik geçirgenliklerinin dalgaboyuna göre değişimleri Şekil 4.25'te verilmektedir. Şekil 4.25'ten de görüldüğü gibi başlangıç çözeltisinin içindeki kadmiyum asetat miktarı arttıkça hazırlanan filmlerin görünür bölgedeki optik geçirgenlikleri azalmaktadır.

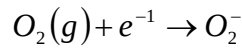


Şekil 4.25. $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerin optik geçirgenliklerinin başlangıç çözeltisi içindeki kadmiyum asetat ve çinko asetat miktarına göre değişimleri.

4.3.2.2. Fotoiletkenlik ölçümleri

ZnO ve CdO saydam iletken oksit ince filmleri, ZnO ve CdO örgü yapısındaki oksijen boşlukları ve araya sıkışan Zn ya da Cd atomlarının donör gibi davranması sonucu n-tipi iletkenlik gösterirler. Çok az oksijen içeren ortamlarda bile filmlerin yüzey ve kristal ara yüzeylerinde oksijenin soğurulması sonucu elektriksel iletkenliklerinde sürekli bir azalma olur.

Ortamdaki oksijen film tarafından soğurulduğunda, yapıdan bir serbest elektron alarak negatif yüklü oksijen iyonu haline gelir.



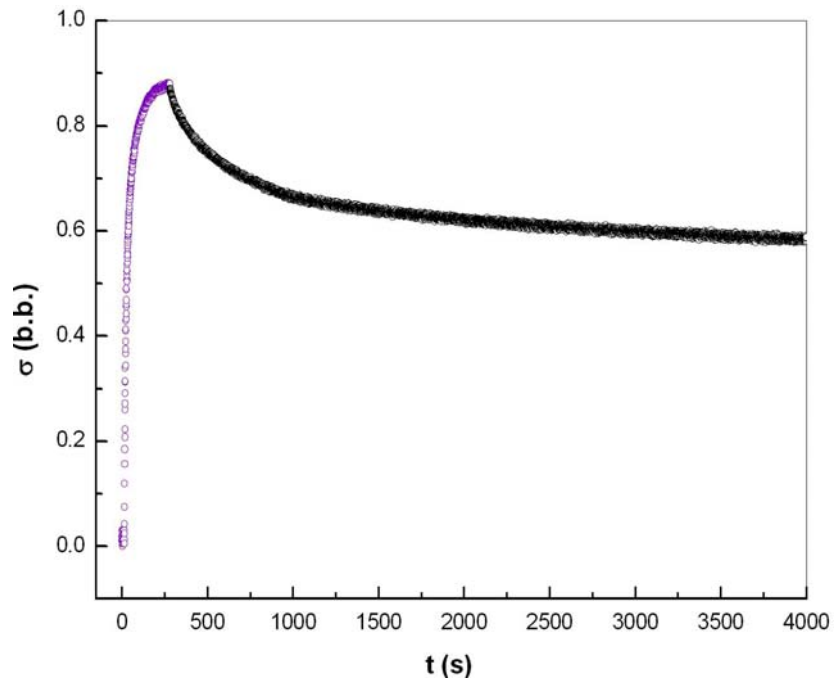
Soğurulan O_2^{-} iyonu bulk yapıda bulunan O^{-2} iyonundan farklıdır.

Oksijenin kimyasal olarak soğurulması, üretilen filmlerin karanlık iletkenliklerinin sürekli olarak düşmesine sebep olur. Örneğe bir elektrik alan uygulandığında oksijenin filmde salınmasına bağlı olarak iletkenlik artabilir. Bu çalışmada da elde edilen filmlerde oksijenin kimyasal olarak soğurulması sebebiyle, filmlerin iletkenlikleri sürekli olarak düşmektedir. İndirgeyici gaz atmosferinde tutulan örneklerde oksijen soğurumu, salınımının yanında ihmal edilebilir düzeyde gerçekleşir. Yapıdan salınan oksijenlerin geride bıraktığı elektronlar serbest yük taşıyıcı sayısının, dolayısıyla iletkenliğin artmasına sebep olur.

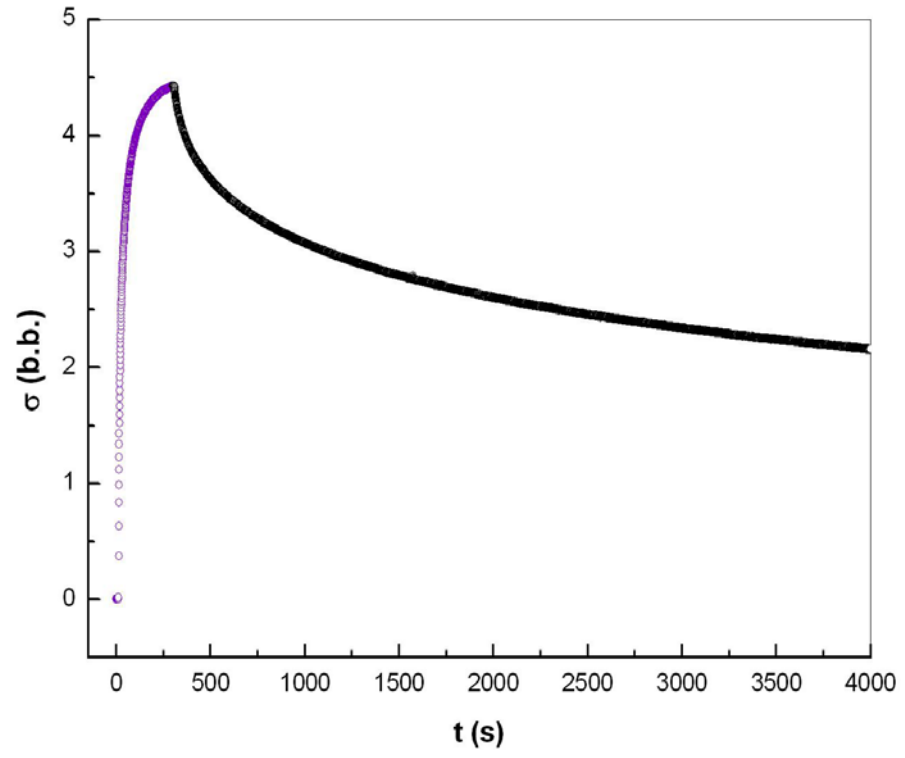
Fotoiletkenlik ölçümleri, ışık kaynağı olarak 360 nm dalgaboylu Philips marka morötesi lambanın kullanıldığı Şekil 3.10'da gösterilen düzeneğe alındı. Şekil 4.26, 27, 28, 29, 30, 32'deki mor renkli veriler morötesi lambanın açık olduğu süre boyunca alınan verileri, siyah renkli veriler ise morötesi lamba kapatıldıktan sonra toplanan verileri göstermektedir.

Örneklerin ışığa kuvvetli bir şekilde duyarlı oldukları ve ışığa maruz kalan bir örneğin başlangıç durumuna dönmesinin günler bazen haftalar aldığı daha önce yapılan denemelerden ve literatür çalışmalarından bilinmektedir. Bu sebeple, örneklerin ölçüm düzeneğine çok zayıf kırmızı ışığın bulunduğu bir ortamda yerleştirilip, ölçüme başlanmadan önce de mutlaka en az bir gün süre ile ölçüm düzeneğindeki karanlık ortamda bekletilmelerine özen gösterilmiştir. Ölçüm

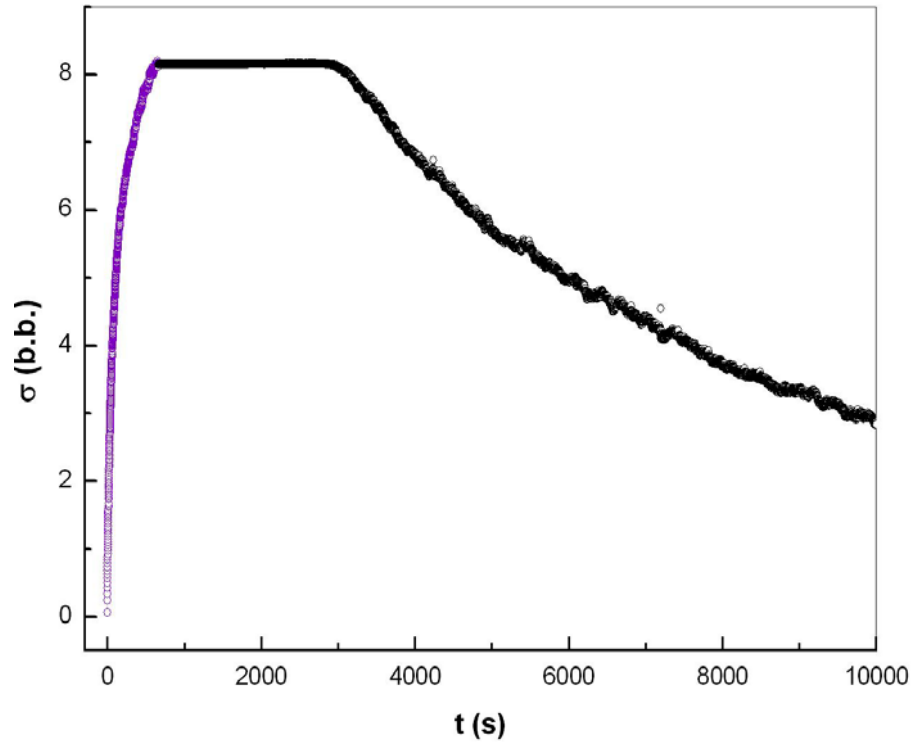
esnasında alınan veriler eşzamanlı olarak bilgisayar ekranında görüntülenip örneğin ışık altındaki iletkenliği doyuma ulaşmaya başladığı an morötesi kaynak kapatılıp, iletkenliğin başlangıç durumuna dönmesinin ne kadar sürdüğü gözlenmiştir. Bütün örneklerde yaklaşık 50000 s (13-14 saat) süreyle veri toplanmış olup, belli bir süre sonra (yaklaşık 4000 s) örneğin iletkenliğinin çok yavaş değişmesi sebebiyle 4000 s'lik veriler sunulmuştur. $x=0,1$ ve $0,08$ olan örneklerde ışık kapatıldıktan sonra örneğin iletkenliğinin ilk haline dönmesinin günler hatta haftalar alacağı tahmin edilmektedir (Şekil 4.26., Şekil 4.27.). Benzer davranış Studenikin ve arkadaşlarının (2000) ve Zheng ve arkadaşlarının (2006) yaptıkları çalışmalarda da gözlenmiştir. $x=0,06$ örneğinde ise (Şekil 4.28.) ışık kapatıldıktan 20 dakika kadar sonra bile örneğin iletkenliğinin değişmediği, daha sonra da çok yavaş bir şekilde karanlıktaki iletkenlik değerine düştüğü görülmektedir. Bu kesimde verilen tüm grafikler 4000 s'lik ölçüm süresi için çizilmesine rağmen, $x=0,06$ olan örnekte ışık kapatıldıktan sonra bile iletkenliğin uzun süre sabit kalması ve daha sonra iletkenliğin yavaş bir şekilde düşmesi sebebiyle bu grafikteki zaman verileri 10000 s'ye kadar gitmektedir (Şekil 4.28.).



