

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Deniz Kadir TAKCI

**PFCVAD (ATMALI FİLTRELİ KATODİK VAKUM ARK
DEPOLAMA) SİSTEMİYLE ZnO:Al (AZO) BİLEŞİKLERİNİN
ÜRETİLMESİ VE FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2014

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PFCVAD (ATMALI FİLTRELİ KATODİK VAKUM ARK DEPOLAMA)
SİSTEMİYLE ZnO:Al (AZO) BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİLMESİ VE
FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Deniz Kadir TAKCI

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez / /2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Yrd. Doç. Dr. Şadi YILMAZ
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Ramazan ESEN
ÜYE

.....
Prof. Dr. Birgül YAZICI
ÜYE

.....
Prof. Dr. Hamide KAVAK
ÜYE

.....
Doç. Dr. Hülya METİN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2013D43**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**PFCVAD (ATMALI FİLTRELİ KATODİK VAKUM ARK DEPOLAMA)
SİSTEMİYLE ZnO:Al (AZO) BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİLMESİ VE
FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Deniz Kadir TAKCI

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Şadi YILMAZ
Yıl: 2014, Sayfa: 169

Jüri : Prof. Dr. Ramazan ESEN
: Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Prof. Dr. Hamide KAVAK
: Doç. Dr. Hülya METİN
: Yrd. Doç. Dr. Şadi YILMAZ

Bu çalışmada Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama (PFCVAD) yöntemi ile alüminyum katkılı çinko oksit ince filmler (ZnO:Al) oda sıcaklığında silisyum alt taban üzerine üretildi. Elde edilen filmlerin optiksel, yapısal, elektriksel ve fotovoltaiik özelliklerinin alüminyum katkılama değişiminden nasıl etkilendiği araştırıldı.

Anahtar kelimeler: Filtreli Katodik Vakum Ark, ZnO:Al, AZO ince film, Fotovoltaiik

ABSTRACT

PhD THESIS

DEPOSITION AND PHOTOVOLTAIC CHARACTERIZATION OF ZnO:Al COMPOUNDS BY PULSED FILTERED CATHODIC VACUUM ARC DEPOSITION TECHNIQUE

Deniz Kadir TAKCI

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSIC**

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Şadi YILMAZ

Year: 2014, Pages: 169

Jury : Prof. Dr. Ramazan ESEN

: Prof. Dr. Birgül YAZICI

: Prof. Dr. Hamide KAVAK

: Assoc. Prof. Dr. Hülya METİN

: Asst. Prof. Dr. Şadi YILMAZ

In this study, aluminum doped zinc oxide thinfilms (ZnO:Al) were produced at room temperature on silicon substrates by a pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition system. Furthermore, the influences of the change in aluminum doping on the optical, structural, electrical and photovoltaic properties were investigated for the produced Al-ZnO thin films.

Key Words: Filtered cathodic vacuum arc, ZnO:Al, AZO thin film, Photovoltaic

TEŞEKKÜR

Bu tezin yönetiminde ve oluşumunda aynı zamanda çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunların çözümünde her türlü desteğini esirgemeyen, çalışmalarımda beni yönlendiren, çalışma yapmak için bütün olanakları sağlayan hocam Prof. Dr. Ramazan ESEN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren danışmanım Yrd. Doç. Dr. Şadi YILMAZ' a ve yardımlarından dolayı hocam Prof. Dr. Hamide KAVAK' a teşekkürlerimi sunarım.

Sayın Doç. Dr. Ebru ŞENADIM TÜZEMEN' e yapıcı ve yönlendirici fikirleriyle çalışmalarına katkıda bulunduğu için teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerim ve ölçümlerim sırasında benden yardımlarını esirgemeyen grup arkadaşlarım Öğr. Gör. Dr. Necdet Hakan ERDOĞAN ve Ar. Gör. İlker ÖZŞAHİN' e yardım ve sabırlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Sayın Yrd. Doç. Dr. Akın BACIOĞLU ile öğrencileri Kemal RÜZGAR ve Oldouz Tofigh KOUZEHKONANİ fotovoltaiik ölçümlerim sırasında yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Grup arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Kamuran KARA, Havva YANIŞ, Öğr. Gör. Dr. Mehmet ESEN' e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve manevi desteğini esirgemeyen nişanlım Yrd. Doç. Dr. Hatice Aysun MERCİMEK' e, teşekkürü bir borç bilirim.

Böyle yoğun bir çalışma sürecinde beni sonuna kadar maddi manevi olarak destekleyen ve her türlü fedakârlığı gösteren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
ÇİZELGELER DİZİN	XIV
1.GİRİŞ	1
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
3.MATERYAL VE METOD	11
3.1. ZnO' nun Temel Özellikleri	11
3.1.1. Giriş	11
3.1.2. Kimyasal Özellikler	12
3.1.3. Fiziksel Özellikler	13
3.1.3.1. Kristal Yapısı	13
3.1.3.2. Mekanik Özellikler	15
3.1.3.3. Elektriksel Özellikler	15
3.2. ZnO İnce Filmlerin Depolamasında Kullanılan Bazı Üretim Yöntemleri	16
3.2.1. Giriş	16
3.2.2. Radyo Frekans Magnetron Söktürme Yöntemi	17
3.2.3. Moleküler Demet Epitaksiyel Yöntemi (Molecular-Beam Epitaxy MBE)	18
3.2.4. Atmalı-Lazer Depolama	18
3.2.5. Kimyasal Buhar Depolama	20
3.2.6. Filtreli Katodik Vakum Arklar	20
3.2.6.1 Giriş	20
3.2.6.2. Ark İnce Film Depolama	21
3.2.6.3. Ark İyon Kaynağı	22
3.2.6.4. Katodik Ark Bileşenleri	22
3.2.6.5. Ark Deşarjı	23

3.2.6.6. Atmalı ve Sürekli CVA.....	24
3.2.6.7. Katot Spotları	25
3.2.6.8. Spot Başına Akım	25
3.2.6.9. Akım Yoğunluğu.....	25
3.2.6.10. İyon Hızları	26
3.2.6.11. İyon Yük Durumları.....	27
3.2.6.12. Spot Türleri	27
3.2.6.13. Tersinir Hareket	28
3.2.6.14. Plazma ve Makroparçacık Taşınması.....	29
3.2.6.15. MP Filtresi Dizayn Kriteri	30
3.2.6.16. Manyetik Filtre Çeşitleri	32
3.2.6.17. Bir Depolama Tekniği Olarak Filtreli Katodik Vakum Ark	37
3.2.6.18. Filtreli Katodik Vakum Ark daki Son Gelişmeler	39
3.2.6.19. Motivasyonlar	40
3.3. Optik Özelliklerin Sınıflandırılması.....	41
3.3.1. Yansıma	43
3.3.1.1. Dağınık yansıma	44
3.3.1.2. Düzgün Yansıma.....	45
3.3.2. Kubelka-Munk Teorisi.....	45
3.3.3. Yarıiletkenlerde Temel Soğurma	47
3.3.3.1. Bantlararası ve Safsızlık Soğurması.....	47
3.3.3.2. Soğurma ve Kazancın Temel Teorisi.....	49
3.3.3.3. Direkt Bantlar Arası Soğurma.....	53
3.3.3.4. Mutlak Sıfırda Soğurma.....	53
3.4. P-N eklemi	59
3.4.1. Giriş.....	59
3.4.2. Kontak Potansiyeli	59
3.4.3. İleri ve Ters Öngerilim Uygulanmış eklemler; Kararlı Durum Şartları....	62
3.4.4. Bir Eklemden Akım Akısının Niteliksel Tanımı	62
3.5. Heteroeklem	68
3.6. Fotovoltaik Etki ve Fotovoltaik Pillerin Çalışma Prensipleri	71

3.7. Film Karakterizasyonu	74
3.7.1. Optiksel Karakterizasyon	74
3.7.1.1. Film Kalınlığı Hesabı	74
3.7.1.2. Soğurma Katsayısının Hesaplanması	75
3.7.1.3. Yasak Enerji Aralığının Hesaplanması	80
3.7.2. ZnO' nun Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi	81
3.7.2.1. XRD Analizi	81
3.7.2.2. XPS Analizi	83
3.7.2.3. Raman Analizi	85
3.7.3. ZnO' nun Yüzey Yapısının İncelenmesi	89
3.7.3.1. Yüzey Görüntülenmesi	89
3.7.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	90
3.7.4. Hall Analizi	94
3.7.4.1. Mobilite	94
3.7.4.2. Direnç	96
3.7.4.3. Hall Etkisi Olayı	100
3.7.4.4. Hall Etkisi ve Lorentz Kuvveti	100
3.7.4.5. Van Der Pauw Tekniği	102
3.7.4.6. Direnç ve Hall Ölçümleri	105
3.7.4.7. Örnek Geometrisi	105
3.7.4.8. Direnç Ölçümleri İçin Tanımlar	106
3.7.4.9. Direnç Ölçümleri	106
3.7.4.10. Direnç Hesaplamaları	107
3.7.4.11. Hall Ölçümü İçin Tanımlar	108
3.7.4.12 Hall Etkisi Ölçüm Sistemi ve Ölçme Tekniği	108
3.7.4.13. Hall Hesaplamaları	110
3.7.5. Güneş Pili Karakterizasyonu	111
3.7.5.1. Aydınlik ve Karanlık koşul altında (I-V) akım-gerilim ölçümleri ...	112
3.7.5.2. Kısa Devre Akımı	113
3.7.5.3. Açık Devre Gerilimi	114
3.7.5.4. Doluluk Faktörü	115

3.8. Deneysel Düzenek ve Süreçler.....	116
3.8.1. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Sistemi	116
3.8.2. PFCVAD Sisteminin Yapısı	117
3.8.2.1. Reaksiyon Odası	118
3.8.2.2. Birincil ve Turbomoleküler Pompa Sistemi.....	118
3.8.2.3. Atmalı Plazma Ark Kaynağı	119
3.8.2.4. Gaz Akış-Basınç Kontrol Sistemi	121
3.8.3. Katot.....	123
3.8.4. Alt Tabanlar	123
3.8.5. PFCVAD Sistemi İle Plazma Üretimi ve Taşınması	124
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	125
4.1. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnO:Al İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	125
4.2. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnO:Al İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi.....	131
4.2.1. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnO:Al İnce Filmlerin Raman Özelliklerinin Belirlenmesi	133
4.2.2. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnO:Al İnce Filmlerin XPS Özelliklerinin Belirlenmesi	135
4.3. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnO:Al İnce Filmlerin Yüzey Görüntülerinin İncelenmesi	140
4.4. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnO:Al İnce Filmlerin Fotovoltaik Özelliklerinin Belirlenmesi	143
4.5. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnO:Al İnce Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	151
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	155
KAYNAKLAR	159
ÖZGEÇMİŞ	169

Şekil 3.1. ZnO'nun kristal yapılarının gösterimleri (a) Kaya tuzu, (b) Zinc Blende, (c)Wurtzite	14
Şekil 3.2. Atmalı lazer depolama sisteminin şematik diyagramı	19
Şekil 3.3. Katodik vakum arkın başlıca bileşenlerinin şematik gösterimi	23
Şekil 3.4. Ark spotlarının aksi yönüne doğru ayrılan plazma jetlerinin görüntüsü.....	29
Şekil 3.5. 90° eğimli filtrenin şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.6. S-şekilli manyetik filtre.....	34
Şekil 3.7. Diyagram (a) ve fotoğraf (b) bir duble eğimli düzlem sapmalı (off-plane) filtreye aittirler ve (c) bir duble eğimli düzlem sapmalı filtreye donanmış FCVA sisteminin şematik gösterimi. Duble eğimli düzlem sapmalı filtreye bir kenardan bakıldığında iki boyutlu şekilde 90°eğimli bir filtre gibi görüldüğü not edilmelidir	36
Şekil 3.8. Yukarı kısmı 90° ve dip kısmı S şekilli serbest manyetik filtre.....	37
Şekil 3.9. Optik ortama gelen ışığın yansıması, yayılması ve iletimi	41
Şekil 3.10. Bir ışık ışını bir optik ortam boyunca yayılırken oluşabilecek olaylar.....	42
Şekil 3.11. Yansımanın iki bileşeni (düzgün ve dağınık yansıma) (n, normal)	44
Şekil 3.12. Düzgün Yansıma	45
Şekil 3.13. Kubelka-Munk sisteminin şematik gösterimi	46
Şekil 3.14. Yarıiletkenlerdeki farklı soğurma süreçleri (a) gerçek uzay ve (b) karşıt uzay: (1) bantdan banda (2) iletkenlik bant arası (3) valans bant arası (4) vericiden iletkenlik bandına (5) alıcıdan valans bandına (6) valans bandından vericiye (7) alıcıdan iletkenlik bandına ve (8) vericiden alıcıya geçişler.....	48
Şekil 3.15. Yarıiletkenlerdeki Bloch fonksiyonlarının şematik temsili: (a) periyodik potansiyel (b) dolu dalga fonksiyonu (c) hücre periyodik kısmı U_k ve (d) düzlem dalga kısmı	55

Şekil 3.16. E-k diyagramında direk optiksel geçiş için k' nın korunumunu açıklayan düşey geçiş.....	57
Şekil 3.17. Denge durumundaki bir p-n eklemine nitelikleri: (a) p-tipi ve n-tipi materyalin yalıtılmış nötral bölgeleri ve yalıtılmış bölgeler için enerji bantları (b) geçiş bölgesindeki uzay yükünü, oluşan elektrik alan $\mathcal{E}$, kontak potansiyeli V_0 ve enerji bantlarının ayrılışını gösteren eklem (c) geçiş bölgesi içindeki parçacık akışının dört bileşeninin yönü ve oluşan akım yönleri.....	60
Şekil 3.18. Bir p-n eklemineki ön gerilimin etkisi: (a) denge durumunda (b) ileri ön gerilim uygulandığında (c) ters ön gerilim uygulandığında, geçiş bölgesi genişliği ve elektrik alan, elektrostatik potansiyel, enerji bant diyagramı ve W genişliği içinde parçacık akısı ve akım yönü.....	63
Şekil 3.19. Bir p-n eklemineki I-V karakteristiği.....	68
Şekil 3.20. p-n yapıdaki güneş pilinin şematik gösterimi	72
Şekil 3.21. Monokromatik bir aydınlatma için, e-d çifti üretim hızı ve güneş pilinde kısa devre akımının oluşumu	74
Şekil 3.22. İnce bir tabakadaki soğurma	77
Şekil 3.23. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi.....	78
Şekil 3.24. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi.....	81
Şekil 3.25. XRD (X Ray Diffraction, X ışınları Kırınımı) cihazı	83
Şekil 3.26. XPS ölçüm sistemi ve şematik gösterimi.....	84
Şekil 3.27. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması.....	86
Şekil 3.28. Rayleigh Saçılması.....	87
Şekil 3.29. Raman Spektrofotometresinin bileşenleri	89
Şekil 3.30. AFM (Atomik kuvvet mikroskop) sistemi ve denge çubuğunu şematik Görünüşü.....	91
Şekil 3.31. Uç-numune yüzeyi arasındaki van der Waals kuvvetinin mesafe ile Değişimi	92
Şekil 3.32. AFM Cihazı.....	93

Şekil 3.33. Bir yarıiletken içindeki bir elektronun şematik yörüngesi. (a) Rastgele ısısal hareket. (b) Gelişigüzel ısısal harekete ve uygulanan bir elektrik alana bağlı birleştirilmiş hareket	95
Şekil 3.34. n-tipi bir yarıiletkende iletkenlik süreci (a) ısısal denge durumunda ve (b) bir öngerilim şartı altında.....	97
Şekil 3.35. L uzunluğu ve A kesitsel alanıyla birlikte düzgün şekilde katkılanmış bir yarıiletken çubukta akım iletimi	99
Şekil 3.36. Manyetik alan ve Lorentz kuvveti.....	102
Şekil 3.37. Van Der Pauw Tekniği.....	103
Şekil 3.38. Hall voltajı ölçme düzeneği.....	104
Şekil 3.39. Hall ölçümünde kullanılan örnek geometrileri	105
Şekil 3.40. Hall Ölçüm Sistemi	109
Şekil 3.41. Güneş pilinin elektriksel eşdeğer devresi.....	111
Şekil 3.42. Işığın, diyotun I- V karakteristiği üzerine etkisi	112
Şekil 3.43. Güneş pilinin kısa devre akımı	113
Şekil 3.44. Güneş pilinin I- V eğrisindeki açık devre gerilimi.....	114
Şekil 3.45. Kırmızı çizgi çıkış akımını, mavi çizgi gücü temsil etmektedir. V_{mp} ve I_{mp} değerleri gerilimin ve akımın maksimum olduğu değerleri gösterir.....	115
Şekil 3.46. Doğrusal ölçekte karanlık koşuldaki I- V eğrisi	116
Şekil 3.47. PFCVAD sisteminin şematik gösterimi	117
Şekil 3.48. Reaksiyon odasının dıştan görünüşü.....	118
Şekil 3.49. Birincil ve turbo moleküler pompa görüntüsü	119
Şekil 3.50. Plazma ark kaynağı	120
Şekil 3.51. Mini tabanca şematik gösterimi	120
Şekil 3.52. Mini tabanca görüntüsü.....	121
Şekil 3.53. Gaz akış basınç kontrol sisteminin görüntüsü.....	122
Şekil 3.54. Azot jenaratörü ve oksijen tüpünün görüntüsü	123
Şekil 4.1. $7.0 \times 10^{-2} Torr$ basınç ve $600 V$ ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin toplam yansıma (düzgün ve dağınık) eğrileri.....	126