Şekil 4.26. $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ ($x=0,1$) örneğinin fotoiletkenliği.



Şekil 4.27. $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ ($x=0,08$) örneğinin fotoiletkenliği.

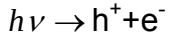


Şekil 4.28. $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ ($x=0,06$) örneğinin fotoiletkenliği.

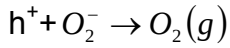
Hazırlanan filmlerin ışığa cevabı hızlı ve yavaş süreç olmak üzere iki kısımdan oluşur.

a) Hızlı süreç: Elektron hole çiftlerinin hızlı üretimi ve yeniden birleşmesi ve b) yavaş süreç: film yüzeyinde ve grain sınırlarında oksijenin soğurulması ve ışık etkisiyle salınımı (foto salınım).

Hazırlanan saydam iletken oksit filmler uv ışık altında tutulduğunda elektron-hole çifti üretilir:



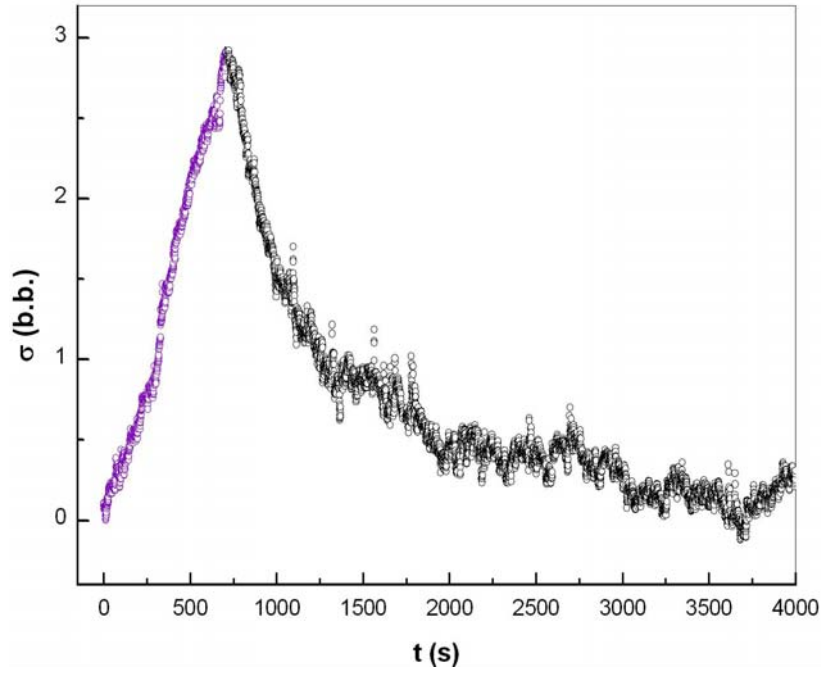
Burada h Planck sabiti ve h^+ holü ifade etmektedir. Işık etkisiyle yaratılan holler negatif yüklü oksijen iyonlarının yüklerini discharge eder ve oksijen salınmasına sebep olurlar.



İletkenlik, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitesine bağlıdır. Bir tarafta fotonların ürettiği elektronlar taşıyıcı yoğunluğunu dolayısıyla filmin iletkenliğini hızlıca arttırmırlarken (hızlı süreç), diğer taraftan fotonların ürettiği holler negatif yüklü oksijen iyonları tarafından tuzaklanırlar ve iletkenlik bandında tuzaklanan hol sayısı kadar fazlalık elektronun oluşması sonucu foto akım yükselir. Ağır gerçekleşen bu ikinci süreç (oksijenin foto salınımı) fotonların ürettiği hollerin bir çoğunun tükenmesini sağlayarak iletkenlik bandı elektronlarının hollerle yeniden birleşmesini önler ve böylelikle malzeme içindeki taşıyıcı konsantrasyonu artar. Bundan başka oksijenin foto salınımı grainler ile grain sınırları arasındaki bariyer yüksekliğini de düşürerek, taşıyıcı mobilitesinin artmasını sağlar. Elektron üretimine sürekli olarak elektron ve hollerin yeniden birleşmesi süreci eşlik eder. Elektron üretim hızı elektron hole yeniden birleşme hızından yüksek olduğu sürece foto akım sürekli olarak artmaya devam edecektir. Fakat soğurulan oksijen miktarının düşmesi taşıyıcı yeniden birleşme hızını artırır. Taşıyıcı üretim hızı ve yeniden birleşme hızı birbirine eşit olduğunda fotoiletkenlik pik değerine ulaşır, bu durum sabit dinamik denge (steady dynamic equilibrium state) durumudur. Diğer bir deyişle ışık etkisiyle yaratılan holler ve negatif yüklü oksijen iyonlarının nötralize olması sürekli olarak iletkenlik bandında elektronların birikmesine olanak tanıyacaktır. Morötesi ışık kapatıldığında elektron hole yeniden birleşmesi baskın olacaktır ve ilk başlarda

iletkenlik hızlı bir şekilde düşecektir. Oksijenin yapıda tekrar soğurulmaya başlamasıyla tüketim bölgeleri oluşacak ve grain sınırlarında elektronların tuzaklanacağı tüketim bölgeleri oluşacaktır. Taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilite düşeceğinden filmin iletkenliği de düşecektir. Tipik olarak oksijen soğurulması, oksijenin ısı salınımı ile karşılaştırıldığında yavaştır. Bu sebeple iletkenliğin başlangıç değerine geri dönmesi Şekil 4.26, 27, 28'den de görüldüğü gibi uzun süreler gerektirir.

$x=0,04$ olan örnekte ise önceki örneklerden farklı olarak ışık kapatıldıktan yaklaşık 1 saat sonra örnek başlangıçta gösterdiği karanlık iletkenlik değerine ulaşmıştır (Şekil 4.29.).

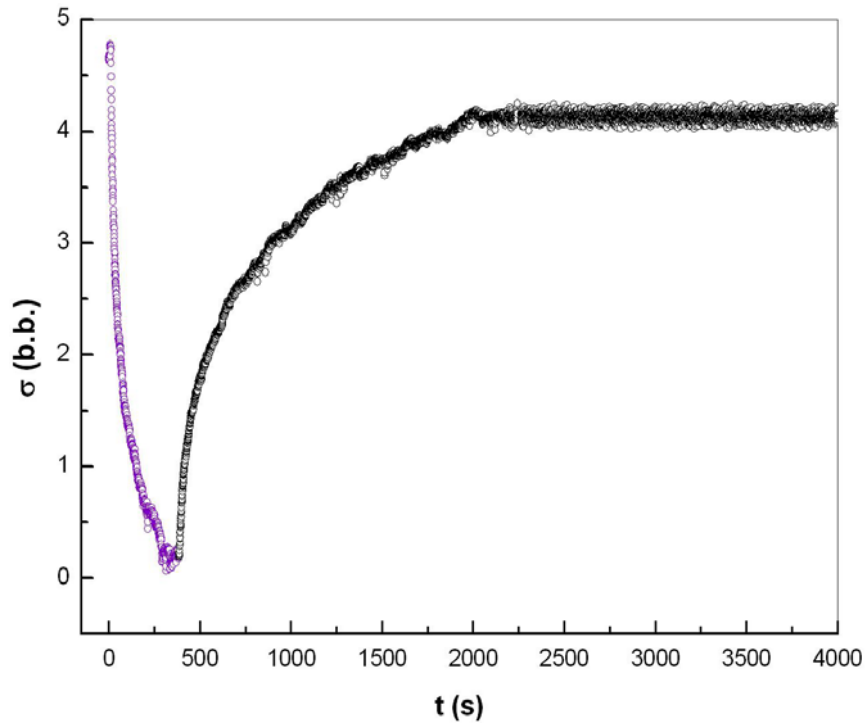


Şekil 4.29. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0,04$) örneğinin fotoiletkenliği.

Şekil 4.30'a ($x=0,02$) bakıldığında örneğin iletkenliğinin bundan öncekilerle ters bir davranış gösterdiği görülmektedir. Literatürde de bazı kaynaklarda ışığa maruz bırakılan örneklerin iletkenliklerinin azaldığından (negatif fotoetki) bahsedilmektedir. Fotoiletkenlik mekanizmasının veya yeniden birleşme mekanizmasının tam olarak anlaşılamaması sebebiyle önceleri negatif fotoetki çoğu zaman, foto kimyasal etkilere dayanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Fakat daha sonraları bu konuda yapılan çalışmalar, tersinir durumlarda negatif

fotoetkinin elektronik kaynaklı olmasının daha olası olduğunu göstermiştir (Rose, 1963). Germanyum malzemesinde negatif foto etki ile ilgili iyi tanımlanmış gözlemler rapor edilmiştir (Stöckmann, 1955).

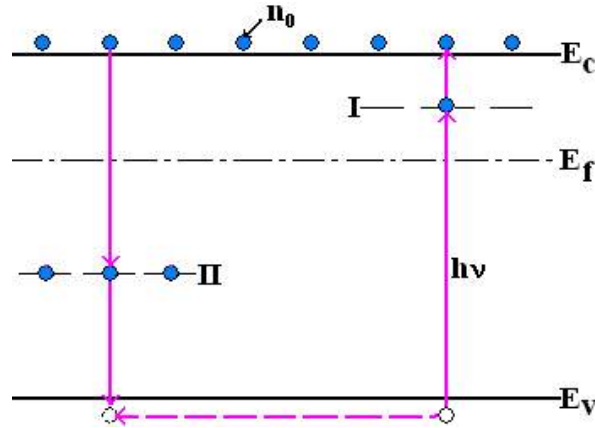
Üzerine ışık düşürülen bir malzemede meydana gelen uyarma süreci sonucu serbest taşıyıcı sayısının artması beklendiğinden negatif fotoetki çok ilginçtir. Kızılötesi quenching olayında da ışık şiddeti sabit kalırken, sıcaklık arttırıldıkça iletkenlik azalmaktadır. Fakat kızılötesi quenching olayında ışık şiddeti sabit kalıp sıcaklık değişmekte olduğundan bir serbestlik derecesi daha vardır. Yani kızılötesi quenching ısıl denge durumunda gerçekleşen bir olay değildir. Ve bir dalga boyunda görülen bir etki başka bir dalga boyu ile yapılan ölçümlerde de tartışılabilir. Negatif foto etki olayında ise ısıl dengenin de sağlandığı durum gözönüne alınmalıdır ve bu daha karışık bir durumdur.