Şekil 4.2.	$7.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin dağınık yansıma eğrileri.....	127
Şekil 4.3.	$7.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin F(R) grafiği	128
Şekil 4.4.	$7.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin $F(R)*E)^2$ nin E' ye karşı grafiği (1.5 ve 4.5 eV arası)	129
Şekil 4.5.	$7.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin $F(R)*E)^2$ nin E' ye karşı grafiği (2.85 ve 3.75 eV arası)	130
Şekil 4.6.	$7.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin XRD grafiği.....	131
Şekil 4.7.	$7.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin FWHM ve tanecik büyüklüğü (D) değişimi grafiği.....	133
Şekil 4.8.	$7.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin Raman grafiği.....	134
Şekil 4.9.	$7.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan katkısız ZnO:Al' nin Zn2p bölgesi.....	136
Şekil 4.10.	$7.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan katkısız ZnO:Al' nin O1s bölgesi.....	136
Şekil 4.11.	$7.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan katkısız ZnO:Al' nin Al2p bölgesi	137

Şekil 4.12. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan 10% katkı ZnO:Al' nin Zn2p bölgesi.....	137
Şekil 4.13. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan 10% katkı ZnO:Al' nin O1s bölgesi.....	138
Şekil 4.14. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan 10% katkı ZnO:Al' nin Al2p bölgesi	138
Şekil 4.15. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin AFM (2D) grafiği.....	141
Şekil 4.16. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin AFM (3D) grafiği.....	142
Şekil 4.17. Fotovoltaik ölçümünde kullanılan devre şeması ve düzeneği.....	144
Şekil 4.18. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine depolanan katkısız ZnO' nun karanlıkta ve aydınlıkta J-V grafiği	145
Şekil 4.19. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine depolanan 2% Al katkı ZnO' nun karanlıkta ve aydınlıkta J-V grafiği	146
Şekil 4.20. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine depolanan 4% Al katkı ZnO' nun karanlıkta ve aydınlıkta J-V grafiği	147
Şekil 4.21. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine depolanan 6% Al katkı ZnO' nun karanlıkta ve aydınlıkta J-V grafiği	148
Şekil 4.22. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine depolanan 10% Al katkı ZnO' nun karanlıkta ve aydınlıkta J-V grafiği	149

Şekil 4.23. Farklı Al konsantrasyonuna karşı R(direnç) grafiği.....	153
---	-----

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 3.1. ZnO' nun sahip olduğu çeşitli nitelikler	12
Çizelge 4.1. Katkısız ve Al katkılı ZnO ince filmlerin yapısal karakteristiklerinin karşılaştırılması	132
Çizelge 4.2. Katkısız ve 10% Al katkılı ZnO ince filmlerin bağlanma enerjisi	139
Çizelge 4.3. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerin RMS değerleri	143
Çizelge 4.4. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin V_{OC} ve I_{SC} derleri	150
Çizelge 4.5. ZnO ince filmlerin Hall etkisi ölçüm sonuçları	152

1. GİRİŞ

Periyodik tablodaki IIB – VIA grubu elementlerinden oluşan bileşiklerinin sayabileceğimiz temel özellikleri; iletim ve değerlik bantları arasında oldukça geniş bant aralığı sağlayan yüksek iyoniklikleri ve geniş bant aralıklarının da direk bant aralığı olması, soğurma ve lüminesans için yüksek optik geçirgenlik olanağına sahip olmalarıdır. Fotoelektrik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılan aygıtlara baktığımız zaman II-VI grubu bileşiklerinin ve bu grup içinde yer alan çinko oksit (ZnO) ince filmlerinin önemi görülmektedir.

ZnO oda sıcaklığında 3.3 eV'luk geniş enerji bant aralığı ve yüksek eksitonik bağlanma enerjisi (60 meV) ile yaygın kullanılan bir malzemedir. Çinko oksit (ZnO) günümüzde birçok teknolojik uygulamaları olan ve potansiyel olarak birçok yeni uygulama alanı olan bir yarıiletkenidir. Bu uygulamaları:

- Morötesi (UV) ışık yayıcılar (LED'ler ve ışıklı paneller),
- Spin fonksiyonel aygıtlar (polarize ışık yayıcılar, Spin alan etkili transistörler s-FET, kuantum bazlı sayısal aygıtlar),
- Biyo-algılayıcılar,
- Gaz algılayıcılar,
- ZnO nanorod aygıtlar,
- Yüzey akustik dalga (SAW) aygıtları,
- Işık geçirgen elektronik uygulamalar (gösterge panelleri), gibi ana hatlarıyla listelemek mümkündür.

III grubu metal katkılayıcılar örneğin Al, In, Ga uygun bir şekilde katkıldığında ZnO ince filmlerinin elektriksel iletkenliği artar, dirençleri azalır ve aynı derecede ısısal dengeleri gelişir. Alüminum katkılı ZnO (ZnO:Al veya AZO) optik geçirgen, iletken filmler, elektriksel ve optiksel uygulama alanlarında fonksiyonel materyal olarak karşımıza çıkmaktadır.

Görünür dalga boyundaki, yüksek elektriksel iletkenlikleri ile geçirgenlikleri bilimsel araştırmalarda ve geçirgen elektrot, LEDs, LDs (Lazer Diyot), güneş enerjisi

hücreleri (güneş pillerinde), OLEDs' ler için anot elektrodu, dokunmatik ekranlar gibi teknolojik uygulamalarda dikkat çekicidir.

Bilindiği gibi, güneş pili bir yarıiletken aygıt düzeneğidir ve fotovoltaiik ilkeye dayalı olarak çalışır. Çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlardan oluşan n tipi yarıiletken malzeme ile çoğunluk yük taşıyıcıları deşiklerden oluşan p tipi yarıiletken malzeme yan yana getirilir bu sayede bir eklem bölgesi oluşturulur. Işık bu eklem bölgesine düşürülürse dış devreden bir akım geçer. p-n eklemi birleşim bölgesinde, elektronlar p tipi bölgeye geçerek birleşme yüzeyine yakın bölgelerde deşik yük taşıyıcıdaki elektron eksikliğini tamamlayıp (-) iyonlar oluştururken, n tipi bölgede de (+) iyon bariyeri oluşacaktır. Dış etki olmazsa bu enerji bariyeri akımın geçmesini önleyecektir. Işık bu bölgeye düşerse, yük taşıyıcı elektronlar çok az oranlarda olduğundan, bir valans elektronuna enerjisini bırakacak ve onu p tipi bölgeye doğru itecektir. Dış devre akımı ise p'den n'ye doğru olacaktır. Uygulama için yüksek kalitede ince AZO film hazırlamada filmin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerini analiz etmek çok önemlidir.

ZnO yarıiletken ince filmler magnetron söktürme, metal organik kimyasal buhar depolama, termal buharlaştırma gibi çeşitli yöntemlerle üretilebilir. Bu tezde ZnO:Al yarıiletken ince filmler atmalı filtreli katodik vakum ark depolama yöntemiyle üretildi.

Katodik plazma ark depolama tekniği fiziksel buhar depolama sistemleri içindeki önemli yöntemlerdendir. Yarıiletken ince filmlerin depolama sistemleri içinde plazma yardımcı atmalı filtreli katodik vakum ark depolama sistemi yeni gelişmekte olup, düşük alt taban sıcaklıklarında iyi tutunmuş yüzey morfolojisi kontrol edilebilen, yüksek yoğunluklu bileşik filmlerin sentezi için uygun bir sistemdir. Katodik ark, katot yüzeyindeki ark deşarj yayınlama sisteminin katodu erozyona uğratarak buharlaştırmasıyla oluşur ve sistemde reaktif gazı ihtiyaç duyulmaz. Katot, metal, metal alaşım veya yarıiletken olabilir.

Ark kaynağından yayınlanan plazma; elektronlar, iyonlar ve makro parçacıklar ve nötral metal buharı içerir. Nötral metal buharı, kütle transferinin küçük bir kısmını oluşturur. Bu nedenle ark kaynağından kaplama materyal akısı, tümüyle iyonlar ve makro parçacıklardan oluşur ve üretilen iyonların ortalama kinetik

enerjileri 10 ile 100 eV arasındadır. Ortalama iyon enerjisi katot ile anot arasındaki potansiyel farktan daha büyüktür. Bu fiziksel karakteristikler, kaplanan filmler için film morfolojisinin kontrolü, düşük örnek sıcaklığı, yüksek film yoğunluğu, yüksek film tutunması, bileşik filmlerin verimli sentezi ve düzgünlük gibi avantajlar sunmaktadır.

Bölümümüzde mevcut olan PFCVAD sistemi; silindirik vakum odası paslanmaz çelikten yapılmıştır (486 mm çap ve 385 mm uzunluk) ve turbomoleküler pompa kullanılarak (500 lt s^{-1}) taban basıncı 1.3×10^{-8} Torr'a kadar düşürülebilmektedir. Plazma kaynağı katot, anot ve odaklama bobininden oluşan vakum mini tabancadır (RHK Arc-20). Yalıtkan bir seramik ark kaynağının pozitif kutbunun filtre bobini yoluyla bağlandığı katot ve anodu birbirinden ayırır. Ark 24 kV ve 60 μs de oluşturularak ve filtre olarak 90 derece eğimli selenoid bir filtre kullanılmaktadır.

ZnO:Al yarıiletken ince filmleri PFCVAD yöntemi ile üretildi. Bu işlem için hedef olarak metalik % 0-2-4-6-10'luk (2,4,6,10%) katkılı alüminyum-çinko ((1 mm çaplı ve saflığı 99.99%) ve oksijen (saflığı 99.999%)) tel kullanıldı. Filmler yönelimi (100) olan Boron katkılı p tipi tek kristal silisyum alt tabanlar üzerine üretildi. Oksijen gaz girişi gaz akış basınç kontrol sistemi ile kontrol edilerek ve oksijen basıncı $10^{-2} - 10^{-4}$ Torr civarında tutuldu.

Son olarak, farklı katkılama konsantrasyonlarında elde edilen ZnO:Al 'e Atmalı Katodik Vakum Ark Depolama yöntemiyle üretildi ve elde edilen filmlerin optiksel, yapısal, elektriksel ve fotovoltajik analizleri yapılarak elde edilen sonuçların bilimsel ve teknolojik önemi tartışıldı.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, Galyum katkılı çinko oksit (GZO), organik güneş hücreleri ve organik ışık yayan diyotları içeren bir dizi moleküler elektronik cihazlarda, indiyum ince oksit elektrotlarının yerine geçmek üzere, ümit verici saydam iletken oksit olmak için elektrik iletkenliği ve termal stabiliteye sahiptir. GZO'nun yüzey kimyası kompleksdir ve adsorbatların neden olduğu bant bükmesi ve yük transferi ile iş fonksiyonu etkilenen ZnO'nun hidroliz kimyası hakimdir. GZO elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri ve yüzey kimyasal içeriğinin kapsamlı bir karakterizasyonu hem solüsyon hem de yüzey adsorbe redoks prob molekülleri kullanılarak ortaya konmuştur. GZO yüzey, (i) hidriodik asit aşındırma, (ii) potasyum hidroksit aşındırma, (iii) RF oksijen plazma aşındırma ve (iv) yüksek vakum argon-iyon püskürtme ön işlemlerini takiben monokromatik X-ray fotoelektron spektroskopisi ve ultraviyole fotoelektron spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. GZO elektrotları için O 1s spektrumu, ön işlemler ile çeşitlilik gösteren nispeten yakın-yüzey içeriğiyle, sitokiyometrik oksit örgü, örgü kusurları, hidroksilite türler ve karbonlu kirliliklerden katkılara sahiptir. Solüsyon aşındırma prosedürleri, GZO elektrotlarının iyonizasyon potansiyeli ve iş fonksiyonlarında bir artışla sonuçlanır fakat kimyasal bir prob molekülü için yük transfer oranını önemli düzeyde etkileyen farklı yakın yüzey Zn:Ga atomik oranları elde edilir. Yakın yüzey kimyasal içeriği hem solüsyon hem de bağlı prob moleküllere transfer edilen elektron oranını önemli düzeyde etkiler ve yüzey iş fonksiyonunun kontrolünde dominant faktör olduğu gözlenmiştir (Ratcliff ve ark, 2012).

Bu çalışmada, Al ve Y katkılı ZnO (AZOY) saydam iletken oksit (TCO) ince filmler, AZOY/n-Si heteroeklem formunda güneş hücreleri oluşturmak için, atmalı lazer depolama (PLD) ile ilk olarak n-Si alttabanlara depolanmıştır. Bununla birlikte AZOY emici tabakaların özellikleri AZOY/n-Si heteroeklem güneş hücrelerin performansı için kritiktir. AZOY ince filmlerin özelliklerini tahmin etmek için, çeşitli alttaban sıcaklıkları (Ts) ile cam alttabanların yüzeyine depolanmış filmler analiz edilmiştir. Deneysel sonuçlara bağlı olarak, AZOY ince filmlerin optimal elektriksel özellikleri ($2.8 \pm 0.14 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ dirençlilik, $27.5 \pm 0.55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ taşıyıcı

hareketlilik ve $8.0 \pm 0.24 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ taşıyıcı konsantrasyonu) 400°C Ts' de elde edilebilmiştir. Ve AZOY' nin yüksek bir optik geçirgenliği aynı Ts altında görülebilir bölgede %80'nin (cam alttaban) üzerinde olduğu tahmin edilmiştir. AZOY/n-Si heteroeklem güneş hücreler için, AZOY ince filmler, yalnızca bir yayıcı tabaka materyali olarak değil aynı zamanda bir yansımaya karşı kaplı ince film olarak da hareket etmektedir. Böylece, $31.51 \pm 0.186 \text{ mA/cm}^2$ özellikle yüksek bir kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) AZOY/n-Si heteroeklem solar hücreler için kazanılmıştır. Cihaz yapısının herhangi bir optimizasyonu olmaksızın AM1.5 bir aydınlatma koşulunda, hücrelerin değişim etkisi ortalama olarak yalnızca %4'de ($0.24 \pm 0.001 \text{ V}$ çok düşük açık-devre voltaj (V_{oc}) ve 0.51 ± 0.011 doluluk oranı (FF)) belirlenmiştir (Hsu ve ark, 2012).

Bu çalışmada, saydam iletken oksitler (TCO), ince ekranlar, fotovoltaiik hücreler, ön cam buz çözücüler, düşük yayınlı pencereler, geçirgen ince film transistörler için geçici elektrotlar gibi ince film elektronik aygıtların çoğu için ön elektrot olarak vazgeçilmezdir. Alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) ince filmlerin en umut verici TCO' lardan biri olduğu gösterilmektedir. Bu çalışmada, üç tabakalı Al-katkılı ZnO (AZO)/ZnMgO/AZO heteroyapılar cam alttabanlar yüzeyinde filtreli katodik ark depolama (FCAD) ile hazırlanmıştır. Düşük direnç, yüksek hareketlilik, yük taşıyıcılarının yüksek sayısı gibi filmlerin optik ve elektriksel özelliklerinin geliştirilmesine olanak sağlayan parametrelerin belirlenmesi çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Yığınlı heteroyapıların optik, elektriksel ve yapısal karakteristikleri üzerinde ZnMgO iç tabakanın kalınlığı ve katkısında modifikasyonların etkisi araştırılmıştır (Gontijo ve ark, 2012).

Bu çalışmada, organik güneş pilleri (OSC'leri), organik yarıiletkenlerin düşük maliyetli ve kolay işleme doğasına sahip, temiz ve yenilenebilir enerji sistemi olarak çok dikkat çekmiştir. İndiyum kalay oksit (ITO) genellikle saydam iletken elektrot olarak OSC' lerde kullanılırken, indiyumun yükselen maliyeti, yüksek sıcaklık süreci ve İTO'nun fakir esnekliği, OSC' leri büyük ölçekli roll-to-roll üretimi ile uyumsuz hale gelmektedir. Bu çalışmada, MoO_3 /ince metal/ MoO_3 'ün üç tabakalı yapısı OSC'ler de ITO elektrot yerine kullanılmıştır. Üç tabakanın optik ve elektriksel özelliklerinin, aracı metal tabakanın inceliğine ve materyale bağlı olduğunu

göstermiştir. 1 güneş AM 1.5 güneş aydınlatmasıyla uyarılma altında % 2.5 kadar maksimum güç dönüşüm verimliliği, ITO-tabanlı aygıtlar için %3.1 maksimum bir verimlilikle karşılaştırıldığında, poli (3-hexylthiophene) (P3HT) ve [6,6]-fenil-C61-butirik asit metil ester (PCBM) bağımlı OSC'ler için kazanılmıştır. Dahası, üçlü tabakanın esnek doğasından dolayı, üç tabakalı elektrotlu OSC'ler iyi mekaniksel esneklik göstermektedir. Esnek aygıtların verimliliği, yalnızca 1.3 cm bir bükülme yarıçapı ile 500 eğilme döngüsünden sonra orijinal performansı %6 oranında azaltılmıştır. Böylelikle, sert/esnek alttaban üzerindeki ITO-serbest cihazların performansı, bu oksit /metal/oksit üç tabakalı elektrot OSC' ler içerisindeki ITO ile yer değiştirme için umut verici olduğunu göstermektedir (Cao ve ark, 2012).

Bu çalışmada, Alüminyum-Boron katkılı n-tipi ZnO (n-AZB) spin coating teknik kullanılarak sol-jel metodu ile p tipi silikon (p-Si) alttaban üzerinde gelişimi rapor edilmiştir. 400-800 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda, n-AZB/p-Si heteroeklemler tavlansmıştır. AZB nanoyapıların kristalize boyutu, tavlama sıcaklığında değişken olmakla birlikte 28'den 38 nm'ye kadar değişkenlik gösterdiği bulunmuştur. AZB'nin bant aralığı, tavlama sıcaklığının 400'den 700 °C'ye artmasıyla 3.29'dan 3.27 eV 'ye kadar azalmıştır, ara yüzeyde Zn₂SiO₄'ün oluşumdan dolayı 800 °C' de 3.30 eV' a artmıştır. Bant aralığı çeşitliliği AZB' de stresi indükleyen tavlama teriminde açıklanmıştır. n-AZB/p-Si heteroeklemler diyot davranışını göstermektedir. En iyi doğrultucu davranışı 700 °C' de incelenmiştir (Kumar ve ark, 2013).

Bu çalışmada, Farklı Al konsantrasyonlu (%1-5 wt) ZnO katkılı ve katkısız ince filmler, cam alttabanlara sol-jel kaplama yöntemi ile depolanmıştır. Grazing incidence X-ray kırınım (GIXRD) çalışmaları, tipik altıgen hekzagonal vürtlü yapı ile poli-kristal olarak filmlerin doğasını teyit etmiştir. Filmler, farklı Al depolama konsantrasyonlarda, kristalit boyutta çeşitlilik ve nispi yoğunluklarda değişim göstermiştir. FE-SEM kullanılarak incelenen filmlerin morfolojik yüzeyleri, tane büyüklüğünün Al katkılama ile daha küçük hale geldiği belirlenmiştir. Optik soğurma ve geçirgenlik üzerine farklı konsantrasyonlu Al' un etkisi, 300-2500 nm dalga boyu aralığında Uv-Vis-NIR spektrofotometre kullanılarak çalışılmıştır. UV soğurma Al depolama üzerine kısa dalga boyuna doğru kaymıştır. Görülebilir

bölgede ortalama geçirgenlik %1-2 wt'e kadar Al katkılı filmler için artmış ve diğer konsantrasyonlar için azalmıştır. Filmlerin karanlık ve foto iletkenlik ölçümleri Al'un ağırlıkça %1-2'e kadar depolamadaki mevcut değerlerinde artışa, diğer konsantrasyonlarda azalışa işaret etmektedir. Fototepki çalışmalarından ölçülen artış ve azalış süresi, katkısız ZnO kıyasla, katkılı filmler için artış zamanının geniş değerlerine işaret etmektedir. Bununla birlikte, ağırlıkça %1-2 Al katkılı filmler, katkı konsantrasyonuna en iyi cevabı göstermiştir. Sıcaklığa bağlı iletkenlikten elde edilen termal aktivasyon enerjisi, Al ağırlıkça %2' kadar katkılama değerinde azalış göstermektedir. Ve 300-400 K sıcaklık aralığında bu konsantrasyonun ötesinde artmıştır (Ganesh ve ark, 2013).

Bu çalışmada, Al katkılı ZnO (AZO) filmler, erimiş silika cam alttaban üzerine, bir direnç kontrol sistemi ile Zn–Al (Al: 3.6 at.%) alaşım hedefi kullanılarak reaktif dc dengelenmemiş magnetron püskürtme metodu ile depolanmıştır. Cam alttaban ve AZO filmler arasına, AZO solüsyon tabakası aktarılmıştır. 200 °C' de depolanmış AZO filmler için, AZO solüsyon tabakanın yokluğunda en düşük dirençlilik $8.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ olarak belirlenmiştir. Oysaki bu 5 nm kalınlığındaki solüsyon tabakası aktarıldıktan sonra, $5.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ a kadar azaltılmıştır. Görülebilir dalga boyunda, tüm filmler için geçirgenlik hemen hemen %80'dir. Solüsyon tabakasının etkisi detaylı bir şekilde analiz edilmiş ve tartışılmıştır. Solüsyon tabakasının eklenmesi AZO filmlerin kristalitesini geliştirebildiği bulunmuştur (Kusayanagi ve ark. 2014).

Bu çalışmada, Mg-Al katkılı ZnO ince filmler radyo-frekans reaktif magnetron püskürtme tekniği ile hazırlanmıştır. X-ışını difraksiyon araştırması, tüm ince filmlerin farklı Mg:Al oranında altıgen vurtzit yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Tüm ince filmler, ZnO'nun (100) yönelimini göstermiştir. Al konsantrasyonu sabitliğini korurken, Mg konsantrasyonu arttığında ilk olarak tanecik büyüklüğü azalmış ve sonra artmıştır. Mg:Al oranı 3:1 olduğunda, tane büyüklüğü maksimuma varmıştır. UV spektrumu, görünen bölgede %80'nin üzerinde geçirgenliğe sahip ince filmler göstermektedir. İnce filmlerin optik bant aralıkları, 0:1,1:1 and 3:1 Mg:Al oranı ile karşılaştırıldığında, sırasıyla 3.31, 3.32 and 3.37eV olarak elde edilmiştir. Fotoluminesans spektroskopisi, tüm ince filmlerin 386, 410,

463 ve 499 nm’de bulunan 4 ana piklere sahip olduğunu göstermektedir. Mavi pikin orjini oksijen boşluğudur. Mg konsantrasyonu sabit kaldığı fakat Al konsantrasyonu artırıldığında, I-V eğrisi doğrultma davranışı oluşturan heteroeklemlerin her ikisi içinde mevcuttur. Mg:Al=1:1 ince filmlerin geçirgenliği Mg:Al=1:0 ince filminden daha yüksektir. Aydınlatmadan sonra, hafifçe I-V eğrisi doğrultma karakterinden sapmıştır (Wang ve ark, 2014).

Bu çalışmada, Geri yansıtıcı materyaller gibi Alüminyum ve Molibden temelli geri yansıtıcılar ve saydam iletken oksit gibi ZnO:Al düşük sıcaklıkta, polietilen naftalat yüzeyine magnetron püskürtme ile depolanmıştır. Yapının final tekstürü ve bileşen materyallerin tabaka kalınlıklarının optimizasyonu, amorf silikon güneş hücreleri için uygulanacak özellikli yapıları elde etmek için yapılmıştır. Bu anlamda, doğrudan kırılğan alttaban üzerine depolanan 235 nm-kalınlıkta alüminyum tabaka yüzeyinde 80 nm-kalınlıkta bir ZnO katmanı için 400-800 nm dalga boyu aralığında %71 ortalama total reflektans değeri elde edilmiştir. Bununla birlikte, bu yapı alttaban yüzeyinde zayıf bir tutunma göstermektedir. Bu sorun, benzer optik özelliklerinin muhafaza edilmesi, metal ve alt-tabaka arasında ince bir Molibden tabaka kullanılarak düzeltilmiştir. Diğer yandan, geri yansıtıcılar, NH₄Cl sulu çözelti ile saydam iletken oksit aşındırmasıyla elde edilmiştir. Aşındırma prosesinden sonra, en yüksek artış, yansıtıcı metal gibi Mo/Al çift tabaka kullanılan numune için kazanılmıştır. Bu durumda, yaklaşık 29 nm’de bir pürüzlülük ve 600 nm’de %25 bir bulanıklık faktörü ortaya konmuştur (Fernández ve ark, 2014).

Bu çalışmada, Altıgen şekilli çinko oksit (ZnO) nanorodlar, basit bir hidrotermal rota tarafından sentezlenmiştir. Bu nanorodlar, optik ve yapısal özellikleri, geliştirilmiş nano skala morfolojileri, yük transferi, poli(3-heksilthiofene) P₃HT:ZnO karışık filmlerin fotovoltaiik özelliklerini çalışmak için, ışık toplamayı kullanarak optimal koşullarda UV-VIS analizi, X-ışını difraksiyon analizi, atomik kuvvet mikroskobu incelemesi, fotoluminesans ve cihaz verimlilik ölçümleri tarafından polimer bir matriks içerisine aktarılmıştır. Sönme katsayısı pikin üzerinde önemli bir kırmızı-kayma ve geliştirilmiş bir absorbsiyon, foton yakalamayı arttırmayı işaret eden polimer matriksde nanorodları içerdiğini gösterilmiştir. Aktif tabaka içindeki ZnO materyalleri ve polimer arasındaki ara yüzey geliştirildiğinden,

tam bir yük transferi 1:1 ağırlık oranında gösterilirken, fotoluminesans çalışmaları, 1:2 ve 1:4 ağırlık oranları için eksik bir yük transferi ortaya koymuştur. Film yüzeylerinde "koni" benzeri yapıların oluşumu, aktif tabakadaki metal elektrot ve aktif tabaka arasındaki temas alanını artırır ve ışık absorpsiyonunun artmasına ve taşıyıcı hareketliliğin geliştirilmesine katkı sağlar. 100 mW/cm² ışık yoğunluğuyla AM 1.5 aydınlatma altında 1:1 ağırlık oranında elde edilen fotovoltaik aygıt yapısı, %1.40 kadar yüksek güç dönüşüm verimliliği gösterir (Malgas ve ark, 2014).

Bu çalışmada, Yüksek düzeyde iletken Al katkılı çinko oksit (AZO) ince filmler p-tipi gözenekli silikon alttabanlar yüzeyinde, alüminyum katkılı nanokristal toz kullanılarak oda sıcaklığında RF magnetron püskürtme metoduyla geliştirilmiştir. Elde edilen AZO filmler hekzagonal bir vürtzit yapı ile polikristalindir ve tercihen (002) kristalografik yönde konumlanmıştır. Bu filmler %85'den daha yüksek bir geçirgenlikle görünen dalga boyu bölgesinde yüksek düzeyde geçirendir ve oda sıcaklığında $1.56 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 'lik elektriksel bir dirençlilik elde edilmiştir. Diğer yandan, In₂O₃:SnO₂/(n)AZO/Si(p) yapıda akım tekniğiyle indüklenen elektron ışıını metodu kullanılarak p-n birleşme konumu çalışılmıştır. Karanlık ve aydınlık altında akım yoğunluğu ve voltaj karakterizasyonu da incelenmiştir. Hücre %5 bir verimlilik sergilemiştir (Ayadi ve ark, 2014).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. ZnO' nun Temel Özellikleri

3.1.1. Giriş

Çinko oksit (ZnO) inorganik bir bileşiktir. Toz hali, çok sayıda materyal ve plastik, seramik, cam, çimento, lastik (örneğin araba tekeri), yağ, merhem, yapışkanlar, deri sızdırmazlık malzemeleri, boya maddesi, yiyecekler (Zn besin maddesi kaynağı), piller, ferritler, alevlenmeyi geciktiriciler, vb ürünlere bir katkı maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. ZnO yer kabuğunda mineral çinko taşı olarak bulunmaktadır. Buna rağmen, ticari olarak kullanılan ZnO' nun çoğu sentetik bir biçimde üretilmektedir.

Çinko ve oksijen, sırasıyla, periyodik Çizelgenun II. ve VI. grubuna ait olduklarından, ZnO, malzeme biliminde genellikle II-VI grubu yarıiletken olarak adlandırılır. Bu yarıiletkenin bazı avantajlı özellikleri vardır. Bunlardan en önemlilerini, iyi geçirgenlik, yüksek elektron mobilitesi, geniş bant aralığı, etkili oda sıcaklığı lüminesansı olarak sıralayabiliriz. Bu özellikler, halihazırda, sıvı kristal görüntülemeindeki geçirgen elektrotlar için enerji depolama veya ısı-koruma pencereleri gibi yeni uygulamalarda kullanılmakta olup, yakın gelecekte de ince film transistör ve ışık yayan diyotlar olarak ZnO' nun elektronik uygulamalarında kullanılabilecektir (Erdoğan, 2010). Çizelge 3.1 de ZnO' nun çeşitli özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. ZnO' nun sahip olduğu çeşitli özellikler

Özellikler	
Moleküler formülü	ZnO
Yoğunluk	5.606 g/cm ³
Erime noktası	1975 °C
Kaynama noktası	2360 °C
Bant aralığı	3.3 eV(direk)
Kırılma indisi	2.0041
Kristal Yapısı	Vurtzite
300 K' de ki örgü parametreleri	
a ₀	0.32495 nm
c ₀	0.52069 nm
a ₀ / c ₀	1.602
Statik dielektrik sabiti	8.656

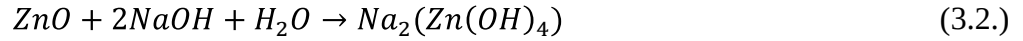
3.1.2. Kimyasal Özellikler

Çinko oksit, çinko beyazı veya mineral zincit olarak bilinen beyaz toz olarak görülür. Bu mineral genellikle belirli bir miktar manganez ve diğer elementleri içerir ve sarıdan kırmızıya kadar olan renklerde görülebilir. Çinko oksit termokromiktir, yani ısıtıldığında beyazdan sarıya döner ve havada soğumaya bırakıldığında ise beyaza döner. Bu renk değişimi, yüksek sıcaklıklarda stokiometrik olmayan yapının ($Zn_{1+x}O$, 800 °C' de $x=0.00007$) oluşmasına neden olan çok az sayıdaki oksijen eksikliğinden kaynaklanmaktadır.

Çinko oksit, amfoter bir oksittir, suda ve alkolde neredeyse çözünmez fakat hidroklorik asit gibi çoğu asitlerde çözünmektedir.



Çinko oksit, aynı zamanda bazlarda çözünerek, çözünebilir zinkat oluşumuna neden olur.



ZnO, yağlarda yağ asitleriyle, örneğin, karboksilaza denk oleat veya stearat üretmek için, yavaş bir şekilde reaksiyona girer.

ZnO, aynı zamanda fosforik asitle işleme tabi tutulduğunda çimento benzeri ürünler elde edilmektedir. Bununla ilişkili malzemeler de dışılıkte kullanılmaktadır. Bu reaksiyon sonucu üretilen çinko fosfat çimentosunun ana bileşeni hopeittir.



ZnO sadece 1975 °C' de çinko buharı ve oksijene çözünür, bu ise onun ne kadar kararlı bir yapıya sahip olduğunu gösterir. ZnO, karbon ile reaksiyona girdiğinde Zn metali ve CO elde edilir.



ZnO, sülfür elde etmek için hidrojen sülfür ile reaksiyona girer.

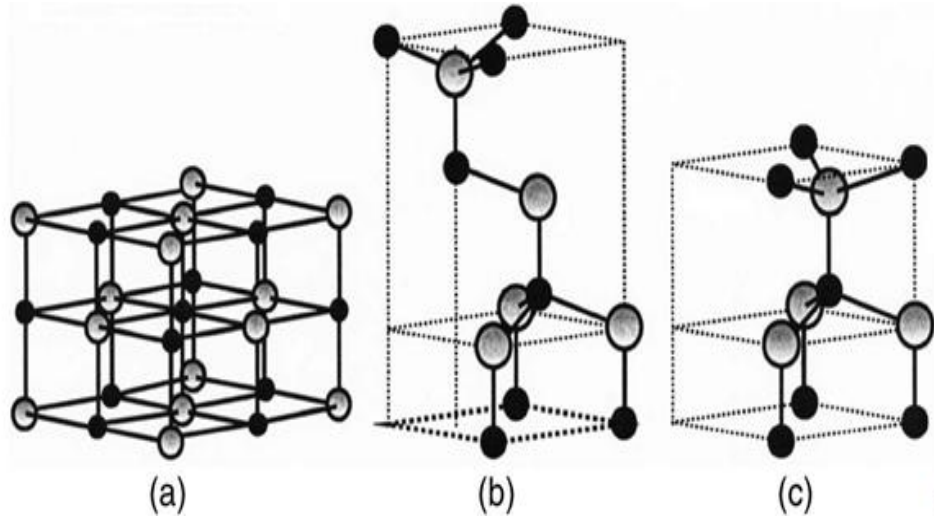


3.1.3. Fiziksel Özellikler

3.1.3.1. Kristal Yapısı

Çinko oksit üç farklı kristal formunda ortaya çıkmaktadır. Bunlar, hekzagonal (vürtzit), kübik çinko sülfür (cubic zinc blende) ve nadiren kübik kaya tuzu olarak

gözlenmektedir. Vürtzit yapısı ortam koşullarında en kararlısıdır ve dolayısıyla en yaygın olanıdır. Zinc blende formu, ZnO' nun kübik örgü yapısına sahip alt taban üzerine büyütülmesiyle kararlı hale getirilebilir. Her iki durumda çinko ve oksit merkezleri tetrahedraldır. Kaya tuzu yapısı (NaCl tipi) sadece 10 GPa civarındaki yüksek basınçta gözlenir. Şekil 3.1 de ZnO' nun kristal yapıları gösterilmektedir.



Şekil 3.1. ZnO' nun kristal yapılarının gösterimleri (a) Kaya tuzu, (b) Zincblende, (c) Hekzagonal vürtzit (Özgür ve ark, 2005)

Hekzagonal ve zinc blende çok kristalleri inversiyon simetrisine sahip değildirler. Bu ve diğer örgü simetri özellikleri hekzagonal ve zinc blende ZnO' nun piezoelektrik özellik göstermelerine ve hekzagonal ZnO' nunda piroelektrik özellik göstermesine neden olur.

Hekzagonal yapı 6 mm $\text{\AA}$ nokta grubuna veya C_{6v} ' ye sahiptir ve uzay grubu $P6_3mc$ C_{6v}^4 tür. Örgü sabitleri, $a=3.25 \text{ \AA}$ ve $c=5.2 \text{ \AA}$ dur. Bunların oranı olan $c/a \sim 1.60$ değeri, hekzagonal hücrenin ideal değerine ($c/a=1.633$) yakındır. Çoğu II-VI grup materyallerinde olduğu gibi, çinko oksitteki bağlanma da çoğunlukla iyoniktir ve bu da çinko oksitin neden iyi piezoelektrik özelliği gösterdiğini açıklamaya yetmektedir. Polar Zn-O bağlarına bağlı olarak, çinko ve oksijen düzlemleri elektrik yükleri (sırasıyla, pozitif ve negatif) taşırlar. Dolayısıyla, elektriksel nötralliğin sürdürülmesi için, bu düzlemler birçok ilgili materyallerde atomik düzeyde yeniden düzenlenir. Fakat çinko oksitte bu durum

gerçekleşmemektedir. Onun yüzeyleri atomik olarak düzgün, kararlı ve yeniden düzenlenme sergilemezler. ZnO' da ki bu anormallik henüz tam olarak açıklanamamıştır (Erdoğan, 2010).

3.1.3.2. Mekanik Özellikler

ZnO göreceli olarak mohs skalasında yaklaşık 4.5 sertlikle birlikte yumuşak bir materyaldir. ZnO' nun elastik sabitleri, GaN gibi III-V grubu yarıiletkenlerle kıyaslandığında daha küçüktür. Yüksek ısı kapasitesi ve iletkenliği, düşük ısısal genişmesi ve yüksek erime sıcaklığı ZnO' yu seramikler için faydalı kılmaktadır.