Şekil 4.30. $Zn_xCd_{0,1-x}O$ ($x=0,02$) örneğinin fotoiletkenliği.

Şekil 4.31’de negatif fotoetkinin oluşum mekanizması ile ilgili Stöckmann’ın önerdiği model görülmektedir. Örneğin üzerine ışık düşürüldüğünde değerlik bandındaki elektronlar, I ile ifade edilen Fermi ve iletkenlik seviyeleri arasındaki enerji düzeyleri arasındaki seviyelere uyarılır. Aynı zamanda serbest holler Fermi

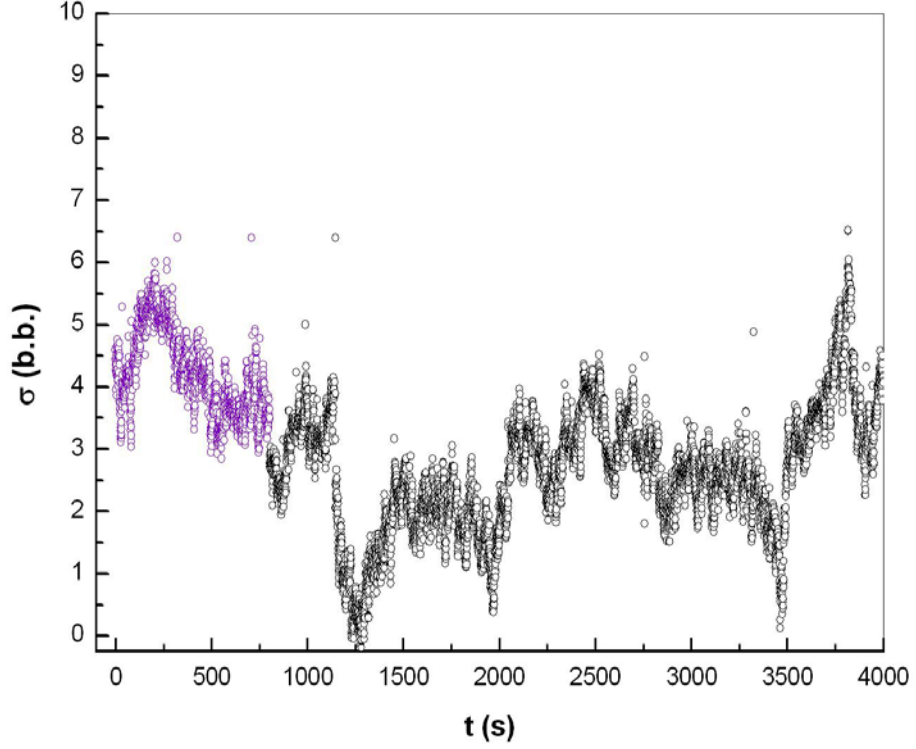
seviyesinin hemen altındaki II seviyesi tarafından tuzaklanırlar. II seviyesinin elektron ve hol yakalama tesir kesiti I seviyesinin elektron yakalama tesir kesrinden çok daha büyüktür. II seviyesindeki holler serbest elektronların ısı yoğunluğu n_0 'ın azalmasına sebep olur. Bu sebeple ısı dengedeki elektron yoğunluğu n_0 , örneğin üzerine ışık düştüğünde azalır. Aynı zamanda serbest hollerinde konsantrasyonu sürekli olarak yükselir , fakat bu artış serbest elektron sayısındaki azalmayı karşılayacak düzeyde değildir. Bu durumda negatif foto etki kızılötesi quenching ile benzer durumdadır. Yani azınlık yük taşıyıcı yoğunluğundaki artışı çoğunluk yük taşıyıcı yoğunluğundaki daha büyük bir düşüş takip etmektedir. İlk baştaki örneğin üzerine ışık düştüğünde yük taşıyıcılarından birinin sayısının artması öngörüsü en azından bir çeşit taşıyıcı için yine sağlanmaktadır.



Şekil 4.31. Stöckmann'ın önerdiği negatif fotoetkinin gerçekleşme modeli (Stöckmann, 1955).

Bu olayı daha iyi anlamak için bir fotonun malzeme tarafından soğurulduktan sonra, I seviyesine bir elektronun ve II seviyesine bir holun eklendiğini farz edelim. Serbest holun II seviyesi tarafından çok hızlı bir şekilde tuzaklanması sebebiyle, serbest hol konsantrasyonundaki artışa bu olayın katkısını ihmal edilebilir. Bu durumda I seviyesindeki elektronlar iletkenlik bandına ısı olarak uyarılacaklardır ve II seviyesindeki hol de iletkenlik bandından bir elektronu tuzaklayacaktır. Eğer bir negatif foto etki olayıyla karşı karşıya isek, II seviyesindeki hollerin iletim bandından bir elektronu yakalama hızı, I seviyesindeki elektronun ısı yolla iletim

bandına uyarılma hızından büyük olmalıdır. Bu olay olası olmayan bir durum olmasına rağmen imkansız değildir.



Şekil 4.32. $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ ($x=0$) örneğinin fotoiletkenliği.

$x=0$ örneğin fotoiletkenlik grafiğinde (Şekil 4.32.) net bir davranış görülüp açıklanamamaktadır.

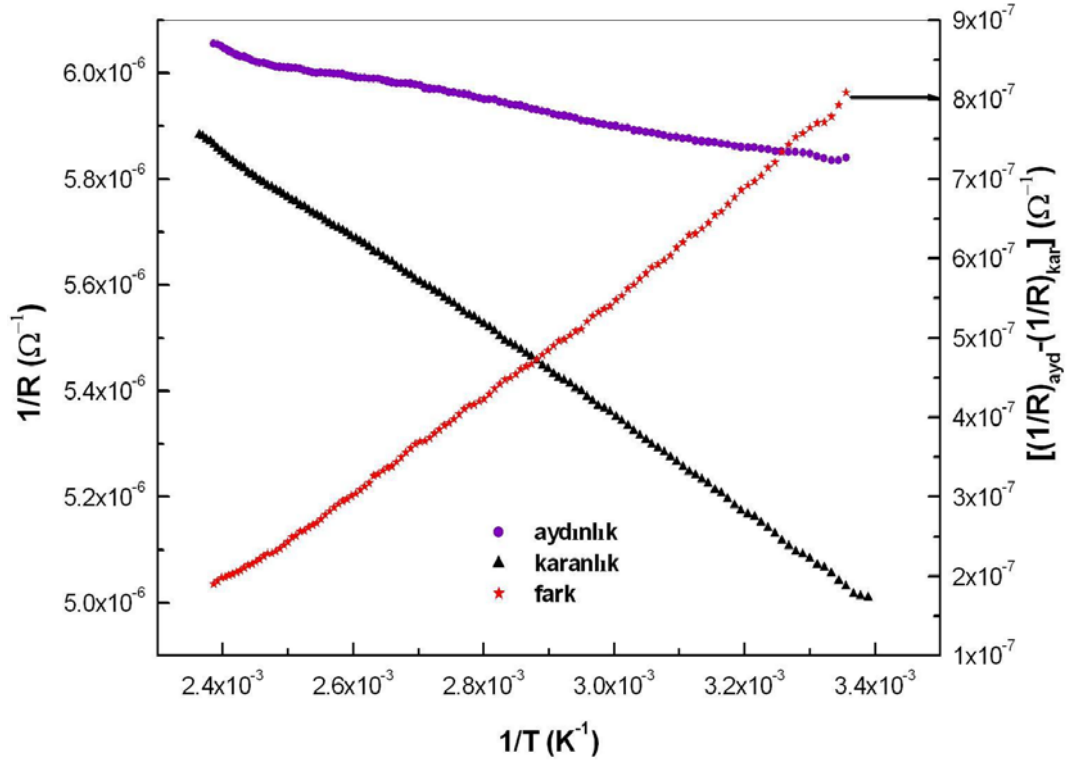
Örneklerin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişiminin incelenmesi amacıyla karanlık iletkenlik ölçümleri yapıldı. Karanlık iletkenlik ölçümlerinden elde edilen aktivasyon enerjileri Çizelge 4.3'te verilmektedir. Görüldüğü gibi, başlangıç çözeltisi içindeki çinko asetat miktarı azaldıkça tuzak aktivasyon enerjisi de artmaktadır. $x=0,02$ örneğinin karanlık iletkenliği sıcaklıkla değişmeyip, $x=0$ örneğinin karanlık iletkenliği sıcaklık arttıkça çok zayıf şekilde arttığından bu örnekler metalik iletkenlik göstermektedirler.

Aynı sıcaklık değerleri için aydınlık ve karanlık iletkenliklerin farkı alınarak, fotoiletkenliğin sıcaklıkla değişimi elde edilmiştir.

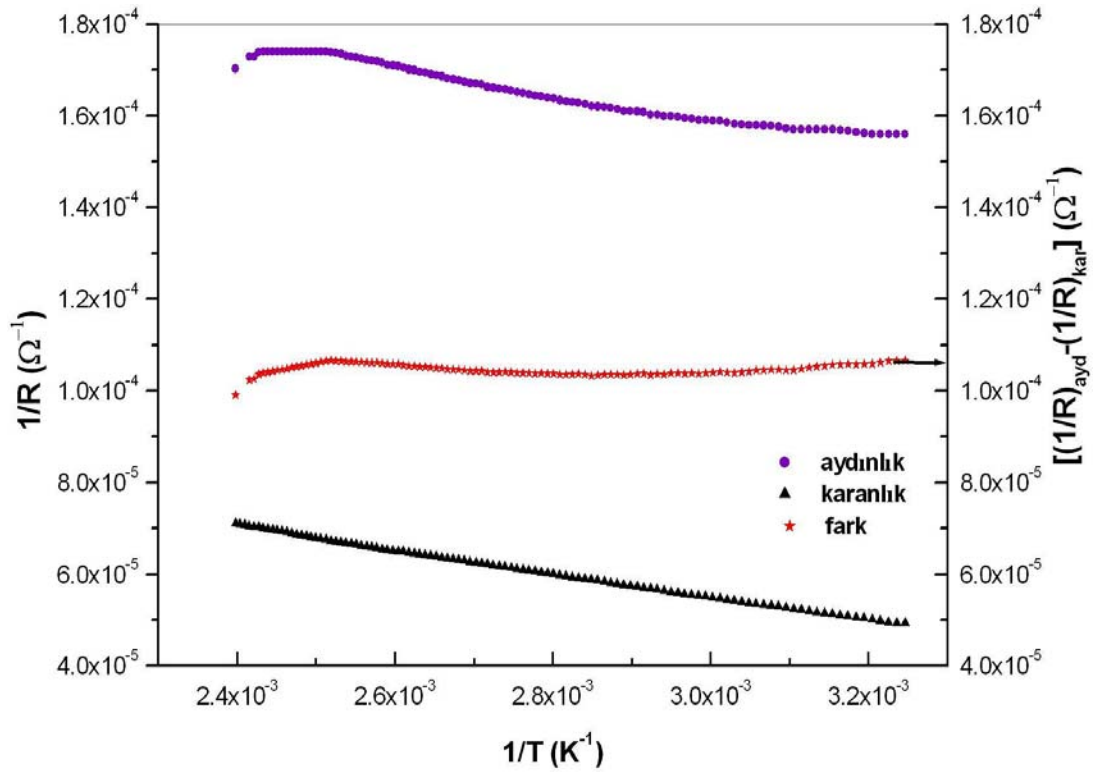
Çizelge 4.3. $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerinde, püskürtme çözeltisinin içindeki çinko asetat ve kadmiyum asetat miktarına göre elde edilen filmlerin aktivasyon enerjileri.