ZnO' nun, tetrahedral olarak bağlanmış yarıiletkenler arasında en yüksek piezoelektrik tensöre sahip olduğu belirlenmiştir ve GaN ve AlN ile kıyaslanabilmektedir. Bu özellik onu, büyük bir elektromekaniksel kuplaj gerektiren birçok piezoelektrik uygulamaları için teknolojik olarak önemli bir materyal yapmaktadır (Erdoğan, 2010).

3.1.3.3. Elektriksel Özellikler

ZnO oda sıcaklığında geniş bant aralığına (3.3 eV) sahip bir materyaldir ve bundan dolayı, saf ZnO renksiz ve geçirgendir. Yüksek bant aralığıyla ilgili avantajlar, daha yüksek kırılma voltajı, büyük elektrik alanlara dayanma kabiliyeti, daha düşük elektronik gürültü, yüksek sıcaklık ve yüksek güç etkinliklerini içerir. ZnO' nun bant aralığı, magnezyum oksit ve kadmiyum oksit ile alaşım yapılarak bir başka değere (~3-4 eV) ayarlanabilir.

ZnO, bilinçli bir şekilde katkılanmadan bile genellikle n-tipi karaktere sahiptir. n-tipi karakterin orijini olarak stokiyometrik olmayan durum gösterilmesine rağmen, konu tartışmalı olarak durmaktadır. Bu konuda yapılan teorik hesaplamalar sonucunda, istenmeyen hidrojen safsızlıklarının sorumlu olduğu bir öneri olarak ileri sürülmüştür. Kontrol edilebilir katkılama, Zn ile Al, Ga, In gibi III. grup elementlerinin yer değiştirmesi veya oksijen ile VII. grup elementleri klor veya iyodun yer değiştirmesi kolayca başarılabilmektedir.

ZnO' nun güvenilir bir şekilde p-tipi katkılama işlemi zor olarak sürmektedir. Bu problem, p-tipi katkılayıcıların düşük çözünürlüğünden ve çok miktardaki n-tipi safsızlıklarla kompanse edilmesinden kaynaklanmaktadır. Benzer sorunlar GaN ve ZnSe' de görülmektedir. n-tipi bir materyalin p-tipi olarak ölçülmesindeki karmaşıklık, örneğin homojen olmamasından kaynaklanmaktadır.

p-tipi katkılamaadaki güncel sınırlamalar, ZnO' nun elektronik ve optoelektronik uygulamalarını sınırlamamaktadır. Bilinen p-tipi katkılayıcılar, I. grup elementleri, Li, Na, K; V. grup elementleri, N, P ve As' nin yanı sıra, bakır ve gümüşü içermektedir. Buna rağmen, bunların çoğu derin alıcılar oluştururlar ve oda sıcaklığında kayda değer p-tipi iletkenlik sağlamazlar.

ZnO' nun elektron mobilitesi sıcaklıkla hızla değişmektedir ve 80 K' de maksimum değere ($2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) sahip olmaktadır. Deşik mobilitesi $5\text{-}30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aralığındaki değerlerle sınırlıdır (Erdoğan, 2010).

3.2. ZnO İnce Filmlerin Depolamasında Kullanılan Bazı Üretim Yöntemleri

3.2.1. Giriş

ZnO ince filmlerin büyütülmesi, onların mükemmel piezoelektrik özellikleri ve farklı türlerdeki alt tabanlar üzerinde (cam, safir, elmas) güçlü 0001 tercihli yönelimle birlikte büyüme eğilimlerinden dolayı akustik ve optik aygıtlar için çalışılmıştır. İlk çalışmalar, magnetron söktürme, kimyasal buhar depolama gibi yöntemlerin kullanıldığı büyütme tekniklerinden bahsetmektedir. Elde edilen filmlerin genellikle polikristal yapıda oldukları belirlenmiştir. Magnetron söktürme tekniği ve depolama işlemleri üzerinde çok iyi kontrole izin veren moleküler demet epitaksi, atmalı lazer depolama, metal organik kimyasal buhar depolama ve hidrit (hydride) veya halojenür (Halide) buhar faz epitaksi gibi büyütme yöntemleri kullanılarak yapılan son denemeler yüksek kalitede ZnO tek kristal filmler elde edilmesine olanak sağlamıştır. ZnO filmlerinin özelliklerinin geliştirilmesi, oda sıcaklığında optiksel pompalanmış lazerin gözlenmesine olanak sağlamıştır. ZnO' nun UV ışık yayıcılar olarak potansiyel uygulamalara sahip olması, ZnO büyütme

üzerindeki araştırmalara ilginin yönelmesine neden olmuştur. Homo epitaksiyi mümkün kılmak için yüksek kaliteli ZnO alt tabanlar elde edilebilir. Buna rağmen, uzun bir süre boyunca büyütme işlemlerinin çoğu, ZnO ile kötü ısısal uyuma ve kötü yapıya rağmen, düşük maliyet, geniş alan tabakaları olarak elde edilebilmesi ve geniş enerji bant aralığından dolayı safir (Al_2O_3) üzerine yapılmıştır. Yüksek kaliteli ZnO alt tabanlarının elde edilebilirliği, yüksek kaliteli epitaksiyel tabakaların kaplanması yolunu açmamaktadır. Bulka uyumlu epitaksiyel tabaka gerçekleştirmek için birçok çalışma yapılmaya devam etmektedir. Büyük alanlı ve yüksek kaliteli filmlerin büyütülmesi sadece malzeme bilimi için değil bir çok aygıt uygulamaları için de önemlidir. Geleneksel olarak ZnO büyütmede alt taban olarak safir kullanılmış olmasına rağmen, safir alt taban ve ZnO arasındaki büyük örgü uyumsuzluğunun neden olduğu yüksek dislokasyon yoğunluğu, aygıt performansını olumsuz yönde etkilemiştir. Şimdi ZnO ince filmlerin büyütülmesinde kullanılan bazı üretim yöntemlerinden bahsedilecektir (Özgür ve ark, 2005).

3.2.2. Radyo Frekans Magnetron Söktürme Yöntemi (RF Magnetron Sputtering)

İlk ZnO araştırmalarında kullanılan en popüler büyütme yöntemlerinden birisi söktürme yöntemidir (DC Söktürme, RF Magnetron Söktürme ve Reaktif Söktürme). Magnetron söktürme, sol-gel ve kimyasal buhar depolama yöntemleriyle kıyaslandığında, düşük maliyeti, basitliği ve düşük işlem sıcaklığı nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir. ZnO filmler, rf magnetron söktürme yöntemi kullanılarak yüksek saflıktaki bir ZnO hedefinden söktürmeyle belirli alt tabakalar üzerinde büyürler. Büyütme işlemi, genellikle büyütme ortamındaki $\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$ oranının 0' dan 1' e değiştiği 10^{-3} - 10^{-2} Torr basıncında gerçekleştirilir. O_2 reaktif gaz olarak ve Ar da söktürme gazı olarak kullanılır. ZnO filmler aynı zamanda $\text{Ar}+\text{O}_2$ karışımında bir Zn hedefinden dc söktürmeyle de büyütülebilirler. Plazmaya uygulanan rf gücü, ZnO hedefinden elde edilen söktürme ürün oranını düzenlemek için ayarlanır. Bu deneylerde hedef, gerçek depolama başlamadan önce hedef yüzeyinin üzerindeki kirliliği çıkarmak, sistemi kararlı yapmak ve en iyi şartlara ulaşmak için 5-10 dakika

civarında ön söktürme işlemine tabi tutulur. İlk söktürme malzemelerinin çoğunun polikristal hatta amorf olmasına rağmen bazı önemli başarılar raporlanmıştır (Özgür ve ark, 2005).

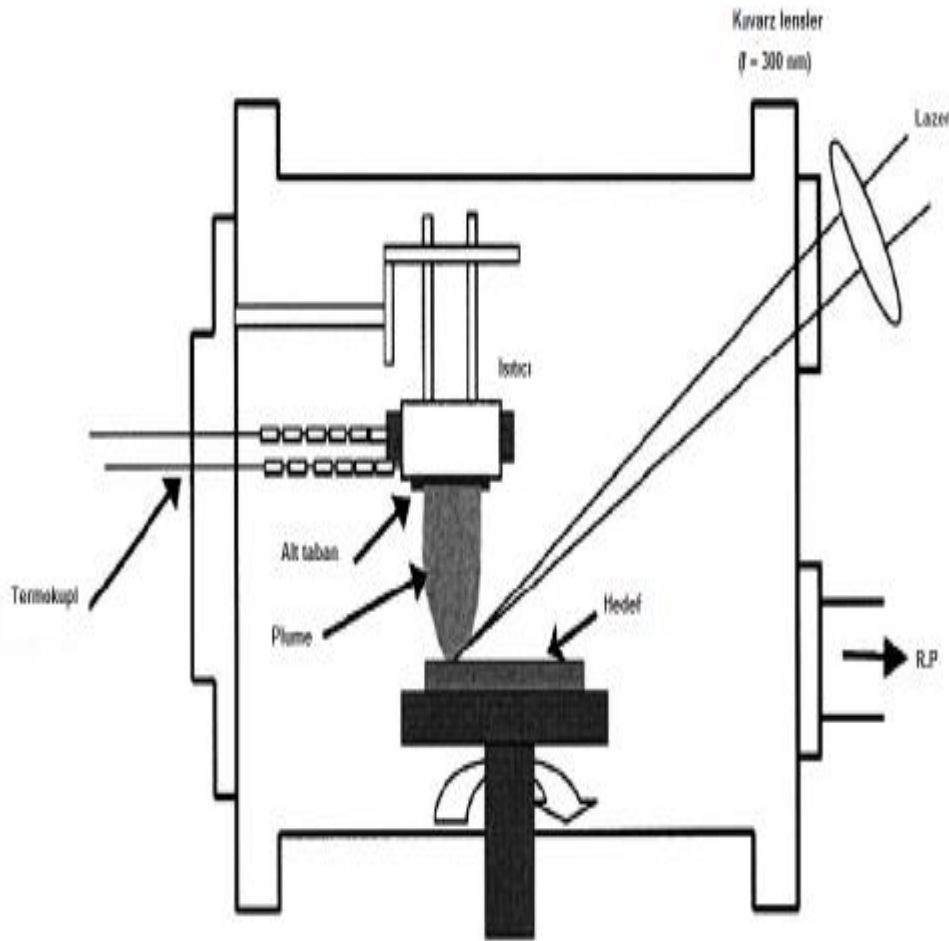
3.2.3. Moleküler Demet Epitaksiyel Yöntemi (Molecular-Beam Epitaxy-MBE)

Moleküler demet epitaksi' nin en büyük avantajı, depolama parametreleri üzerinde mükemmel kontrole izin vermesi ve doğasında var olan tanı kapasiteleridir. MBE ile ZnO ince film büyütmek için kaynak malzeme olarak genellikle Zn metali ve O₂ kullanılır. Yüksek saflıktaki Zn metali bir dökme ünitesinde buharlaştırılır. Bu dökme ünitesinin sıcaklığı, Zn akısının, büyüme oranı ve malzeme özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için değiştirilebilir. Bir ECR veya rf plazma kaynağı ile üretilen oksijen demeti, yüksek oksidasyon verimi sağlamak için örneğin üzerine yönlendirilir. Oksijen plazma kullanıldığı zaman, depolama boyunca oda basıncı 10⁻⁵ Torr civarındadır. Aynı zamanda MBE ile safir alt taban üzerine ZnO üretmek için nitrojen dioksit (NO₂) kullanılmıştır. Nitrojen dioksit kullanımının, duyarlı flamanları ve ısıtıcıları korumak için oda basıncını düşük değerde muhafaza etmek amaçlı olduğu belirtilmiştir. Fakat, sonuçta elde edilen kristal yapı ve yüzey morfolojisi yeteri kadar tatmin edici değildir. Aynı zamanda aktif oksijen kaynağı olarak hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılmasıyla başarılı ZnO filmler elde edildiği belirtilmiştir (Özgür ve ark, 2005).

3.2.4. Atmalı-Lazer Depolama Yöntemi (Pulsed Laser Deposition-PLD)

Atmalı-lazer depolama yönteminde, yüksek güçlü lazer atmaları ile bir hedef yüzeyinden materyal buharlaştırılır ve etkileşme sonucunda materyalin sitokiyometrisi korunur. Sonuç olarak, süpersonik jet parçacıkları (plume) hedef yüzeyine normal olarak yönlendirilir. Plume ileri yönlendirilmiş bir hız dağılımıyla birlikte hedeften yayılır. Ablasyon edilmiş türler hedefin karışığına yerleştirilmiş olan alt tabaka üzerine yoğunlaşır. Tipik atmalı lazer depolama sisteminin şematik bir gösterimi Şekil 3.2 de verilmiştir. PLD' nin en önemli avantajları, yüksek enerjili

kaynak parçacıkları yaratma kabiliyeti, düşük alt taban sıcaklığında (200-800 °C) yüksek özellikli film büyütülmesine izin vermesi, basit deneysel kurulumu, 10^{-5} - 10^{-1} Torr oranındaki yüksek gaz basıncında işlem yapılması olarak belirtilebilir. PLD tekniğiyle ZnO büyütmede genellikle, UV excimer lazerleri (KrF : $\lambda=248$ nm ve ArF : $\lambda=193$ nm) ve Nd : yttrium aliminyum garnet (YAG) atmalı lazerleri ($\lambda=355$ nm) kullanılır. Bazı durumlarda, benzer amaçlar için $\lambda=510$ -578 nm Cu-buhar lazer yayınımlı kullanılmıştır. Hedef olarak, genellikle ZnO tozlarından preslenerek yapılmış silindirik ZnO tabletleri kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek özellikli ZnO ince filmler büyütme için tek kristal ZnO kullanılmıştır. Saf Zn metali çok nadir durumlarda kullanılmaktadır. Büyütülen ZnO filmlerinin özellikleri, başlıca, alt taban sıcaklığı, oksijen basıncı ve lazer yoğunluğuna bağlıdır (Özgür ve ark, 2005).



Şekil 3.2. Atmalı lazer depolama sisteminin şematik diyagramı (Özgür ve ark, 2005)

3.2.5. Kimyasal Buhar Depolama Yöntemi (Chemical Vapor Deposition-CVD)

Diğer büyüme yöntemleri arasında, kimyasal buhar depolama teknolojisi sadece yüksek kaliteli filmler elde edilmesi için değil aynı zamanda büyük ölçekli üretim için de uygun olduğundan dolayı özellikle ilgi çekicidir. Bu teknik, ileriye dönük çeşitli GaN temelli optoelektronik aygıtların tasarımında işe yarayacak epitaksiyel filimlerin üretimi için yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Benzer eğilim, ZnO' nun gelecekteki uygulamaları için de beklenebilir. Kullanılan prekürsöre göre bu tekniğin birkaç değişik türleri vardır. Metal organik prekürsör kullanıldığında, bu teknik, metal organik kimyasal buhar depolama (Metal Organic Chemical Vapor Deposition-MOCVD), metal organik buhar faz epitaksi (Metal Organic Vapor-Phase Epitaxy-MOVPE), organometalik buhar faz epitaksi (Organometallic Vapor-Phase Epitaxy-OMVPE) olarak adlandırılır. Hidrit veya halojen prekürsörü kullanıldığı durumda ise, bu teknik, hidrit veya halojen CVD veya VPE olarak adlandırılır.

Kimyasal buhar depolama yöntemi ile ZnO depolama, büyüme odasına taşıyıcı gaz ile iletilen buhar fazındaki prekürsörün alt taban üzerindeki kimyasal reaksiyonun bir sonucu olarak ortaya çıkar (Özgür ve ark, 2005).

3.2.6. Filtreli Katodik Vakum Arklar

3.2.6.1. Giriş

Vakum ark, bir vakum ortamında iki elektrot arasındaki yüksek bir akım düşük gerilim elektrik deşarjıdır. Vakum, düşük voltajda kendiliğinden yüksek bir akım deşarjı sürdüremez, Plazmanın elektrotlarla yoğun bir şekilde etkileşimi sonucu oluşan arkın oluşturduğu buharlaştırılmış elektrot materyalinin iyonlaşmış plazma formundaki iletken bir ortama gerek vardır.

Çoğu vakum arklar birkaç kA' den az akımlara sahiptirler ve plazma üretimi katot spotları olarak bilinen katot üzerindeki bir veya birkaç küçük yerlerde sınırlandırılmıştır. Son derece parlak katot spotu oldukça göz alıcı bir şekilde görünür ve vakum ark açısından bir hayli çalışılmıştır. Katot spotları iletken bir

ortam sağlamanın yanı sıra, aynı zamanda genellikle soğuk elektrottan elektronların salınması için de gerekli mekanizmayı temin eder. Ark akımının tamamının küçük alanlarda yoğunlaşmasıyla, yerel olarak aşırı derecede yüksek sıcaklık ve elektrik alan oluşur. Eğer akım düzgün olarak dağılmış olsaydı, ne yeteri kadar elektron ne de plazma üretimi oluşabilirdi. Katodun gerçek mekanizması hala bir araştırma konusu iken, ondan üretilen plazmanın özellikleri iyi anlaşılmış olup, sıradışıdır. Katot spotundan üretilen metal buharı hemen hemen tamamıyla iyonize olur ve özellikle ısıya daha dayanıklı katot metaller için çoklu iyonize türler yaygındır. Bu iyonlar, 20 V dolaylarındaki deşarj voltajlarında bile tipik olarak 50-150 eV' lik kinetik enerjilerle oldukça enerjitiktir. Bu da katot spotlarından 10 km/s mertebesinde uzaklaşan bir plazma akış hızını açıklamaya yetmektedir. Sonuç olarak, bol miktarda plazma üretilir. Plazma jetindeki, konveksiyon yoluyla yayılan iyon akımı yaklaşık olarak ark akımının % 10' u kadardır.