x	E_a (eV)
0,1	0,013
0,08	0,03
0,06	0,037
0,04	0,066
0,02	-
0	-

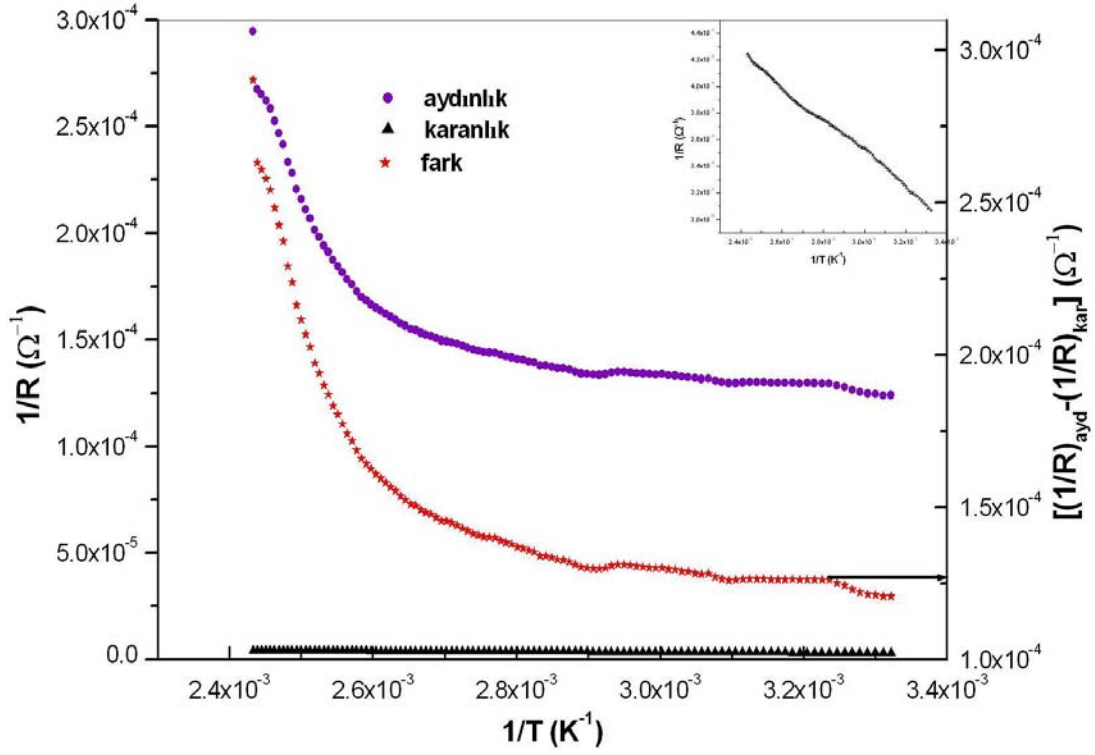
Şekil 4.33, 34, 35, 36, 37 ve 38'teki grafiklerde sol taraftaki eksen, belirli bir sıcaklıkta aydınlık ve karanlıktaki iletkenlik ($\sigma \propto 1/R$) değerlerini, sağ taraftaki eksen ise belirli bir sıcaklık değeri için aydınlık iletkenlik değerinden karanlık iletkenlik değerinin farkını göstermektedir. $x=0,1$, 0,08, 0,06 ve 0,04 (Şekil 4.33, 34, 35, 36.) örneklerinin ışık altında gösterdikleri sıcaklık bağımlı iletkenlik değerleri, karanlık iletkenlik değerlerinden büyüktür. Işık altındaki örneklerde sıcaklığın artmasıyla birlikte tuzaklarda tuzaklanan yük taşıyıcıların ısı etkisiyle iletkenlik bandına uyarılmasına ek olarak ışığın da etkisiyle iletkenlik bandındaki taşıyıcı yoğunluğu daha da artmaktadır. Bu da sıcaklık bağımlı aydınlık iletkenlik değerlerinin karanlıktakinden daha fazla olmasına sebep olmaktadır. Oysa ki $x=0,02$ (Şekil 4.37.) ve $x=0$ (Şekil 4.38.) örneklerinin karanlık iletkenlikleri ışık altındaki sıcaklık bağımlı iletkenlik değerlerinden daha büyüktür. Bu örneklerde sıcaklığın artmasıyla iletkenlik bandındaki yük taşıyıcı sayısındaki artış, ışık etkisiyle iletkenlik bandındaki taşıyıcı sayısında meydana gelen negatif foto etki sebebiyle oluşan azalmayı karşılayamayacak düzeydedir. $x=0,02$ örneğinin sabit sıcaklıkta ışık altındaki iletkenliğinin zamanla değişimi negatif fotoiletkenlik gösterdiğinden (Şekil 4.30.) bu değişim mantıklıdır. $x=0$ örneği için Şekil 4.32'de negatif fotoetki net olarak görülmemekle beraber, Şekil 4.38 bize yine bu örnekte de negatif fotoetkinin görüldüğünü göstermektedir.



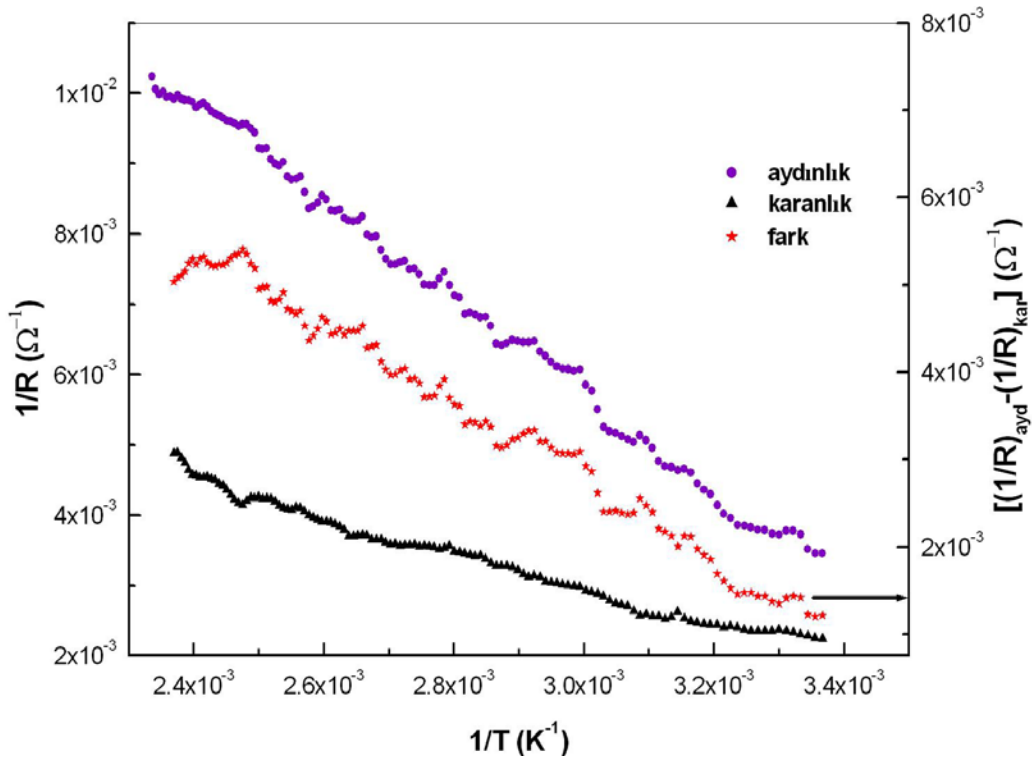
Şekil 4.33. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0,1$) örneğinin karanlık, aydınlık ve net fotoiletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri.



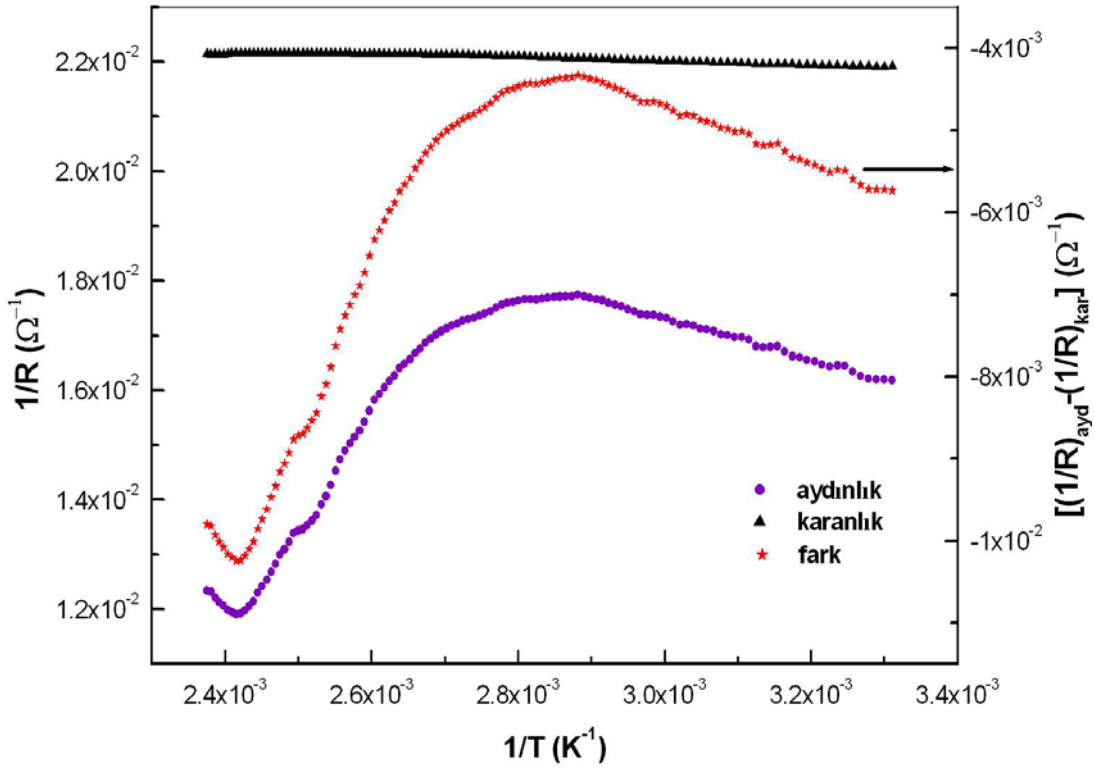
Şekil 4.34. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0,08$) örneğinin karanlık aydınlık ve net fotoiletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri.



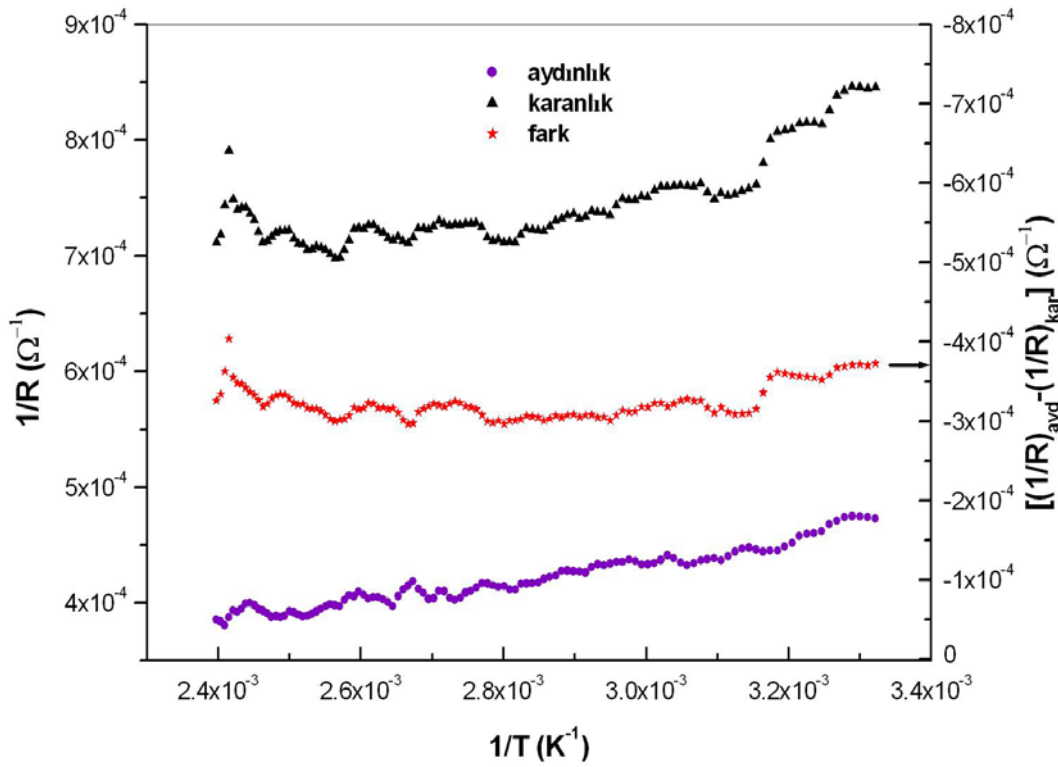
Şekil 4.35. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0,06$) örneğinin karanlık aydınlık ve net fotoiletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri (sağ üst köşedeki küçük grafik karanlık iletkenliğin değişiminin daha ne görülebilmesi amacıyla verilmiştir).



Şekil 4.36. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0,04$) örneğinin karanlık aydınlık ve net fotoiletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri.



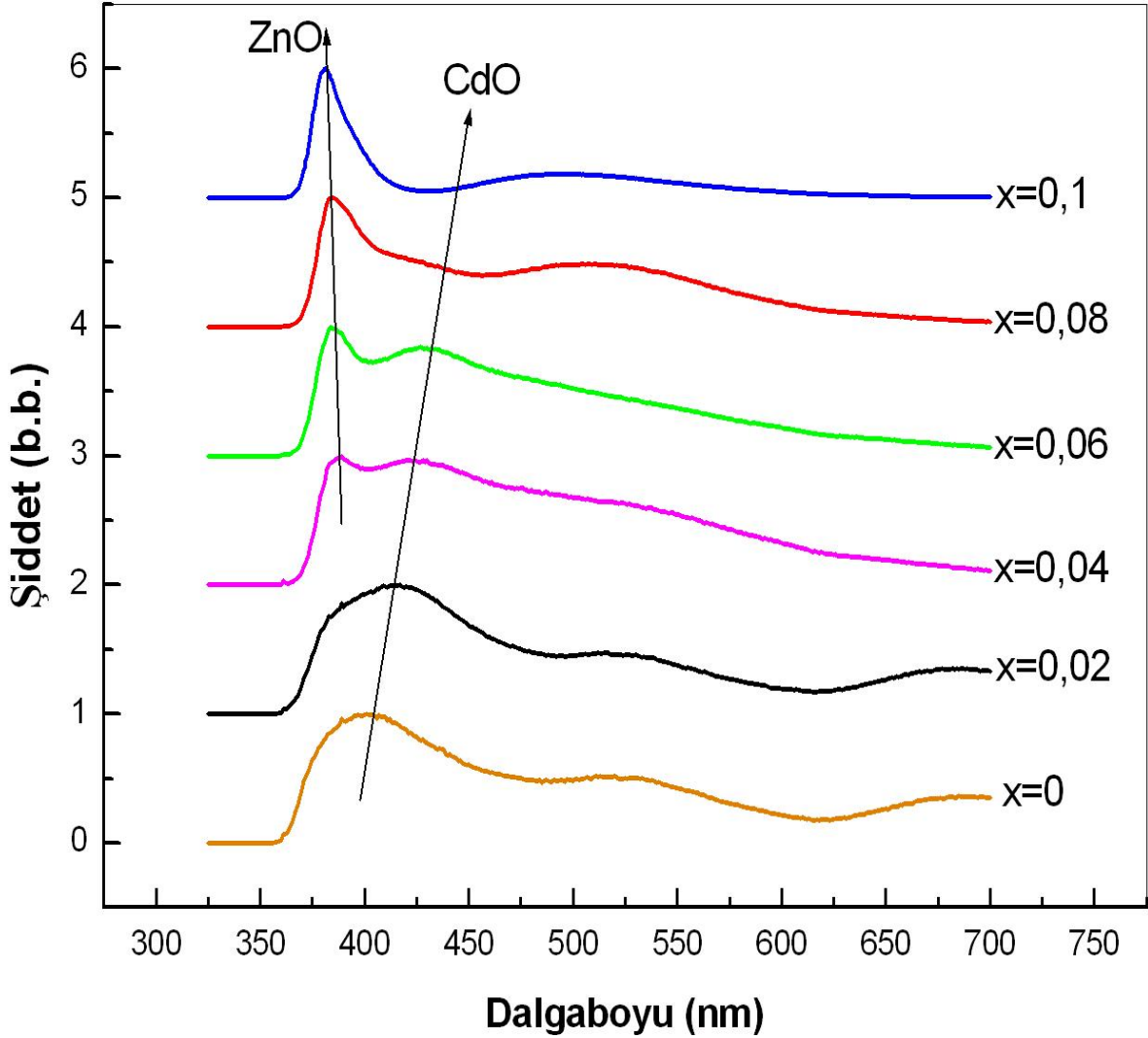
Şekil 4.37. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0,02$) örneğinin karanlık aydınlık ve net fotoiletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri.



Şekil 4.38. $Zn_xCd_{1-x}O$ ($x=0$) örneğinin karanlık aydınlık ve net fotoiletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri.

4.3.2.3. Fotolüminesans

Çinko asetat ve kadmiyum asetat dihidrat tuzlarının belirli oranlarda karıştırılarak, molaritesi 0,1 M olacak şekilde hazırlanan çözeltilerin 400 °C'deki alttaş üzerine biriktirilmesi ile elde edilen $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerin fotolüminesans spektrumu Şekil 4.39'da verilmektedir.



Şekil 4.39. $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerin fotolüminesans spektrumu.

$x=0$, yani sadece kadmiyum asetat dihidrat çözeltisi ile hazırlanan CdO filmin fotolüminesans spektrumuna bakıldığında 400 nm civarında (3,1 eV) kuvvetli bir pik görülmektedir. Bu pik CdO filmin değerlik bandındaki elektronların iletkenlik bandına uyarılması sonucu meydana gelen lüminesanstan kaynaklanmaktadır.

Literatürde CdO'in bant aralığının 2,2-2,7 eV arasında değiştiği rapor edilmektedir (Cruz-Gandarilla et. al, 2003). Bu çalışmada hazırlanan CdO filmin fotolüminesans spektrumunun değerlendirilmesi sonucu, CdO filmin bant aralığı 3,1 eV olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür araştırmaları sonucu bu değere yakın bant aralığında CdO fimlere, sadece bir yayında rastlanmıştır (Li et. al., 2001b). Bu yayında, düşük basınç altında kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle elde edilen CdO filmlerde oksijen kısmi basıncına bağlı olarak bant aralığının 2,35 ile 3,1 eV aralığı arasında değiştiği rapor edilmektedir. Yapılan tez çalışmasında kimyasal püskürtme yöntemi ile 3,1 eV bant aralığına sahip CdO ince film elde edilmiştir. Bant aralığının bu şekilde normalden yüksek olmasında yapı içinde bulunan fazlalık yük taşıyıcılarının iletkenlik bandının alt düzeylerini doldurmaları sonucu, düşük enerjili geçişlere olanak tanınmaması (Burstein-Moss) kadar elektron-elektron ve elektron-safsızlık etkileşimleri de rol oynamaktadır (Hamberg et. al., 1984, Li et. al., 2001b). Püskürtme çözeltisi içindeki kadmiyum asetat dihidrat miktarı azaldıkça CdO yapısında banttan banda meydana gelen uyarılmalar sonucu oluşan lüminesans pikleri kızılötesi bölgeye doğru kaymakta yani bant aralığı düşmektedir. $x=0$ ve $x=0,02$ örneklerinin X-ışını kırınım desenlerinde de tüm pikler kübik yapıdaki CdO'ya aitti (Şekil 4.24). Bu örneklerin fotolüminesans spektrumlarına bakıldığında 400 ve 414 nm (3,1 ve 3,0 eV) civarlarındaki soğurma pikleri CdO içindeki elektronların banttan banda uyarılmaları sonucu oluşan lüminesansı ifade etmektedir.