Katot plazma jeti her doğrultuda yayılır ve plazmanın bir kısmı anot ile temas eder. Elektrik akımı, aynı yük yoğunluğuna ve genelde aynı yönelimde akıya sahip iyonların hızından belirgin bir şekilde daha hızlı olan elektron akışıyla katottan anoda doğru sağlanır. Elektrik akım akısının olduğu kadar plazma akısı da, ister ark akımı tarafından kendiliğinden oluşsun ister dış etkilerden oluşsun manyetik alan tarafından etkilenebilir. Anottaki iyon ve elektrik akısı anodu ısıtabilir ve uygun şartlar altında anot bir kaynak ve hatta plazmanın ana kaynağı olabilir. (Boxman ve ark.)

3.2.6.2. Ark İnce Film Depolama

İdeal ince film depolama yöntemi pratik büyütme şartlarında yoğun filmler depolamak için yeterli enerjinin olmasını gerektirir. Reaktif depolama boyunca bileşik filmlerin oluşumunu desteklemek için yüksek dereceli bir iyonizasyon gerekir. İnce film depolamak için vakum arkların kullanılmasındaki önemli bir zorluk, katot materyalinin erimiş damlacıklarıyla plazmanın kirletilmesidir. Bu damlacıklar ortalama birkaç mikrometre olmasına rağmen makro parçacıklar olarak adlandırılırlar. Makro parçacık filtresinin gelişimi, endüstride ve araştırmalarda ince

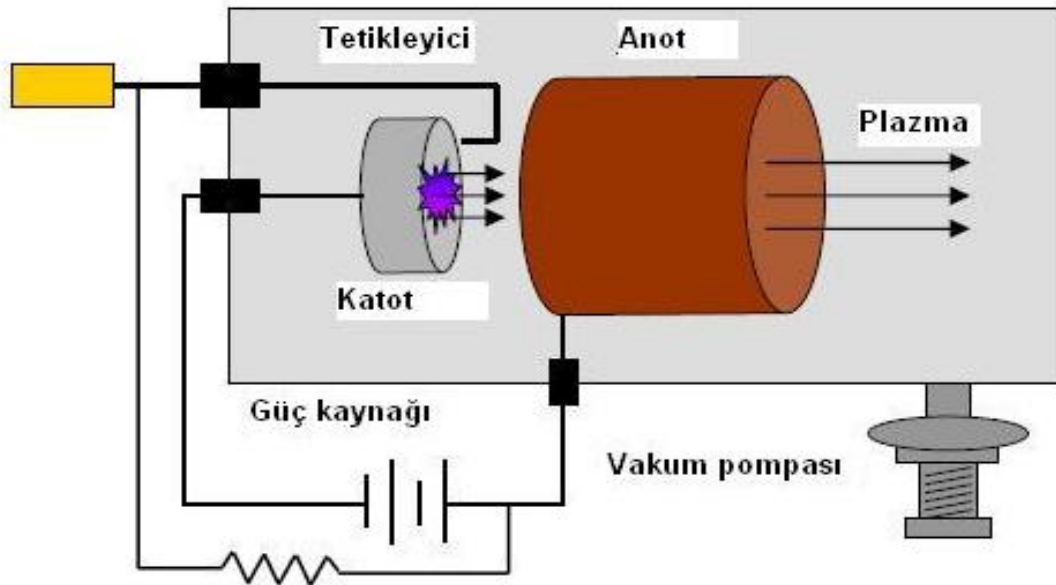
film depolama plazma kaynakları olarak vakum arkların benimsenmesinde etkili olmuştur (Erdoğan, 2010).

3.2.6.3. Ark İyon Kaynağı

Geleneksel plazma kaynaklarına kıyasla, katodik ark tarafından üretilen plazma çok büyük bir oranda iyonize olmaktadır. Bu da, plazmanın elektromanyetik olarak hareket ettirilmesine olanak sağlamaktadır. Bundan dolayı, manyetik selenoid bir makro parçacık filtresi olarak kullanılabilir. Bu özelliğin avantaja dönüştürüldüğü başka bir yol da, metal bir iyon kaynağı yaratmak için yüklü ekstrasyon gridinin kullanılmasıyla plazmadan iyonlar çekilmesidir (Erdoğan, 2010).

3.2.6.4. Katodik Ark Bileşenleri

Modern pratik vakum arklar Şekil 3.3' de gösterildiği üzere birkaç zorunlu bileşenlerden meydana gelmektedir; plazmanın elde edildiği iletken bir katot, deşarjı başlatmak için bir tetikleyici, bir güç kaynağı ve bir vakum odası. Ek bileşenler, manyetik kapatma bobinleri ve bir makro parçacık filtresi olabilir. Katot materyalinin seçimi onun sadece bir akımı iletme yeteneğiyle sınırlanır. İletken alaşımlar, grafit karbon ve katkılı yarıiletkenlerin olduğu kadar bütün saf metalik türler potansiyel katotlardır. Katot materyali plazmanın bileşenlerini belirler. Katot tasarımları, bir ucu güç kaynağına bağlı ve diğeri ark bölgesi ve plazma üretiminin olduğu dairesel yüzeyle birlikte hemen hemen değişmeyen bir katı disklerdir. İnce tellerden çapları 10 cm' lere kadar değişen oranlarda katotlar bulunmaktadır.



Şekil 3.3 Katodik vakum arkın başlıca bileşenlerinin şematik gösterimi

Anot, katot yüzeyinden çıkan plazma jetinin (plume) içinde bulunmalıdır. Anodun yerleşimi öyle olmalıdır ki, plazmanın yoğunluğunun akışını engellememeli, yani deşarjın devam ettirilmesi için yeteri kadar elektronların toplanabileceği plazma üretim bölgesine yeterince yakın olmalıdır. Geleneksel anot tasarımları, içerisinden plazmanın önemli bir kısmının geçebileceği katot etrafındaki bir silindirden veya içerisinden plazmanın yoğunluğunun geçmesine izin veren, merkezi delik düz bir toplayıcı plakadan meydana gelir (Erdoğan, 2010).

3.2.6.5. Ark Deşarjı

Her iki elektrot bir vakum odasına yerleştirilir ve odacığın içi boşaltılır. Ark başlatılmadan önce elektrotlar arasında bir potansiyel kurulur. Bu ön deşarj potansiyeli 10 voltlar mertebesinde. Ark, elektrotlar arasında akım sürekliliğini sağlamak için bir miktar plazmanın yaratılmasıyla başlar. Bu, birçok farklı yöntemle gerçekleştirilebilir. Anot potansiyelinde tutulan mekanik bir tetikleyici elektrot ile katodun fiziksel temas etmesi yaygın yöntemlerden birisidir. Aynı zamanda, bir tetikleyici elektrotundan yüksek gerilim kıvılcımı (high-voltage flashover) veya katot materyalinin lazer ablasyonu gibi temassız yöntemler de kullanılmaktadır. İlk olarak,

arkın kendi kendine sürdürüldüğü birincil elektrotlar arasında elektriksel bir kontak yapılır. Aksi taktirde daha konveksiyonsaldeşarj için iletken ortam olarak iyonlaşmış gaza gereksinim duyulur. Bu iletken ortam katot materyalinden meydana gelir ve elektrotlar arasında anahtar rolü oynar. Güç kaynağı elektrotlar arasındaki potansiyel farkını sürdürebildiği sürece, anot etkin bir şekilde katottan elektron toplayabilir. Ark, katot materyali ablastyon edilene kadar devam eder. Yanma (burning) gerilimi, elektrotlar arasına uygulanan ön potansiyelden de tahmin edildiği gibideşarj boyunca katot ve anot arasında sürdürülen potansiyel farktır. Güç sağlayıcı genellikle düşük empedanslı olduğundan dolayı, plazmanın elektriksel direnci yanma geriliminin ön belirleyicisidir (Erdoğan, 2010).

3.2.6.6. Atmalı ve Sürekli Katodik Vakum Ark

Katodik vakum ark kaynakları, sürekli (veya dc) ve atmalı olmak üzere iki sınıfta gruplandırılabilirler. Özellikle bütün katodik arkdeşarjları dcdeşarjlardır. DC ve atmalıdeşarjlar arasındaki fark, atmalı arkın kısa yanmasına bağlı olarak meydana gelmekte ve arkın herhangi salınımlı doğasına bağlı değildir. DC arklar genelde onların atmalı benzerlerinden çok daha düşük akımlarda çalışırlar ve netice olarak fark edilebilir şekilde farklı akım-gerilim ve plazma karakteristikleri sergilerler. Genelde, dc arklar 10 ve 100 V arasındaki yanma gerilimleriyle birlikte 20' den 200 A civarlarına kadar akımlar çekerler. Çok düşük akımlarda çalışıldığında (<10A), dc arkların yüksek frekanslı salınım dalgalanmaları sergiledikleri ayrıca eklenebilir. Atmalı arklar genelde, dc benzerlerinininkilerle eş yanma gerilimlerinde, birkaç yüz amperden on kiloamperlere kadar akım çekerler.

DC ve atmalı arklar için farklı güç kaynakları gerekmektedir. DC arklar için genelde sürekli bir akım kaynağı kullanır. Atmalı arklar için ise yüksek ani akımlara gereksinim duyulur ve çoğu kez güç deposu olarak bir kapasitör kümesi kullanır. Atmalı ark yinleme oranının sınırlama faktörlerinden birisi kapasitörlerin yüklenme zamanıdır. Daha ciddi bir sınırlama elektriksel bileşenlerin direnç gösteren ısınma yüküdür. Soğutma kapasite gereksinimleri, arkların her iki sınıfı için de toplam güç kullanımında genellikle ana sınırlamadır. Bundan dolayı katodun erozyon oranı

katottaki güç dağılımına bağlanır. Katodik arkların plazma üretim kapasitesi, elektriksel bileşenleri soğutma yeteneğiyle kısmen belirlenir (Erdoğan, 2010).

3.2.6.7. Katot Spotları

Bilinen glow deşarjların aksine, bir vakum arkta katottaki akım sürekliliği plazma sütunlarından ortaya çıkan yüklü parçacıklar tarafından sağlanamaz. Ark akımı, katot yüzeyindeki katot spotları olarak bilinen mikrometre çapındaki parlak spotların aracılığıyla yönlendirilir. Bu spotlar iyonizasyonun artmasına ve elektroda enerji transferine neden olan oldukça yüksek bir akım yoğunluğuna sahiptir. Enerjistik iyonlar ve elektronlar bu spottan yayınlanırlar ve vakum ortamında deşarjın sürdürülmesi için gerekli metal buharını temin ederler. Plazma türlerinin üretimine ek olarak, lokal ısınma ve spot bölgesinden eriyik damlacıkların patlayıcı yayınımları ile makro parçacıklar üretilir (Erdoğan, 2010).

3.2.6.8. Spot Başına Akım

Spot başına akım vakumda, verilen bir katot materyali için açıkça sabittir. Eğer ark akımı değişirse, spotların bu parametreleri muhafaza etmek için bölündüğü veya söndüğü gözlenmiştir. Farklı malzemeler için spot başına ortalama akım değerlerinde, katı civa için 0.5 A civarlarından, karbon veya tungsten için birkaç yüz amperlere kadar uzanan oranlarda büyük bir farklılık vardır. Aynı zamanda yanma gerilimleri de farklı malzemeler için çeşitlilik gösterir. Fakat, bu değişim 16-25 V' dan çok daha küçük oranlarla sınırlandırılır. Yüzey kirlilikleri yanma gerilimini 3-5 V civarında düşürür (Erdoğan, 2010).

3.2.6.9. Akım Yoğunluğu

Bir ark spotunda akım yoğunluğu oldukça yüksektir. Spot başına akımın ölçülmesi kesin doğrulukla belirlenebilirken, bu spotun aktif alanının tahmin edilmesi zordur. Bu spotlar yüksek hızlı kameralarla optik olarak gözlenmeye

çalışılmıştır. Aktif alanın, kısmen iletken ısınmaya bağlanan ısıtılı bölgeden farklı olarak tam olarak belirlenmeye çalışılması hatalı sonuçların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Ek olarak, genişleyen plazma yoğun bir optik sinyal yaymakta ve bu da spot çapının tahmin edilmesini zora sokmaktadır. Aynı zamanda ark sonrası, elektron mikroskopuyla ark kraterlerinin gözlenerek spot boyutlarının tahmin edilmesi hatalara meyillidir. Katot yüzeyindeki hasarlı bölgenin ölçülmesi oldukça basit iken, tam anlamıyla hasarlı bölgenin ne kadarının akım için iletim hattı olduğunun belirlenmesi, eriyik malzemenin ark boyunca spotlardan patlayarak (explosive) atılmasından dolayı zordur. Bu belirsizliklerden dolayı, ark akım yoğunluğuyla ilgili deneysel tahminler, 10^9 ' dan 10^{12} Am^{-2} ' ye kadar olan oranlarda değerlerin olabileceğini göstermiştir. Teorik modeller bu yoğunluğun bir derece kadar daha büyük olabileceğini desteklemektedir. Beilis ve arkadaşları deneysel gözlemlere dayanarak bakır katotlar için uygun bir model geliştirmişlerdir. Bu modele göre akım yoğunluğu, 15 V' luk bir yanma gerilimi ve 40 A' lik bir ark akımı için, spot yanmasından 20 μs sonra, 1×10^{10} Am^{-2} olarak belirlenmiştir. Aynı noktada spottaki plazma yoğunluğu da 1.5×10^{26} m^{-3} ' tür (Erdoğan, 2010).

3.2.6.10. İyon Hızları

Yüksek akım ve plazma yoğunluklarının bir sonucu olarak vakum arkların ayırt edici bir özelliği plazma iyonlarına verilen oldukça yüksek kinetik enerjidir. Çok yüksek plazma yoğunluğu güçlü basınç gradyentleri yaratır, bu da yüksek yerel elektrik alanla birleştirildiğinde, iyonların süpersonik hızlara ivmelenmesine neden olur. İyon hızları hemen hemen iyon kütesinden ve yük durumundan bağımsız olarak $0.5-2 \times 10^4$ ms^{-2} arasında değerler alır. Bu da, ince filmlerin depolanması için, eşsiz bir koşul sağlar. Dolayısıyla, iyon çarpışmaları aracılığıyla büyüyen filme enerji verilmesi, film stresini ve sertliğini etkileyen bir faktör haline gelir. Katodik ark plazmada yüksek derecede iyonizasyondan faydalanmak için alt tabana bir öngerilim uygulanmasıyla iyonlara ek enerji verilebilir (Erdoğan, 2010).

3.2.6.11. İyon Yük Durumları

Deşarj süresince plazma atomlarının çoğunluğu iyonize olmaktadır ve katoda göre birkaç milimetreden daha büyük uzaklıklarda, iyonların elektronlara oranı genellikle 0.1 civarında sınırlandırılmıştır. Aşırı derecede yüksek akım yoğunluklarına bağlı olarak, spot bölgesinden fırlatılan materyal, altıya kadar yük durumuna sahip enerjik iyonlar içerir. Çoğu metal türleri düşük ark akımlarında ortalama 1 ile 3 arasında iyon yük durumlarına sahiptirler.

Dış manyetik alanın, yük durumlarının dağılımını etkilediği gözlemlenmiştir. Yüksek ark akımlarının, (> 1 kA) aynı zamanda ortalama yük durumlarını da arttırdığı gözlenmiştir. Bu iki olay, artan bir ark akımının çoklu ark spotlarının üretimine neden olduğu düşünülerek açıklanabilir. Büyük bir akım için bir iletim hattı olan her bir ark spotu büyük bir manyetik alanın kaynağıdır ve bu alan uygulanan bir dış manyetik alana benzer şekilde spotların çevresinde etkili olmaktadır, dolayısıyla, yük durumlarının oranını da etkilemektedir. Buna ek olarak, deşarj süresince ki ortalama iyon durumları, yaklaşık 100 μ s sonra, maksimum bir başlangıç değerinden kararlı bir duruma gelene kadar düşer. Bu ,yüzey kirliliğine ve adsorbe gazların katot yüzeyinin elektronik özelliklerini etkilemesine bağlı olarak mümkündür (Erdoğan, 2010).

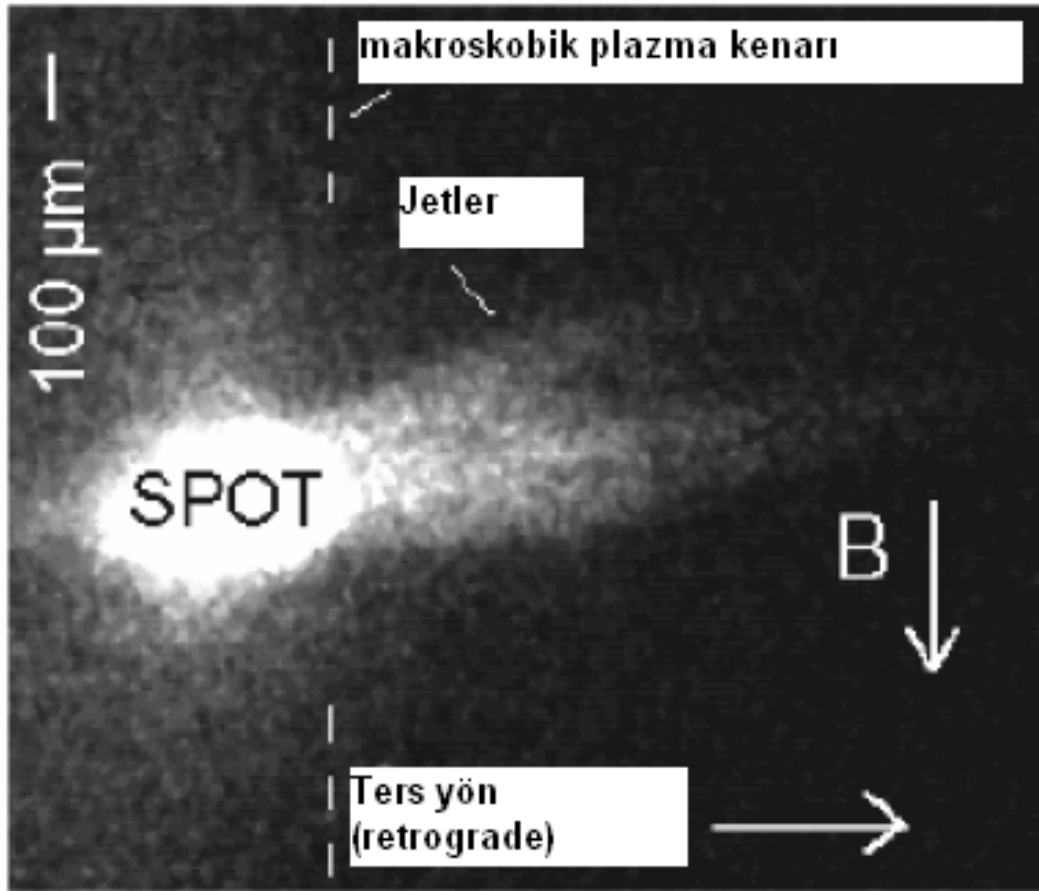
3.2.6.12. Spot Türleri

Yüzey kirlilikleri ve adsorbe gazlardan dolayı katodun iş fonksiyonundaki değişimler, aynı katot materyali üzerindeki katot spotlarının çarpıcı şekilde farklı özelliklerle gözlenmesini açıklamak için bir yöntem olarak ileri sürülmüştür. Genelde spotlar tip 1 ve tip 2 spotları adı altında iki grupta sınıflandırılabilirler. Tip 1 spotları spot başına oldukça küçük bir akımla (<10 A) birlikte yüksek hız hareketi (10-100 m/s) ve kısayşam (<10 μ s) süresiyle birlikte hatırlanır. Tip 2 spotları daha düşük hız (~ 0.1 m/s), daha uzun yaşam süresi (~ 100 μ s) ve 10 A' den daha büyük spot akımları sergilerler. Bu değerler bakır katotlar için belirtilmiştir. Tip 1 spotları yüzey kirliliklerinin varlığına bağlanmıştır (Erdoğan, 2010).

3.2.6.13. Tersinir Hareket

Katot spot hareket teorisinde çözümlenmemiş bir problem de, özellikle bir manyetik alanda katot spotlarının gözlenen hareketini kapsamlı bir biçimde açıklama yetersizliğidir. Basit katot spotları dış manyetik alanın yokluğunda katot yüzeyi boyunca gelişigüzel bir hareket sergiler. Uygulanan bir dış manyetik alanın varlığında spot davranışı biraz daha karmaşıktır. Elektromanyetik teori, bir manyetik akı yoğunluğunun varlığında, $\mathbf{B}$, bir elektrik akım yoğunluğunun, $\mathbf{J}$, $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$ gibi bir kuvvete tabi olduğunu öngörür. Aksine, katot yüzeyine paralel bir dış manyetik alanın varlığında (enine manyetik alan), katot spotlarının teoride beklenenin tersi bir yönde hareket ettiği gözlenmektedir. Bu olgu tersine (retrograde) hareket olarak belirlenmiş ve onu açıklamak için yapılan çok sayıdaki girişimler göstermiştir ki elde edilen sonuçlar ya yetersizdir ya da çelişkilerle doludur. Tersinir hareketin vakum odasındaki gaz basıncından etkilendiği gösterilmiştir. Arka plan basınç arttıkça, tersinir hareket yavaşlamakta ve sonra kritik bir basınç değerinde tersine dönmektedir.

Juttner ve Kleberg, enine manyetik alanlarda katot spotlarının hareketini ve yapısını araştırmak için yüksek hızlı mikroskop kullanmışlardır. Onlar, Şekil 3.4 de gösterildiği gibi, katot spotlarından tersinir yönde yayınlanan plazma jetlerine ait kanıt bulmuşlardır. Katot spot hareketinin bu jetlerin yönünü takip ettiği gözlenmiştir. Drouet tarafından, spot bölgesindeki plazmanın manyetik alan tarafından karşıt kenarda hapsedildiğini ifade eden bir hipotez ileri sürülmüştür. Plazmanın katot spotlarından kaynaklanan kuvvetler altında genişlemek için yetersiz kalması, kararsız durum oluşması için hapsolmesine neden olur ve plazma jetleri ortalama 5 km.s^{-1} hızla tersinir kenara doğru yayınlanır. Yüksek akım arkları katot yüzeyinde eşzamanlı çoklu ark spotları sergilerler. Her bir spot katot yüzeyine normal yönde bir akım taşır ve sonuç olarak enine bir manyetik alan üretir. Diğer katot spotları akabinde tersinir hareket sergiler ve bütün spotlardan kaynaklanan toplam alan spotlar arasında bir itici kuvvete neden olur. Yüksek akım ark spotları, doğasına bağlı olarak arktaki toplam akıma ve yanma noktasından olan uzaklığa orantılı bir hızla yanma noktasından dışarı doğru hareket eder (Erdoğan, 2010).



Şekil 3.4. Ark spotlarının aksi yönüne doğru ayrılan plazma jetlerinin görüntüsü

3.2.6.14. Plazma ve Makroparçacık Taşınması

Vakum ark depolama teknolojisinin, ileri teknoloji sıkı kaplamalarda depolanan parçacıkların yüksek depolama oranı ve yüksek iyonizasyonuna bağlı olarak diğer teknolojiler üzerinde üstünlüğü vardır. Vakum ark işlemlerinin önemli avantajlarından birisi, katot materyalinden anlamlı bir miktarda enerjistik iyonların oluşmasıdır. Vakum ark ile üretilen iyonlar çoklu yüklenmişlerdir ve kompleks yüzeyli alt tabanlar üzerinde yoğun ve yapışık kaplama olması için optimum kinetik enerjiye yakın (birkaç 10 eV) değerdendirler. Buna rağmen, bir vakum ark deşarjında plazma üretimi daima makro parçacıkların bir akısını beraberinde getirir.

Aynı zamanda katot spotunda da üretilen bu sıvı döküntüler ve katı kırıntılar makro parçacıklar olarak bilinir.

Katottan yayınlanan makro parçacıkların çoğu 10-800 m/s oranlarında hızlara sahip olup, başlangıçta hemen hemen katot yüzeyine paraleldirler. Makro parçacık kütle akısının en büyük parçası birkaç mikron çapına sahip damlacıklar ile taşınır. Makro parçacıklar plazma içinden geçtikçe plazma ile etkileşime girerler. En yavaş ve en küçük makro parçacıklar, katot yayınımlı iyonların onların üzerine çarpmasıyla oluşan basınç sonucu kendi radyal yörüngelerinden anoda doğru saptırılırlar. Ayrıca, iyon akısı makro parçacıkları ısıtır ve en küçük ve en yavaş makro parçacıklar 2000-2600 K dolaylarındaki kararlı durum sıcaklığına ulaşabilirler. Bu sıcaklıktaki iyon bombardımanı sonucu oluşan ısı akısı makro parçacıkların buharlaşmalı soğutulmasıyla dengelenir. Makro parçacık buharlaştırma MCS arkın plazma bölgesindeki gözlenen nötrallerin ilk kaynağı olduğu düşünülür. Buna rağmen, makro parçacıklardan yayınlanan nötraller çok uzağa gitmeden önce iyonize olacaklardır. Oluşturulan iyonlar bu nedenle başlangıçta makro parçacıkların yüzey sıcaklığının karakteristik termal hızlarına sahip olacaklardır (800 m/s). Bu hız katottan yayınlanan hızlarla kıyaslandığında yavaş sayılır. İyonlardan kaynaklı makro parçacık üretim oranı, akım yoğunluğu ve makro parçacıkların yoğunluğunun çarpımına bağlı olacaktır. Diğer taraftan, makro parçacıkların yoğunluğu katot materyali ve geometrisine, deşarj akımına ve katot ısısal sistemine bağlıdır.

Plazma akısındaki makro parçacıklar depolanan tabakada kusurlar oluşturur. Bu, özellikle ince film kaplama durumunda tabakanın niteliğini düşürür. Eğer yüksek kalitede opto elektronik film üretimi için plazma kaynakları kullanılacaksa bu parçacıklar mutlaka çıkarılmalıdır. Bundan dolayı makro parçacıkların plazmadan çıkarılması için basit ve etkili sistemlerin yaratılması önemlidir (Çetinörgü, 2007).

3.2.6.15. MP Filtresi Dizayn Kriteri

Katodik ark deşarjı tarafından üretilen iyon akısından makro parçacıkların ayrılması veya eliminasyonu birçok araştırma çalışmalarının amacı olmuştur. Bir makro parçacık filtrenin kullanımı dezavantajsız değildir. Filtreler genellikle dizayna bağlı olarak etkili kaplama oranını belirli düzeylere kadar düşürürler. Bütün filtre dizaynları ark kontrolünün temel sorunlarına hitap etmek zorundadır, örneğin; metal

iyonlarının filtrenin içinden taşınması ve kaynağı kaplanacak parçaların görüş açısından korunması gibi. Bütün filtreler ayrıntılı kısıtlamalarla dizayn edilmesine rağmen, onlar geometride önemli ölçüde birbirinden ayrılırlar. Bütün bunlara rağmen, katottan kaplanacak alt tabana kadar iyonlara yön veren, filtrenin içinden geçen manyetik olarak kısıtlanan elektron akısı ile üretilen elektrostatik alana güvenmeliyiz. Bu, akı tüpü (flux tube) veya plazma optiksel model olarak adlandırılır.

Yukarıda bahsedildiği gibi makro parçacık filtrenin içinden elektronların akışı, iyonlara yön vermek için gerekli elektrostatik alanı üretir. Kullanılan manyetik alan iyon yörüngelerini çok uzun süre etkilemek için yeteri kadar güçlü değildir, fakat 5-20 mili teslalık alan elektronları kuvvetli bir şekilde etkiler. Elektronların limitli çapraz alanlı hareketi sistem içinde elektrostatik bir potansiyelin oluşumuna izin verir bu da iyonlara yön verir. Herhangi çapraz alanlı iletken yüzeyler, üretilen potansiyelleri düşürecek ve filtre içinden iyon taşınma verimini düşürecek. Uygun bir makro parçacık filtresi bu gerçekler akılda tutularak dizayn edilmelidir.

Filtreli bir kaynak, katottan alt tabana direk görüş hattına sahip olamamasına rağmen, makro parçacıkların küçük bir kısmı sık sık alt taban üzerinde bulunabilir. Bunları açıklayan iki teori şu şekilde olabilir; (i) makro parçacıklar odanın duvarlarından seker, veya (ii) iyon akımı boyunca taşınırlar. Birkaç makro parçacık, iyon çarpışmalarıyla alt tabana yönlendirilebilir olmasına rağmen, genelde baskın süreç olarak duvarlardan sekme göz önüne alınır. Alt tabanı, seken makro parçacıklardan korumak için genellikle saptırıcılar kullanılır. Saptırıcılar bütün sekme yörüngeleri tekrar katota yönelecek şekilde dizayn edilmelidir. Yüksek erime noktasına sahip malzemeler, damlacıkların oda duvarlarına katı bir parçacık gibi vurmalarından dolayı çok güçlü ortaya çıkarırlar ve birkaç sekme yapabilirler. Bir karbon ark katodundan ara sıra yayınlanan parlak parçacıkların oda yapısından çoğu kez sektikleri gözlenmiştir. Örneğin bakır gibi düşük erime sıcaklığına sahip metallere ait damlacıklar ilk temasta duvarlara yapışma eğilimindedirler ve sadece görüş açısı bloğu gerektirir (Boxman, 1995).

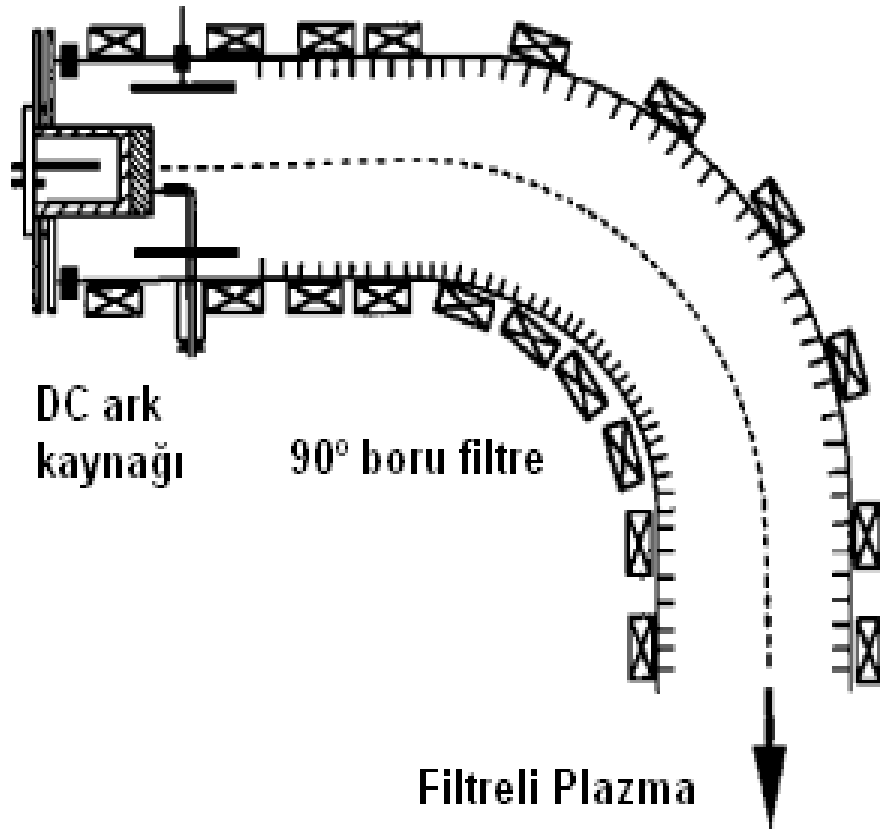
3.2.6.16. Manyetik Filtre Çeşitleri

Filtreli katodik vakum ark depolama tekniği, araştırma gruplarının son yıllarda dünya çapında artmasıyla, farklı dizaynların gelişimine yol açan detaylı araştırma altında bulunmaktadır. Manyetik makro parçacık filtreleri genelde kapalı veya açık olmak üzere iki gruba ayrılır. Kapalı yapı filtreleri manyetik alan sarımlarıyla çevrelenmiş boru ile karakterize edilir. Makro parçacıkların borunun duvarlarına yapışması veya borunun içine yerleştirilmiş saptırıcılar ile tuzaklanması amaçlanır. Açık filtreler için, makro parçacıklar, borusuz serbest manyetik alan sarımlarına bağlı olarak duvarlara yapışmaksızın solenoidin sarımlarının içerisinden geçerek plazma taşıma bölgesinden uzaklaşırlar. Açık yapı filtreleri atmalı çalışanlar için tercih edilirken, kapalı filtreler genellikle, dc filtreli katodik vakum ark (Filtered Cathodic Vacuum Arc-FCVA) çalışanlar için tercih edilir. Halihazırda, endüstriyel uygulamalardaki filtrelerin çoğu kapalı yapıdadır.

Bir çok filtre çeşitleri vardır. Düz bir filtrenin amacı filtrenin içinden geçen plazma akısının verimliliğini geliştirme üzerine temellenmişken, alt tabana ulaşan makro parçacık sayısında bir artış meydana gelmektedir. Teorik modeller ve deneysel çalışmaların her ikisi de, eğimli filtreyle kıyaslandığında düz filtrenin genelde daha çok plazma taşıdığını göstermiştir. Buna rağmen, makro parçacıkların çıkarılması katot ve alt taban arasındaki direk görüş alanına bağlı olarak sınırlandırılır. İnce film depolama için, örneğin 20° ve 40° gibi düşük eğim açısına sahip başka filtreler dizayn edilmiş ve bu filtreler kullanılarak film içerisinde makro parçacık içeriğinin önemli ölçüde düşürüldüğü gösterilmiştir. Buna rağmen, plazma taşıma verimliliğinin düz filtreye kıyasla daha düşük olduğu bulunmuştur.

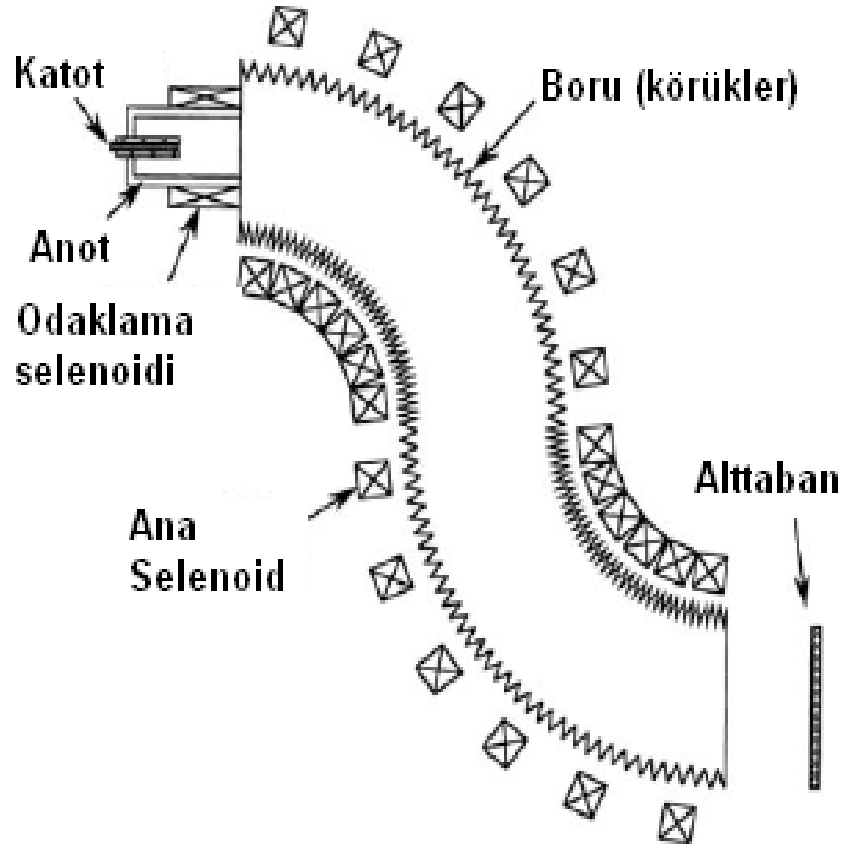
Literatürde tanımlanan çeşitli filtre dizaynları arasında en yaygın kullanılan filtre dizaynı Şekilde 3.5 de gösterildiği gibi 90 ° eğimli manyetik filtredir. Bazen bu çeyrek manyetik torus olarak da adlandırılır. Boru filtre, eğimli bir eksensel alan üreten manyetik alan sarımlarıyla çevrelenmiş 90 ° eğimli bir tüpten (boru) meydana gelmektedir. Çoklu yansımalarla parçacık taşımasını düşürmek için boru kısmının içine saptırıcılar yerleştirilir. Boruya ön gerilim uygulamak plazma taşınmasını ve filtre verimliliğini geliştirebilir. Bu, FCVA tekniğinde çok yaygın kullanılan

manyetik filtre arasında olup, ince film depolamada ve diğer plazma araştırmalarında yaygın bir şekilde uygulanmaktadır.