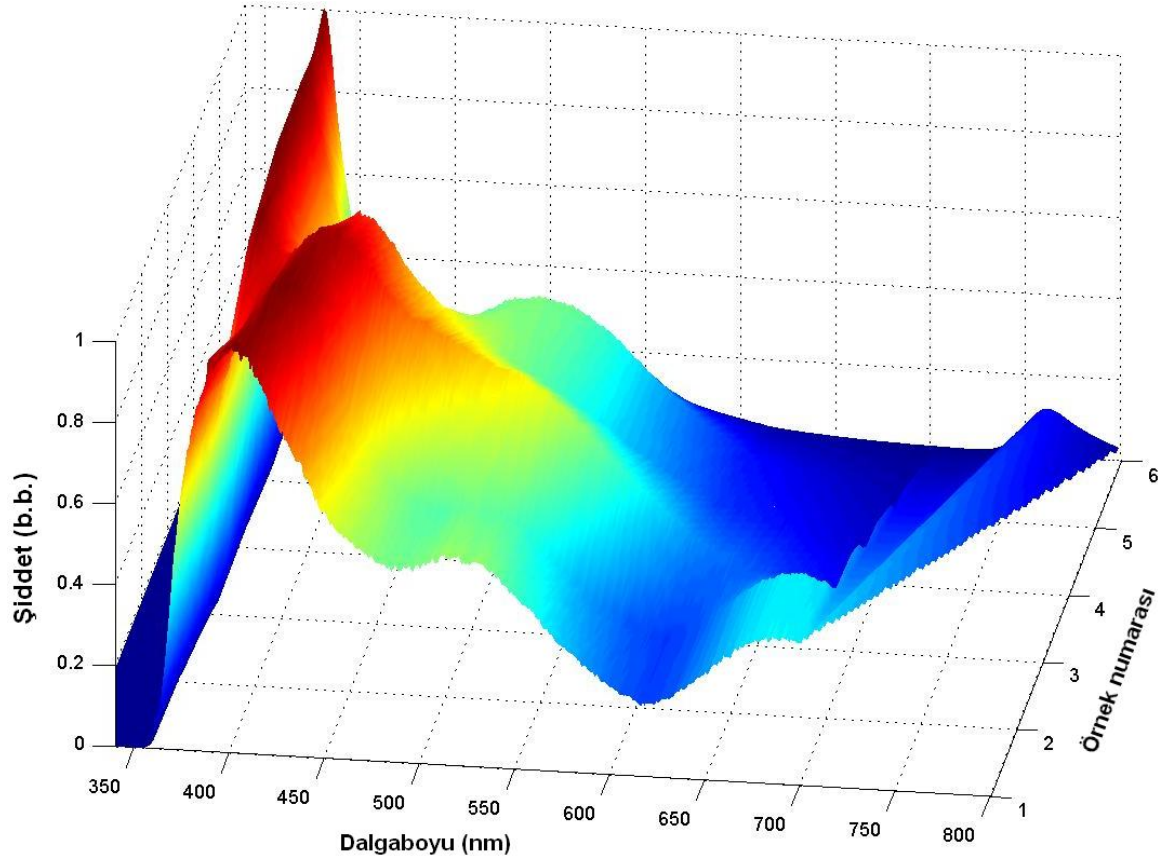
$x=0,06$ ve $x=0,04$ örneklerinin fotolüminesans spektrumlarında görülen iki pikten sağdaki CdO, soldaki ZnO yapı içindeki elektronların banttan banda uyarılmaları sonucu meydana gelen lüminesanstaki kaynaklanmaktadır. $x=0,06$ ve $x=0,04$ malzemesinin x-ışını kırınım desenleri göz önüne alındığında (CdO ve ZnO fazlarının ayrı ayrı bulunduğu) bu beklenen bir sonuçtur.

$x=0,08$ ve $x=0,1$ örneklerinin fotolüminesans spektrumuna bakıldığında ise keskin tek pik gözlenmekte olup bu pik, ZnO elektronlarının banttan banda uyarımı sonucu meydana gelen lüminesanstaki kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.4'te püskürtme çözeltisi içindeki çinko asetat dihidrat ve kadmiyum asetat dihidrat çözeltisinin molaritesine göre elde edilen filmlerde oluşan temel lüminesans piklerinin enerjilerinin değişimi verilmektedir.

Çizelge 4.4. Püskürtme çözeltisi içindeki çinko asetat dihidrat ve kadmiyum asetat dihidrat çözeltisinin molaritesine göre elde edilen filmlerde oluşan temel soğurma enerjilerinin değişimi.

x	CdO	ZnO
	E_g (eV)	E_g (eV)
0	3,11 eV	
0,02	3,03 eV	
0,04	2,93 eV	3,20 eV
0,06	2,88 eV	3,22 eV
0,08		3,24 eV
0,1		3,27 eV

Fotolüminesans spektrumunda görülen 525 nm civarındaki yayvan pik, iletkenlik bandından yapı içindeki oksijen boşluklarına uyarılan elektronların meydana getirdiği lüminesanstan kaynaklanmaktadır (Dewei et al., 2004, Hichou et. al., 2004).



Şekil 4.40. $Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerin üç boyutlu fotolüminesans spektrumu.

Şekil 4.40'da $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ filmlerinin üç boyutlu fotolüminesans spektrumu verilmektedir. Bu grafikte örnek numarası diye ifade edilen sayılar 1, 2, 3, 4, 5, 6, sırasıyla x 'in 0, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 ve 0,1 değerlerine karşılık gelmektedir. Kırmızı-siyah renkteki bölgeler optik bant aralığının örnekten örneğe değişimini göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, saydam iletken oksit ailesinden olan ZnO, CdO ve $Zn_xCd_{1-x}O$ ince filmler KP yöntemi ile hazırlanarak yapısal, optik ve elektriksel özellikler anlaşılmaya çalışılmıştır.

Saydam iletken oksit filmlerin hazırlanması amacıyla, başlangıç çözeltisinin atomize edilmesi için osilatör frekansı 2,4 MHz olan sisleştirci ve 100 kHz olan atomizer birimi kullanan, püskürtme geometrileri farklı iki sistem kurularak, bu sistemlerin optimum çalışma koşulları belirlendi. Zn kaynağı olarak çinko asetat dihidrat ve Cd kaynağı olarak da kadmiyum asetat dihidrat tuzları kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin atomizasyon verimliliğinin artırılması amacı ile püskürtme çözeltisinin hazırlanmasında çözücü olarak metanol kullanıldı.

Çalışmanın ilk kesiminde 0,02-0,08 M (0,02 M'lık adımlarla) ve 250-500 °C (50 °C'lık adımlarla) herbirinde altı örnek bulunan dört grup örnek hazırlandı. Bu örneklerde ZnO fazının oluşup oluşmadığının anlaşılması amacıyla X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde (002) tercihli yöneliminin en kuvvetli olarak 400 °C alttaşı sıcaklığında olduğu gözlemlendi. Hazırlanan dört grup örneğin optik geçirgenliklerinin dalgaboyu ile değişimi incelendiğinde ise başlangıç çözelti molaritesinden ve alttaşı sıcaklığından bağımsız olarak, bütün örneklerin görünür bölgedeki optik geçirgenliklerinin % 80'in üzerinde olduğu görülmektedir. 2,4 MHz osilatör frekansında hazırlanan filmlerin saydam iletken oksit ince film olarak optik kalitesi oldukça iyidir. 400 °C alttaşı sıcaklığında hazırlanan ZnO filmlerin kalınlıkları püskürtme çözeltisinin 0,08 M değerine kadar artarken bu değerden sonra gözlenen azalma sisleştircinin atomizasyon verimliliğini düşürmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bu filmlerin grain boyutları 44-60 nm arasında, bant aralıkları da 3,21-3,24 eV arasında değişmektedir. 2,4 MHz osilatör frekansında, 400 °C alttaşı sıcaklığında ve farklı püskürtme çözelti molaritelerinde hazırlanan örneklerin karanlık iletkenlikleri de artan çözelti molaritesi ile genel olarak artmaktadır. Bu artış, çözelti molaritesinin artması ile filmdeki Zn miktarının, dolayısıyla serbest taşıyıcı konsantrasyonunun artmasından kaynaklanmaktadır. Çalışmanın bu kesiminde 400 °C alttaşı sıcaklığında ve farklı molaritelerde başlangıç çözeltisi ile hazırlanan örneklerin iletkenliklerinde iki farklı bölge

görülmektedir. 300-400 K sıcaklık aralığında filmler yarıiletken davranışı göstermekte olup bu bölgedeki veriler yardımıyla tuzak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. 400-440 K arasında ise filmler metalik davranış sergilemekte olup 400-417 K civarında MNM geçişi görülmektedir. Yapılan literatür taramasında kimyasal püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerde MNM geçişine rastlanmaması, hatta ZnO malzemelerde MNM geçişinden bahsedildiği çok kısıtlı sayıda yayın bulunması sebebiyle hazırladığımız bu filmlerde MNM geçişinin gözlemlenebilmesi ilginçtir.

Çalışmanın ikinci kesiminde 100 kHz osilatör frekansında çalışan atomizerin kullanıldığı püskürtme sisteminde 400 °C alttaşı sıcaklığında 0,02-0,1 M (0,02 M'lık adımlarla) filmler hazırlandı. Hazırlanan filmlerin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde bütün filmlerin kuvvetli (002) tercihli yöneliminde olduğu görülmekte olup, grain boyutu 20-24 nm arasında değiştiği görülmektedir. Hazırlanan filmlerin optik geçirgenlikleri artan püskürtme çözelti molaritesi ile azalmakta olup kalınlıkları da artan molarite ile artmaktadır. Örneklerin optik bant aralıkları yaklaşık olarak 3,11-3,17 eV arasında değişmektedir. Hazırlanan örneklerin elektriksel iletkenlikleri artan püskürtme çözelti molaritesi ile beraber artmaktadır.

Çalışmanın üçüncü kesiminde çinko asetat dihidrat ve kadmiyum asetat dihidrat tuzlarının metanol içinde çözündürülmesiyle hazırlanan çözeltiler kullanıldı. Bu çözeltilerin farklı oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen 0,1 M'lık çözeltilerin 400 °C sıcaklığındaki alttaşı püskürtülmesi ile $Zn_xCd_{1-x}O$ filmleri ($x=0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,1$) hazırlandı. Püskürtme çözeltisi içindeki kadmiyum asetat dihidrat çözeltisinin miktarına bağlı olarak X-ışını kırınım desenlerinde, hegzagonal würtzite kristal yapısına sahip ZnO ve kübik yapıya sahip CdO'ya ait pikler gözlemlendi. Bundan başka püskürtme çözeltisi içindeki kadmiyum asetat dihidrat çözeltisinin miktarı arttıkça filmlerin optik geçirgenlikleri % 90'lardan % 60'lara düşmektedir. Hazırlanan filmlerin morötesi ışık altındaki davranışının incelenmesi amacıyla, 5 dakika kadar morötesi ışık altında tutulan filmlerin iletkenliklerinin, ışık kapatıldıktan sonra başlangıçtaki durumuna dönmesi için geçen sürenin ne olacağı araştırıldı. $x=0,1, 0,08, 0,06$ olan örneklerin iletkenliklerinin başlangıç durumuna dönmesi için günler gerektiği, $x=0,04$ olan örneğin ise 1 saat kadar sonra başlangıç durumuna döndüğü, $x=0,02$ olan örneğin ise negatif foto etki gösterdiği

görülmüştür. Negatif fotoetki CdS ve Ga malzemesi için rapor edilmiş olup gerçekleşme olasılığı çok düşük bir olay olduğundan örneğimizde böyle bir etkinin görülmüş olması ilginçtir. Bundan başka bu örneklerin karanlık iletkenlikleri ve morötesi ışık altındaki iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde $x=0,1$, $0,08$, $0,06$ ve $0,4$ olan örneklerin ışık altındaki aydınlık iletkenliklerinin karanlık iletkenliklerinden fazla, $x=0,02$ ve $x=0$ olan örneklerde ise karanlık iletkenlik değerlerinin aydınlık iletkenlikten düşük olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, kusur seviyelerindeki yük taşıyıcıların iletim bandına uyarılması ile taşıyıcı yoğunluğunda meydana gelen artışın ışık etkisiyle oluşan negatif fotoetkinin oluşturduğu azalmayı karşılayamamasıdır.

$Zn_xCd_{1-x}O$ filmlerinin fotolüminesans ölçümleri yapılarak, püskürtme çözeltisi içindeki kadmiyum asetat dihidrat ve çinko asetat dihidrat molaritesine göre, ZnO ve CdO fazlarının lüminesans pikleri incelenmiştir. Fotolüminesans spektrumunun incelenmesi sonucu ZnO fazına ait 3,20-3,27 eV enerjili, CdO fazına ait 2,88-3,10 eV enerjili temel lüminesans pikleri gözlenmiştir. Hazırlanan CdO örneğin fotolüminesans spektrumundan hesaplanan bant aralığı, yapılan bu tez çalışmasında KP yöntemi ile literatürde şimdiye kadar rapor edilen en geniş bant aralıklı CdO ince filmin hazırlandığını ortaya koymaktadır.

Yapılan çalışmada farklı osilatör frekansında çalışan kimyasal püskürtme sistemlerinde elde edilen filmlerin osilatör frekansına, başlangıç çözeltisi molaritesi ve alttaş sıcaklığına göre grain boyutunun 20-60 nm arasında ve bant aralığının 3,11-3,24 eV arasında değiştiği ZnO filmler elde edilmiştir. Bu filmlerin elektriksel ve optik özellikleri incelenerek literatürde çok az raslanan MNM geçişleri ve negatif foto iletkenlik etkileri gözlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda saydam iletken oksit filmlerle ilgili fotoiletkenlik ölçümlerinin sınırlı olması sebebiyle bundan sonraki çalışmalarda fotoiletkenlik ölçümlerinin genişletilip buradaki mekanizmalar anlaşılmasına çalışılabilir. Elde edilen filmlerin optik geçirgenliklerinin oldukça yüksek olması optik geçirgenlik bakımından hedefe ulaşıldığını göstermektedir. Hazırlanan filmlerden özellikle 100 kHz osilatör frekansında büyütülen filmlerin elektriksel iletkenlikleri literatürdeki örneklerle kıyaslanabilir düzeydedir.

Bu tez çalışmasında hazırlanan filmler, düşük maliyetli KP sistemlerinde hazırlanmalarına rağmen daha karışık bir yapıya sahip ve maliyeti çok daha yüksek olan yöntemlerle hazırlanan filmlerin optik geçirgenlik ve elektriksel özellikleri ile kıyaslanabilir özelliklere sahiptirler.

Tez çalışması sonrası, kurulan KP sistemlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu hedefler , alttaş veya püskürtme başlığının lineer veya dairesel hareket ettirilmesi, alttaşa parçacık tutunmasını kuvvetlendirmek için elektrik alan altında püskürtme yapılabilecek şekilde modifiye edilmesi ve oksijenin yapıdaki etkisini kontrol edebilmek için, püskürtmenin oksijen kısmi basıncının kontrol edilebildiği bir ortamın sağlanmasıdır.

Literatürdeki çalışmalarda SiO filmlerle ilgili fotoiletkenlik ölçümlerinin sınırlı olması sebebiyle bundan sonraki çalışmalarda, fotoiletkenlik ölçümlerine ağırlık verilip buradaki mekanizmalar anlaşılma çalışılabilir. Zn ve Cd kaynağı olarak farklı tuzlar kullanılması ve Ga, Al, .. gibi +3 değerlikli malzemelerle yapılacak katkılarının yapısal, optik ve elektriksel özelliklere etkisi araştırılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adler, D., Schwartz, B. B., Steele, C. M., 1985, Physical properties of Amorphous Materials, Plenum Press.
- Alain P. Roth, James B. Weeb, and Digby F. Williams, 1982, Band gap narrowing in heavily defect-doped ZnO, Physical Review B, 25, 12, 7336.
- Anderson, P. W., 1958, Absence of Diffusion in Certain Random Lattices, Physical Review, 109, 1492.
- Anderson, P. W., 1975, Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors, Physical Review Letters., 34, 953.
- Andres- Verges, M., West, A., R., 1997, Impedance and Modulus Spectroscopy of ZnO Varistors, Journal of Electroceramics, 1:2, 125.
- Ashrafi, A., B., M., A., Kumano, H., Suemune, I., Ok, Y., W., Seong, T.Y., 2002, CdO epitaxial layers grown on (001) GaAs surfaces by metalorganic molecular-beam epitaxy, Journal of Crystal Growth, 237-239, 518-522.
- Atay, F., 2001, Cd_{1-x}Ni_xS filmlerinin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Badeker, K., 1907, Ann. Phys. (Leipzig) 22, 749.
- Baik, S., J., Jang, J. H., Lee, C., H., Cho, W., Y., Lim, K., S., 1997, Highly textured and conductive undoped ZnO film using hydrogen post-treatment, Applied Physics Letters, 70, 3516.
- Bian, J., Li, X., Chen, L., Yao., Quin, 2004, Properties of undoped n-type ZnO film and N-In codoped ZnO film deposited by ultrasonic spray pyrolysis, Chemical physics Letters, 393, 256-259.
- Bilgin, V., 2003, ZnO filmlerin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Birgin, E.,G., Chamboleyron, I., Martínez, J., M., 1999, Estimation of the Optical Constants and the Thickness of Thin Films Using Unconstrained Optimization Journal of Computational Physics, 151, 862.
- Burstein, E., 1954, The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide, Physical Review, 93, 632.

- Bougrine, A., El Hichou, A., Addou, M., Ebothé, Kachouane, A., Troyon, M., 2003, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, 80, 438.
- Chen, Y., Bagnall, D., M., Zhu, Z., Sekiuchi, T., Park, K., Hiraga, K., Tao, T., Koyama, S., Shen, M.Y., Goto, T., 1997, Growth of ZnO single crystal thin films on c-plane (0 0 0 1) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 181, 165.
- Chopra, K., L., Major, S., Pandya, D., K., 1983, Transparent conductors-a status review, *Thin Solid Films*, 102, 1.
- Clafin, B., Look, D.C., Park, S.J., Cantwell, G., 2006, Persistent n-type photoconductivity in p-type ZnO, *Journal of Crystal Growth*, 287, 16.
- Clarke, D., R., 1999, Varistor Ceramics, *Journal of American Ceramic Society*, 82[3], 485.
- Coutts, T., J., Young, D., L., Li, X., 2000, Characterization of transparent conducting oxides, *MRS Bulletin*, 25, 58.
- Cruz-Gandarilla, F., Morales-Acevedo, A., Vigil, O., Hesiquio-Garduño, M., Vaillant, L., Contreras-Puente, G., 2003, Micro-structural characterization of annealed cadmium–zinc oxide thin films obtained by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, 78, 840.
- Cullity, B., D., 1967, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co.
- Dawar, A., L., Joshi, J., C., 1984, Semiconducting transparent thin films: their properties and applications, *Journal of Material Science*, 19, 1.
- Ellmer, K., 2001, Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, *Journal of Physics*, D 34, 3097.
- Enoki, H., Nakayama, T., Echigoya, J., 1992, The electrical and optical properties of the ZnO-SnO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Physical. Status Solidi A*, 129, 181.
- Fäy, S., Kroll, U., Bucher, C., Vallat-Sauvain, E., Shah, A., 2005, Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells: temperature-induced morphological changes, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86, 385.
- Ferro, R., Rodriguez, J.A., 1999, Some physical properties of F-doped CdO thin films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 347, 295.

Freeman, A., J., Poeppelmeier, K., R., Mason, T., O., Channg, R., P., H., Marks T., J., 2000, Chemical and thin-film strategies for new transparent conducting oxides, MRS Bulletin. 25, 45.

Fujimura, N., Nishihara, N., Goto, S., Xu, J., Ito, J., 1993, Control of preferred orientation for ZnO_x films: control of self-texture, Journal of Crystal Growth, 130, 269.

Gordon, R., G., 2000, Criteria for choosing transparent conductors, MRS Bulletin, 25, 52.

Hamberg, I., Granqvist, C. G., 1984, Band-gap widening in heavily Sn-doped In₂O₃, Physical Review B, 30, 3240.

Hartnagel, H., L., Dawar, A., L., Jain, A., K., and Jagadish, C., 1995, Semiconducting Transparent Thin Films (Philadelphia, PA:Institute of Physics Publishing).

<http://www.ecochemie.nl/download/content/appl014.pdf>

Hu, J., Gordon, R., 1992, Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition, Journal of Applied Physics, 71, 880.

Ip, K., Overberg, M., E., Heo, Y., W., Norton, D., P., Pearton, S., J., 2002, Thermal stability of ion-implanted hydrogen in ZnO, Applied Physics Letters, 81, 3996.

Jayakrishnan, R., Hodes, G., 2003, Non-aqueous electrodeposition of ZnO and CdO films, Thin Solid Films, 440, 19.

Jochen Löffler, J., 2005, Ph.D. thesis, Transparent Conductive Oxides for Thin-Film Silicon Solar Cells.