şekil 3.5. 90° eğimli filtrenin şematik gösterimi

Aynı zamanda, makro parçacıkları çıkarmak için diğer bir çare olarak S şekilli manyetik filtre geliştirilmiştir. şekil 3.6 da gösterildiğı gibi, filtre gövdesi bir S şeklinde eğilmiş metal bir körükten meydana gelmektedir. Filtre plazma kaynağına bağlanır ve plazma katot etrafındaki yalıtkan bir yüzey üzerinde yüksek bir voltaj sparkıyla tetiklenir. Kaynak, anot etrafında odaklı bir solenoid ile donatılır. Optimum manyetik alan konfigürasyonu ve filtre duvar potansiyelinde, bu çeşit filtrenin toplam çıkışı giren iyon akımının % 6' sı civarındadır. 90 ° filtreyle kıyaslandığında daha düşük makro parçacık içeriğine sahip olduğı gösterilmiştir.

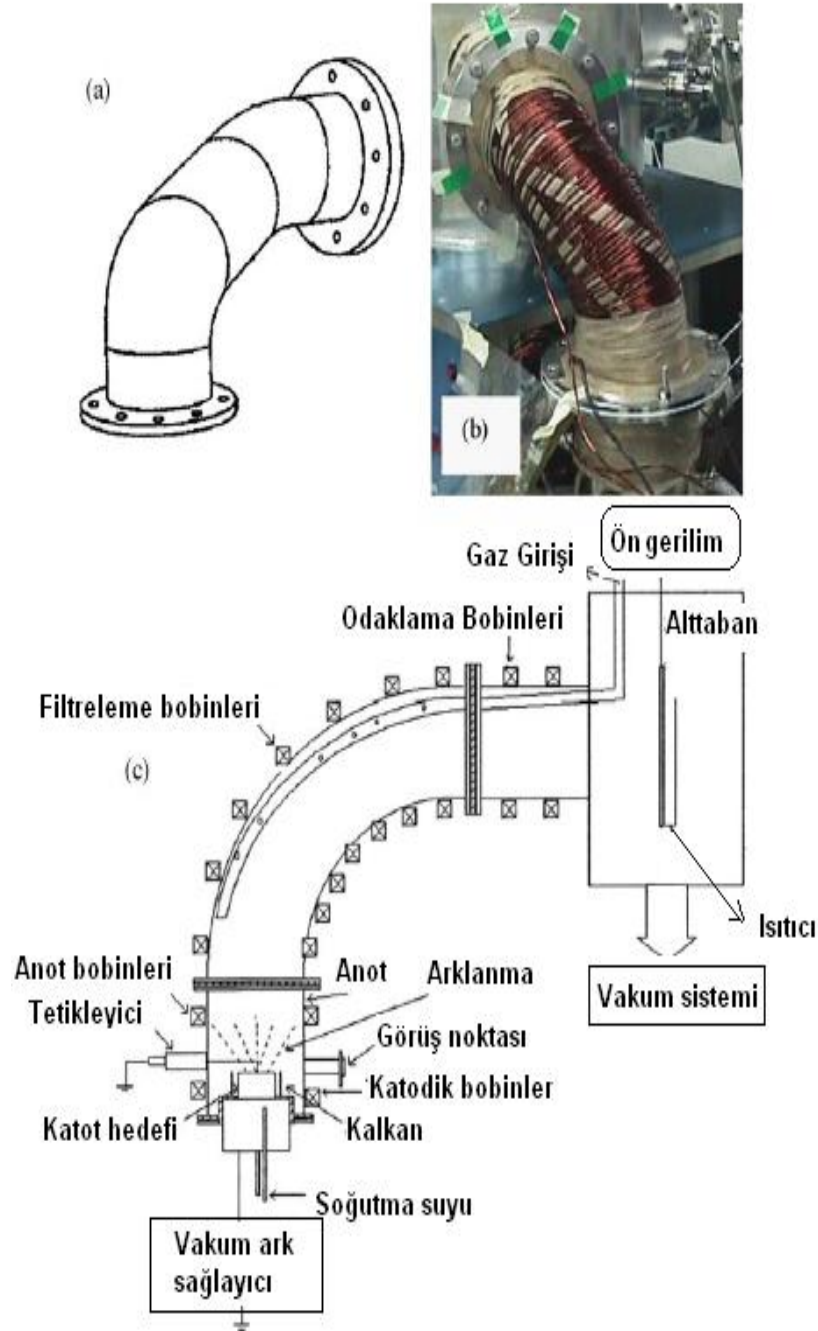


Şekil 3.6. S-Şekilli manyetik filtre (Tay ve ark, 2006)

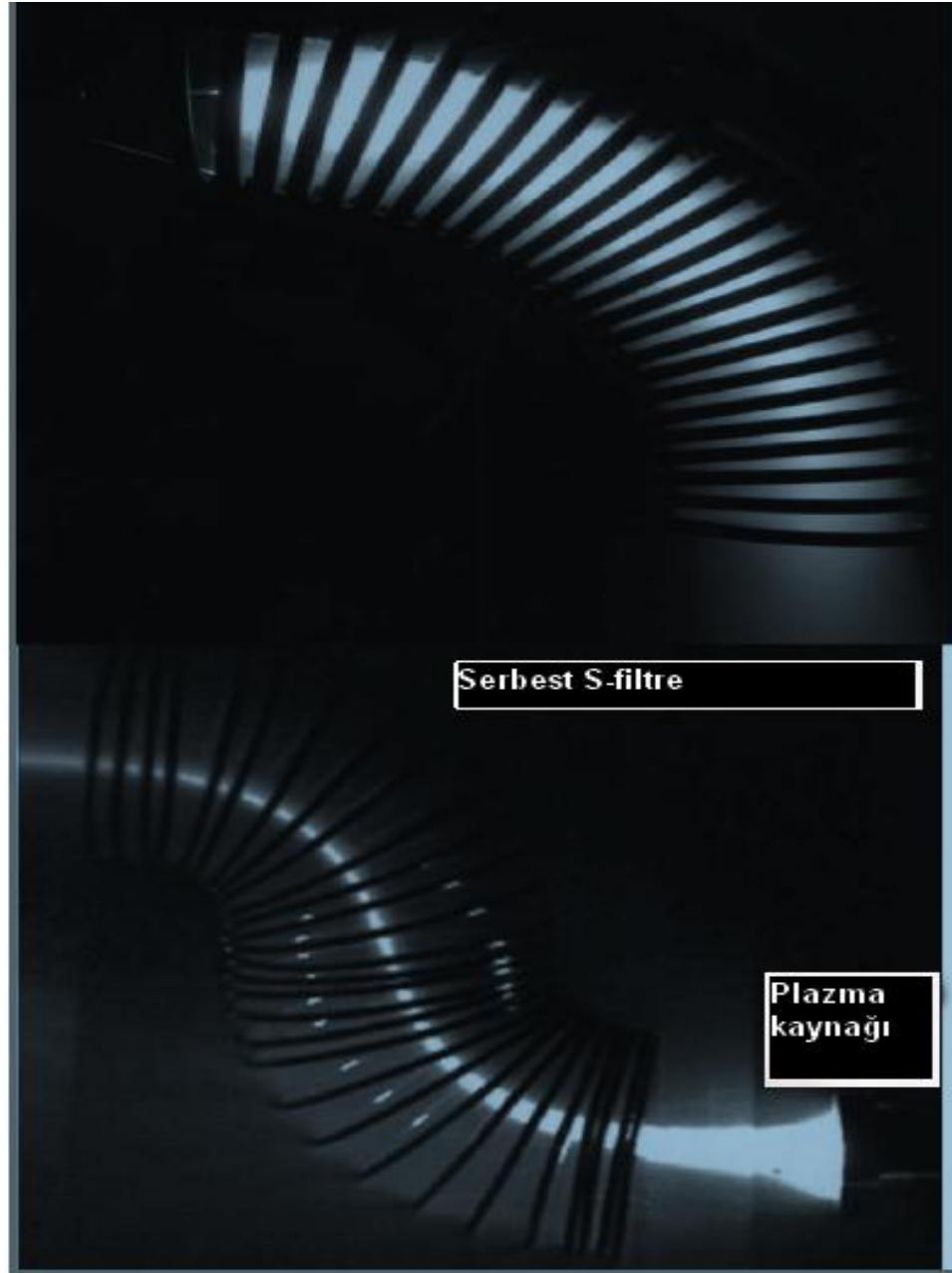
Manyetik filtrenin diğer bir çeşidi de aynı zamanda kapalı yapı dizaynı olan düzlem dışı duble eğimli (OPDB) filtre olup çeşitli araştırma gruplarınca yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu filtre Şekil 3.7. a ve b' de gösterildiği gibi üç geçit parçadan ve iki torustan meydana gelmektedir. Bu iki torus da istenen açıda hazırlanmış 90° eğimlidir. Birinci ve ikinci torusun açısı, sırasıyla, 65° ve 45° dir. Boru, elektriksel olarak plazma kaynağından izole edilmiştir ve bağımsız olarak öngerilim uygulanabilir. Langmuir akımından ve depolama problemlerinden elde edilen sonuçlar, bu filtrenin 90° eğimli basit filtreyle kıyaslandığında daha düşük makro parçacık sayısı ile birlikte daha iyi geçirme verimliliğine sahip olduğunu göstermiştir. OPDB FCVA sistemi Şekil 3.7. c' de gösterildiği üzere, katodik ark plazma, plazma filtreleme borusu ve depolama odacığından meydana gelmektedir. Katodik vakum ark kaynakları beş parçadan oluşmaktadır: güç kaynağı, ark tetikleyicisi, katot, su soğutmalı katot tutacağı ve katot ark spotlarının hareketini kontrol etmek için manyetik sınırlar. Diğer filtrelere benzer şekilde, halka şekilli

solenoid filtre dışarıdan bakır sarımlarla sarılmış paslanmaz çelik çeyrek bir torusdan meydana gelmektedir. Plazma halka şeklindeki eğrisel manyetik alan ile hapsedilir ve yönlendirilir. Saptırıcıların bir seti makro parçacık filtreleme verimliliğini arttırmak için ilaveten rol oynar. Bu sistem, farklı alt taban sıcaklıklarında yada negatif atmalı veya dc ön gerilimin her ikisinin de ince filmlerin depolanmasına ekstra esneklik kazandırmıştır. Çok çeşitli katodik ark plazma kaynakları dizayn edilmiş olup, bunlar özel uygulamalara bağlı olarak çeşitli büyütme işlem şartlarında çalışırlar. Bir katot kaynağındaki hedefin tipik çapı 60 mm ve kalınlığı yaklaşık olarak 30 mm dir. Bu katodik ark dc modunda çalışır. Örnek olarak, 4" OPDB filtre kullanarak karbon kaynak alalım. Filtreden geçen maksimum plazma taşınmasının, yaklaşık 20 V civarındaki pozitif bir öngerilimde sağlandığı bulunmuştur. Geçirme verimliliği, manyetik alan kuvvetiyle birlikte artmakta ve 30 mT' da doyuma ulaşmaktadır. OPDB filtresinin optimum ark akım çalışma şartı 90 A' lik yüksek bir değerdedir. OPDB ile ticari FCVA filtresi halihazırda endüstri ve araştırma&geliştirme uygulamalarında kullanılmaktadır.

Kapalı yapı dizaynındaki saptırıcı yüzeylerden elastik yansıma gerçekleşmesi nedeniyle, serbest veya açık yapı filtreleri dizayn edilmiştir. (Şekil 3.8), Bu filtrelerin dizaynı makro parçacıkların azaltılması fikrine dayanır. Aksi taktirde boruya gerek yoktur ve eksensel manyetik alan manyetik alan sarımlarının birkaç tur döndürülmesiyle üretilir. Parçacıklar manyetik alan sarımlarının arasındaki açıklıklardan geçerek filtreyi terk eder veya sarımlara çarpar. Bir serbest S filtresi, plazma konumunun ve çeşitli parametrelerin bir fonksiyonu olarak yoğunluğun görüntülenmesi için depolama problemlerinin kolayca yerleştirilebilmesine imkan tanır. (Tay ve ark, 2006).



Şekil 3.7. Diyagram (a) ve fotoğraf (b) bir duble eğimli düzlem sapmalı (off-plane) filtreye aittirler ve (c) bir duble eğimli düzlem sapmalı filtreye donanmış FCVA sisteminin şematik gösterimi. Duble eğimli düzlem sapmalı filtreye bir kenardan bakıldığında iki boyutlu Şekilde 90°eğimli bir filtre gibi görüldüğü not edilmelidir (Tay ve ark, 2006).



Şekil 3.8. Yukarı kısmı 90° ve dip kısmı S şekilli serbest manyetik filtre (Tay ve ark, 2006)

3.2.6.17. Bir Depolama Tekniği Olarak Filtreli Katodik Vakum Ark

Bir FCVA sistemi az veya hiç makro parçacık olmaksızın filmlerin depolanmasına elverişlidir. Depolanan metal türlerinin özden enerjileri yeteri derecede yüksek olduğundan dolayı kolonlu büyütme baskılanır. Böylece filmin

kendi yoğunlaşması ortaya çıkar ve bu da alt taban ısıtma gereksinimini ortadan kaldırır. Alt taban üzerine gelen iyonların kinetik enerjileri alt taban üzerine bir öngerilim uygulanarak değiştirilebilir. FCVA sistemi, aynı zamanda, dikkatli dizayn edilmiş rasterleme ve iyon demetlerinin (plazma) kontrolü ile düzgün geniş alanlı kaplamalar depolamak için elverişlidir. Örneğin, kimyasal buhar depolama, sprey piroliz ve atomik tabaka depolama gibi diğer tekniklerle kıyaslandığında, FCVA orijinal malzeme kaynağından başka hiçbir kirliliğe sahip değildir. FCVA' nın çalışması alt taban üzerinde ikincil ürün olmama ek avantajıyla birlikte kompleks süreçler içermeyen iyon demeti depolama esasına dayanır. Bunun yanında, kullanılan malzemeler inorganiktir ve bundan dolayı reaksiyonlar sonucu atık toksik malzemelere sahip olma olasılığı çok düşüktür.

Uygun fiziksel buhar depolama teknikleriyle depolanan ince filmlerin özellikleri çoğunlukla bulk malzemeye bağlıdır. Filmler düşük paketleme yoğunluğuna, düşük mikro sertliğe ve bir çok durumda alt tabana zayıf yapışmaya sahip olabilirler. Bu kusurların çoğu, film büyütme süresince alt tabana ulaşan depolanan atomların enerjilerinin direk bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Gözenekli film oluşumu, mekaniksel strese bir düşmeye ve dielektrik optiksel filmlerde de yansıma indisinde bir düşmeye yol açar. Bu durum, ulaşan atomların enerjilerinin direkt olarak (termal buharlaştırmadan ziyade söktürmeyle) veya dolaylı olarak (büyüyen filmin daha enerjetik parçacıklarla bombardımanı) arttırılmasıyla kesin bir şekilde düzeltilir. FCVA sisteminde depolanan türlerin kinetik enerjilerinin yüksek olması bu durumu ortadan kaldırır. FCVA, malzemenin minimum yer değiştirme enerjisinden daha büyük olan depolanan iyonların yüksek özden enerjisinin bir sonucu olarak mükemmel yapışma ve yüksek yoğunluk içeren süper karakteristikli kaplamalar üretir. Bu teknik, bugünlerde metaller, alaşımlar ve bileşiklerin depolanması için iyon bazlı teknik olarak kullanılmaktadır.

Katot malzemesinden yüksek enerjili iyonların oluşması katodik ark işlemlerinin önemli avantajlarından birisidir. Bu, kaplamayı oluşturan depolanan atomların öncelikle nötral olduğu, örneğin magnetron söktürme, elektron demeti buharlaştırma gibi diğer fiziksel buhar depolama tekniklerinin aksinedir. Çoğu durumlarda, katodik ark ile üretilen ürünler çoklu yüklüdürler ve kompleks yüzeyler

üzerinde yoğun ve yapışkan tabakalar oluşması için neredeyse optimal kinetik enerjiye sahiptirler. Plazmadaki yüksek iyonizasyon derecesi (genellikle 100 %' e yakın), büyütme yüzeyinde depolanan iyonların çarpma enerjilerinin elektrik alan kullanarak kolayca kontrol edilebilmesi anlamına gelir. Örneğin, alt tabana bir öngerilim uygulayarak depolanan türlerin enerjileri arttırılabilir ve film morfolojisi ve yapısı en uygun hale getirilebilir (Tay ve ark, 2006).