Jonscher, A., K., 1983, Dielectric Relaxation in Solids, Chelsa Dielectric Press Ltd. London.

Kavasoğlu, N., Kavasoğlu, A.S., Bayhan, M., 2006, Comparative study of ZnCr₂O₄–K₂CrO₄ ceramic humidity sensor using computer controlled humidity measurement set-up, Sensors and Actuators A: Physical, 126 ,2, 355-361

Kawamura, K., Maekawa, K., Yanagi, H., Hirona, M. and Hosono, H., 2003, Observation of carrier dynamics in CdO thin films by excitation with femtosecond laser pulse, Thin Solid Films, 445, 182-185.

- Kawazoe, H., Yasukawa, M., Hyodo, H., Kurita, M., Yanagi, H., Hosono, H., 1997, P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 , *Nature*, 389, 939.
- Kluth, O., 2001, Ph.D. thesis, RWTH Aachen, Germany.
- Kohiki, S., Nishitani, M., Wada, T., Hirao, T., 1994, Enhanced conductivity of zinc oxide thin films by ion implantation of hydrogen atoms *Applied Physics Letters*, 64, 2876.
- Lewis, B., G., Paine, D., C., 2000, Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides, *MRS Bulletin*, 22.
- Li, S., X-Z., 2000, Msc. Thesis, Nitrogen Doped Zinc Oxide Thin Film, B. S. (University of California, Berkeley)
- Li, X., Gessert, T., Dehart, C., Barnes, T., Moutinho, H., Yan, Y., Young, D., Young, M., Perkins, J. and Coutts, T., 2001a, A comparison of composite transparent conducting oxides based on the binary compounds CdO and SnO_2 , Conference paper, To be presented at the NCPV Program Review Meeting Lakewood, Colorado 14-17 October 2001.
- Li, X., Young, D.L., Moutinho, H., Yan, Y., Narayanswamy, C., Gessert, T. A., Coutts, T. J., 2001b, Properties of CdO Thin Films Produced by Chemical Vapor Deposition, *Electrochemical Solid-State Letter*, Vol. 4, Issue 6, C43-C46.
- Lokhande, B., J., Uplane, M., D., 2001, Effect of deposition temperature on spray deposited cadmium oxide films, *Materials Research Bulletin*, 36, 439.
- Lokhande, B. J., Patil, P. S., Uplane, M. D., 2002, Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization, *Materials Letters*, 57, 573.
- Majumder, S., B., Jain, M., Dobal, P., S., Katiyar, R., S., 2003, Investigations on Solution derived aluminium doped zinc oxide thin films, *Materials Science and Engineering B*, 103, 16.
- Martins, R., Fortunato, E., Nunes, P., Ferreira, I., Marques A., 2004, , Zinc oxide as an ozone sensor, *Journal of Applied Physics*, Vol:96, No:3, 1398-1408.
- Minami, T., Nanto, H., Takata, S., 1982, Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering under an applied external magnetic field *Applied Physics Letters*, 41, 958.

- Minami, T., Nanto, H., Takata, S., 1984, Highly conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering, Japanese Journal of Applied Physics, 23, L280.
- Minami, T., Nanto H., Shooji, S., Takata, S., 1984, The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by RF magnetron sputtering, Thin Solid Films, 111, 167.
- Minami, T., Sato, H., Nanto, H., Takata, S., 1986, Highly conductive and transparent silicon doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering, Japanese Journal of Applied Physics, 25, L776.
- Minami, T., Sato, H., Nanto, H., Takata, S., 1989, Heat treatment in hydrogen gas and plasma for transparent conducting oxide films such as ZnO, SnO₂ and indium tin oxide, Thin Solid Films, 176, 277.
- Minami, T., Sato, H., Takata, S., Ogawa, N., Mouri, T., 1992, Large-area milky transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering, Japanese Journal of Applied Physics, 31, L1106.
- Minami, T., Takeda, Y., Takata, S., Kakumu, T., 1997, Preparation of transparent conducting In₄Sn₃O₁₂ thin films by DC magnetron sputtering, Thin Solid Films, 13, 308.
- Minami, T., 1999, Transparent and conductive multicomponent oxide films prepared by magnetron sputtering, Journal of Vacuum Science and Technology, A17, 1765.
- Minami, T., 2000, New n-type transparent conducting oxides, MRS Bulletin, 25, 38.
- Minami, T., 2005, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, Semiconductor Science and Technology, 20, S35–S44.
- Morkoc, H., S., Strite, G., B., Gao, Lin, M., E., Sverdlov, B., Burns, M., 1994, Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies, Journal of Applied Physics, 76, 1363.
- Moss, T. S., 1954, The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide, Proceedings of the Physical Society. Section B, 67, 775.
- Nakada, T., Ohkubo, Y., Kunioka, A., 1991, Effect of water vapor on the growth of textured ZnO-based films for solar cells by DC-magnetron sputtering, Japanese Journal of Applied Physics, 30, L3344.
- Norton, D., P., Heo, Y., W., Ivill, M., P., Ip, K., Pearton, S., J., Chisholm, M., F., Steiner, T., 2004, ZnO: growth, doping & processing, Materials Today, 34.

- Nunes, P., Fernandes, B., Fortunato, E., Vilarinho, P., Martins, R., 1999, Performances presented by zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 337, 176-179.
- Nunes, P., Fortunato, E., Tonello, P., Fernandes, F., B., , Vilarinho, P., Martins, R., 2002, Effect of dopant elements on the properties of ZnO thin films, *Vacuum*, 64, 281-285.
- Pushparajah, P., Aroft, A. K., Radhakrishna, S., 1994, Physical properties of spray pyrolysed pure and doped ZnO thin films, *Journal of Physics D: Journal of Applied Physics*, 27, 1518
- Ramaiah, K., S., Raja, V., S., Bhatnagar, A., K., Tomlinson, R., D., Pilkington, R., D., Hill, A., E., Chang, S., J., Su, Y., K., Juang, F., S ., 2000, Optical, structural and electrical properties of tin doped indium oxide thin films prepared by spray-pyrolysis
- Rao, C., R., R., IUPAC (International Chemistry of Pure and Applied Chemistry), Reprinted From *Chemistry of Advanced Materials*, Blackwell Scientific Publications, 1992.
- Reddy, K., T., Ramakrishna, Shanthini, G., M., , Johnston, D., and. Miles, R., W., 2003, Highly transparent and conducting CdO films grown by chemical spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 427, 397-400.
- Rose, A., 1963, "Concepts in Photoconductivity and Allied Problems", Interscience Publishers a division of John Wiley & Sons, New York, London.
- Rusu, R., S., Rusu, G., I., 2005, On the electrical and optical characteristics of CdO thin films, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7 (3), 1511.
- Santana, G., Morales-Acevedo, A., Vigil, O., Vaillant, L. Cruz, F., Contreras-Puente, G pyrolysis, *Thin Solid Films*, 373, 235-238., 2000, Structural and optical properties of ZnO-CdO thin films obtained by spray
- Sato, H., Minami, T., Takata, S., Yamada, T., 1993, Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 236, 27.
- Schroder, D., K., 1990, *Semiconductor Material and Device Characterization*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc.
- Shen, H., Pamulapati, J., M., Taysing, Wood, M., C., Lareau, R., T., Ervin, M., H., Mackenzie, J., D., Abernathy, C., R., Pearton, S., Ren, J., F., Zavada, J. M., 1999, 1.55 μm Er-doped GaN LED, *Solid-State Electronics*, 43, 123.
- Studenikin, S., A., Golego, N., Cocivera, M., 1998, Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution, *Journal of Applied Physics*, Vol:83, No:4, 2104-2111.

- Suzuki, S., Miyata, T., Minami, T., 2003, P-type semiconducting $\text{Cu}_2\text{O-CoO}$ thin films prepared by magnetron sputtering, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A 21, 1336.
- Swanepoel, R., 1983, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon films, *E: Science instrument*, 16, 1214.
- Sze, S., M., 1985, *Semiconductor Devices, Physics and Technology*, John Wiley & Sons, Bell Telephone Laboratories, Inc.
- Tabet-Derraz, H., Benramdane, N., Nacer, D., Bouzidi, A., Medles, M., 2002, Investigations on $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ thin films obtained by spray pyrolysis, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 73, 249.
- Tate., J., Jayaraj., M., K., Draeseke, A., D., Ulbrich, T., Sleight, A., W., Vanaja, K., A., Nagarajan, R., Wager, J., F., Hoffman, R., L., 2002, P-type oxides for use in transparent diodes, *Thin Solid Films*, 411, 119.
- Thomas, D., G., Lander, J., J., 1956, , Hydrogen as a Donor in Zinc Oxide *Journal of Chemical Physics*, 25, 1136.
- Thompson, T., D., 1991, A blue emitting ZnSe LED operating by impact ionization, *Semiconductor Science and Technology*, 6, 1015.
- Turton, R., 2004, *The Physics of Solids*, Oxford University Press Inc. New York.
- Un'no, H., Hikuma, N., Omata, T., Ueda, N., Hashimoto, T., Kawazoe, H., 1993, Preparation of $\text{MgIn}_2\text{O}_{4-x}$ thin films on glass substrate by RF sputtering, *Japanese Journal Applied Physics*, 32, L1260.
- Van der Walle, C., 2000, , Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide *Physical Review Letters*, 85, 1012.
- Vanheusden, K., Seager, C., H., Warren, W., L., Tallant, D., R., Voigt, J., A., Gnade, B., E., 1996, Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders, *Journal of Applied Physics*, 79, 7983.
- Vigil, O., Vaillant, Cruz, L., F., Santana, G., Morales-Acevedo, A., Contreras-Puente, G., 2000, Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films, *Thin Solid Films* 361-362, 53-55.
- Windisch, C., F., Exarhos, G., J., Ferris, K., F., Engelhard, M., H., Stewart, D., C., 2001, Infrared transparent spinel films with p-type conductivity, *Thin Solid Films*, 45, 398.
- Yanagawa, K., Ohki, Y., Omata, T., Hosono, H., Ueda, N., Kawazoe, H., 1994, Preparation of $\text{Cd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Sb}_2\text{O}_6$ thin film on glass substrate by radio frequency sputtering, *Applied Physics Letter*, 65, 406.

Zhang, S., B., Wei, S.-H., Zunger A., 2001, Intrinsic n -type versus p -type doping asymmetry and the defect physics of ZnO, Physical Review B 63, 075205.

Zhang, X., Li, M. L., Chen, T. L., Bian, J. M., Zhang, C. Y., 2005, Structural and optical propeties of ZnMgO thin films deposited by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 492, 248.

Zorpette, G., 2002, Let There be Light, IEEE Spectrum, 39, 70.