3.2.6.18. Filtreli Katodik Vakum Ark daki Son Gelişmeler

FCVA sisteminin gelişiminde ortaya çıkan birçok zorluk vardır. Örneğin, filtre borusunun çıkışındaki özden gaussian veya neredeyse gaussian iyon yayılım dağılımına bağlı olarak iyi homojenlikte geniş alan kaplamasını başarmak zordur. Geniş bir alan boyunca iyi bir homojenlik sağlamak için, bir manyetik çember biçiminde kalıcı bir magnetler dizisine sahip olmak çözümün bir parçası olarak görülebilir. Başka bir yaklaşım ise demeti doğal olarak genişletmek için mekanik taramayı kullanmak ve plazma bölgesinin sadece merkezini kullanmaktır.

Son on yıl boyunca, düzlem dışı duble eğimli FCVA' nın performansını geliştirmek için bir çok çaba sarf edilmiştir. Depolama odasını kalıcı bir şekilde yüksek vakumda tutmak için başka yük kilitli oda eklenmiştir. Daha etkili bir alt taban taşıma mekanizmasına sahip olmanın yanında, bu ara oda, alt taban temizliği için iyon demeti dağlama yeteneğini içeren bağımsız bir sistemdir. Bu ,özellikle, ticari ve endüstriyel uygulamalar için faydalıdır. Depolama süreçleri ve büyütme parametrelerinin her ikisi de amaçlanan yazılım programıyla görüntülenir ve kontrol edilir. Doğru uygulamalara bağlı olarak, katot kompozisyonu, alt taban sıcaklığı, oda basıncı, gaz akış oranı ve alt taban öngeriliminin bağımsız kontrolü ile depolanan filmlerin özelliği sistem tarafından optimize edilebilir. Filtre borusunun plazma çıkışına manyetik tarama sisteminin yerleştirilmesiyle film homojenliği ve depolanan alan fark edilebilir. Odaklanmış demet spotu bu program tarafından kontrol edilen değişken 2D manyetik tarama alanıyla yönlendirilir ve bu da araştırmacıların geniş alt taban alanı (8" e kadar) boyunca mükemmel kalınlık kontrolüyle (%±2) ince filmler elde etmesine imkan tanır

Çok kaynaklı FCVA sistemi çok tabakalı kaplamalar için dizayn edilir. Burada her bir katodik kaynağı kendi bağımsız duble eğimli filtreye sahiptir. Bu, uygulamaya bağlı olarak, tek tabaka kaplamaları veya çok tabaka kaplamaları depolanmasında esneklik sağlar. Bu, tarama kabiliyetiyle birleştirilirse, FCVA, düzgün kalınlık ve kapsamla birlikte ince filmlerin veya çok tabakalı kaplamaların sentezlenmesine olanak sağlar. Ti, Al, Zr, Zn, Zn/Al, Hf ve çeşitli metal alaşımlarıyla birlikte elmas benzeri karbon filmler gibi farklı element ve bileşiklerden oluşan katot kaynakları, yüksek kalitede filmler sağlamak için başarıyla kullanılmıştır. Metal oksit gibi ince filmlerin elde edilmesi için FCVA sisteminin içerisine reaktif gaz ilave edecek yeni bir sistem kullanılmaktadır. Burada sistem içerisine gaz girişi filtre borusunun uzunluğu boyunca uzun içi boş bir bakır tüp ile sağlanır. Reaktif gazın odanın içerisine akmasına izin vermek için, tüpün duvarlarına küçük holler açılır. Bu metodu kullanarak, bütün filtre eğimi boyunca reaktant gaz ile ark plazmanın maksimum etkileşmesi hedeflenmiştir. Nötral oksijen gazı ile ark plazma arasındaki etkileşim, türler arasındaki yük değiş tokuş süreçleri olduğu kadar enerji dönüşüm süreçleriyle de yakından ilişkilidir. Bu yolla, reaktif olmayan gazı iyonlaştıracak daha etkili bir teknik, filmlerin içerisine oksijenin daha iyi nüfus etmesine izin verebilir. (Tay ve ark, 2006).

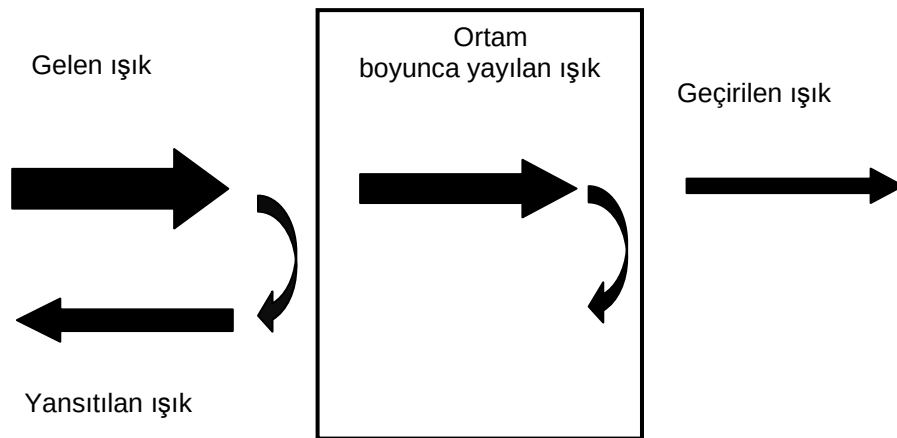
3.2.6.19. Motivasyonlar

FCVA, diğer oksit oluşturma teknikleriyle kıyaslandığında, depolanan materyallerin yüksek iyonizasyonu ve özden yüksek iyon enerjisi gibi birçok karakteristik özelliklere sahiptir. Bu da, mükemmel film özellikli materyallerin oda sıcaklığında üretilmesine olanak sağlar. FCVA sistemi, aynı zamanda depolama odasındaki reaktif gaz basıncı gibi depolama işlem parametrelerinin ayarlanmasında esnekliğe sahiptir. Aslında bu sistem değişken bileşim oranlarıyla birlikte alaşım filmler depolamaya elverişlidir. Buna rağmen, bir reaktant gaz ile birlikte iki veya daha fazla katodik ark kaynaklarının eşzamanlı işletilmesiyle, birden fazla metal türü içeren oksitlerin depolanması muhtemeldir. Bu süreç, alt tabana ulaşan metal iyonlarının çarpma enerjilerinin değişmesine izin verir ve bu nedenle film

özelliklerinin olduğu kadar, film-alt taban ara yüzeyinin her ikisini birden modifiye eder. Reaktif gazın girişi, çeşitli oksit, nitrür ve karbür içerikli alaşım film kaplamalarına izin verir. Aynı zamanda bulk özellikli ince filmler depolamak muhtemeldir. FCVA ile depolanan film özelliklerinin, kırılma indisi ve sönüm katsayısı açısından, örneğin, metal oksitlerin iyon demeti yardımlı depolanması gibi diğer tekniklere kıyasla tercih edildiği düşünülmektedir. Açıkça, FCVA sisteminin umut verici özellikleri optiksel uygulamalar ve diğerleri gibi ileri uygulamalar için bizi metal oksit ince filmleri keşfetmeye doğru sürüklemektedir (Tay ve ark, 2006).

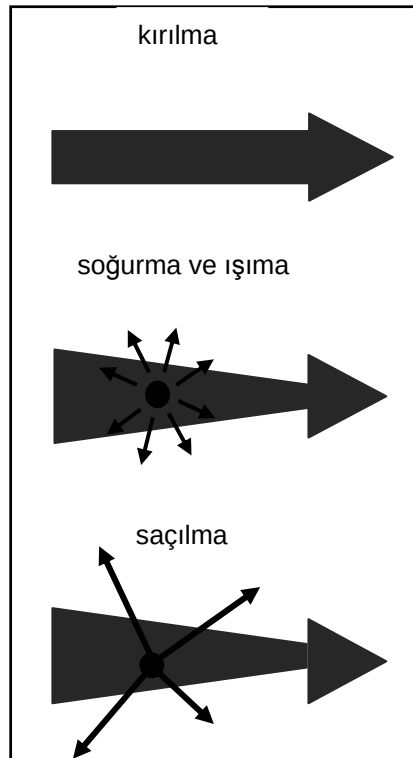
3.3. Optik Özelliklerin Sınıflandırılması

Işık ile yarıiletkenlerin etkileşimi fotonik ve optoelektronik aygıtlar için büyük bir öneme sahiptir. Işık bir yarıiletkene çarptığı zaman yansıma, geçirgenlik ve soğurma gerçekleşir. Yarıiletkenin bu cevabı ışığın foton enerjisine (ya da dalgaboyuna) bağlıdır. Şekil 3.9 bir optik ortam üzerine gelen ışık ışınını göstermektedir. Işığın bir kısmı ortamın ön yüzeyinden yansıtılır. Geri kalan kısmı ortama girer ve ortam boyunca yayılır. Eğer bu ışığın birazı arka yüzeye ulaşırsa, tekrar yansıtılabilir ya da diğer ortama geçirilebilir. Geçirilen ışığın miktarı ön ve arka yüzeylerdeki yansıma ve aynı zamanda ortam boyunca yayılan ışığın yoluyla ilişkilidir (Şahin, 2011; Fox, 2001).



Şekil 3.9. Optik ortama gelen ışığın yansıması, yayılması ve iletimi (Şahin, 2011; Fox, 2001).

Optik ortam boyunca ışık yayılırken gerçekleşebilecek olaylar Şekil 3.10’ da gösterilmiştir. Kırılma, bir ışık ışınının (ya da bir başka elektromanyetik ışıınının) bir saydam maddeden bir başkasına geçerken doğrultusunu değiştirmesidir. Kırılmaya ışık hızındaki değişme neden olur. Işın yayılırken ışının kırılması ışığın şiddetini etkilemez (Şahin, 2011; Fox, 2001).



Şekil 3.10. Bir ışık ışını bir optik ortam boyunca yayılırken oluşabilecek olaylar (Şahin, 2011; Fox, 2001).

Işığın soğrulması sönüme neden olurken, ışığın kırılması dalganın hızındaki bir azalmaya neden olur. Materyale gelen ışık ışınının hem dalga hem parçacık yapısı düşünülerek ışığın ortam değiştirdiği göz önüne alınırsa, yani eğer gelen ışının enerjisi artarsa dalgaboyunda bir azalma görülür. Gelen fotonlarla atomlar bazen uyarılabilir. Eğer uyarılan atomlar kendiliğinden yayınımla tekrar yayılırsa, ışıma soğurmaya birlikte oluşabilir. Saçılma ışığın yeniden yönlendirilmesine neden olur. Şekil 3.10’ da gösterilen soğurma ve saçılma sürecinde okun azalan genişliği ışındaki sönmeyi gösterir (Şahin, 2011; Fox, 2001).

Eğer ışığın frekansı ile ortamdaki atomların geçiş frekansı rezonans halinde ise soğurma yayılım boyunca meydana gelir. Bu durumda, ışın yayıldıkça sönecektir. Ortamın geçirgenliği açıkça soğurmayla ilişkilidir, çünkü sadece soğrulmayan ışık geçebilecektir.

Işıma, katı haldeki bir materyalde uyarılan atomlar tarafından ışığın kendiliğinden yayılma sürecine verilen genel isimdir. Işıma soğurucu bir ortamda ışığın yayılmasıyla meydana gelebilir ve ışık tüm doğrultularda yayılabilir.

Saçılma, ışık yön değiştirdiğinde gerçekleşen bir olaydır. Fotonların toplam sayısı değişmez fakat ışık diğer yönlerde yeniden yönlendirildiği için, ileri yönde giden fotonların sayısı azalır. Dolayısıyla saçılmada soğurma gibi aynı söndürme etkisine sahiptir. Eğer saçılan ışığın frekansı değişmez ise saçılma elastik olarak adlandırılır, frekans değişirse saçılma elastik olmayan olarak adlandırılır. Eğer frekans artarsa elastik olmayan saçılma yönteminde foton enerjisindeki fark, ortamdan alınır ya da frekans azalırsa enerji ortama verilir (Şahin, 2011; Fox, 2001).

3.3.1. Yansıma

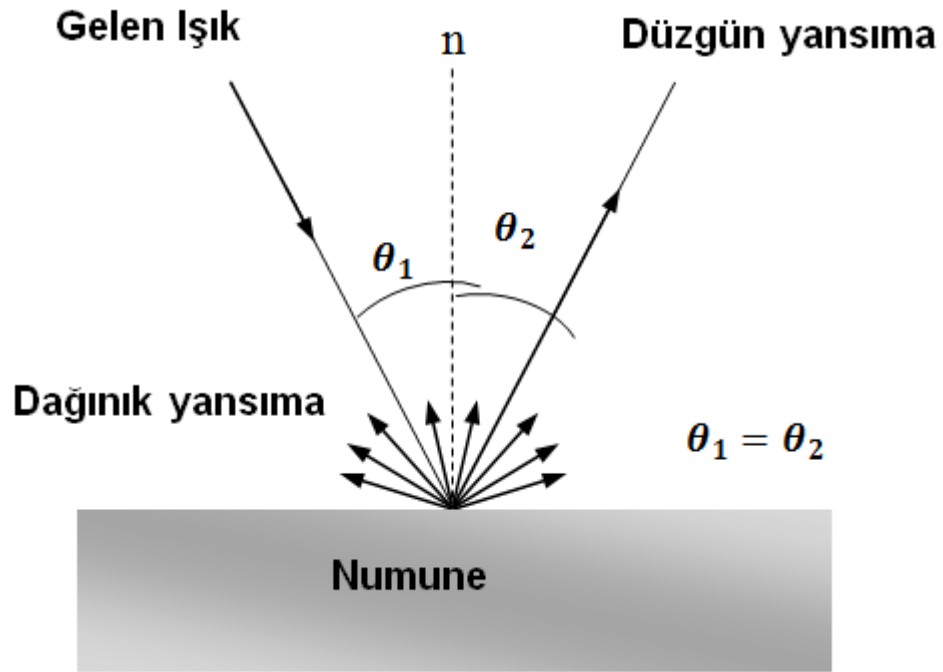
Optik olaylar, makroskobik düzeydeki ortamın özelliklerini belirlemek için kullanılan parametrelerin sayısı ile ölçülebilir. Bir materyalin yüzeyinde gerçekleşen yansıma olayı R sembolüyle gösterilen yansıma ile geçirgenlik ise T ile belirlenir. Eğer soğurma ya da saçılma yoksa o zaman enerjinin korunumundan;

$$R + T = 1$$

olur.

Işık ışınlarının yansıtıcı bir yüzeye çarparak doğrultu ve yön değiştirip geldiği ortama geri dönmesi olayına yansıma denir. Yansıma olayında ışığın hiçbir özelliği değişmez (hız, frekans, renk gibi).

Yansıma, düzgün ve dağınık olmak üzere iki bileşenden oluşur. Düzgün yansıma ayna gibi bir numune yüzeyinden yansımadır. Dağınık yansıma ise mat bir görünüm veren pürüzlü yüzeyden ışığın farklı yönlerde yansıması ile oluşur.



Şekil 3.11. Yansımanın iki bileşeni (düzgün ve dağınık yansıma) (n , normal) (Şahin, 2011).

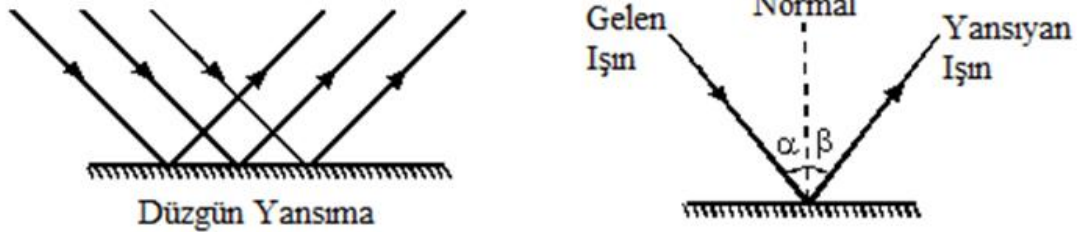
3.3.1.1. Dağınık Yansıma

Belli bir ortam üzerine gelen ışık ortam boyunca ilerlerken, kırılma, yansıma, soğurma, kırınım ve yayılma gibi çok farklı olaylardan etkilenir. Işığın davranışı üzerindeki net etki çoğunlukla ortamın özelliklerine göre değişmektedir. Yansıma, kaynak ve gözlemci açısının tüm kombinasyonları için yansımayı tanımlayan Çift Yönlü Yansıma Dağılım Fonksiyonu (Bidirectional Reflectance Distribution Function, BRDF) tarafından karakterize edilebilir. Bunun için kaynak, materyal ve gözlemci geometrisine bağlı çift yönlü özelliğinin belirlenmesi gerekmektedir. Işığın Fresnel yasasına göre yansıtıldığı yerde bu yansımalar her yöne dağılır (Düzgün ve dağınık yansıma). Bir yüzeyde ışığın her yöne eşit şekilde saçılması ideal dağınık yansımayı gösterir (Şahin, 2011; Terence, 2008).

Spektrumun görünür bandında yansıma oldukça önemlidir, çünkü yansıma insanlar tarafından algılanan nesnenin rengini benzersiz olarak tanımlar. Bir takım farklı modeller spektrumun bu bölümündeki yansımayı açıklamak için geliştirilmiştir. Ancak görünür bandın dışındaki dalga boylarına duyarlı olan sensörler kullanıldığı zaman ortamın yansıması diğer dalga bantlarında da eşit derece de önemlidir (Şahin, 2011; Terence, 2008).

3.3.1.2. Düzgün Yansıma

Işınların geldiği yüzey Şekil 3.12’ deki gibi düzgün olursa, bu yüzeyin her noktasında normaller birbirine paraleldir. Şekil 3.12’ deki gibi gelen ışınların gelme açıları ile yansıma açıları da birbirine eşit olur. Bundan dolayı birbirine paralel olarak yüzeye gelen ışın demeti, yüzeyden de birbirine paralel olarak yansır. Bu yansıma düzgün yansıma denir.

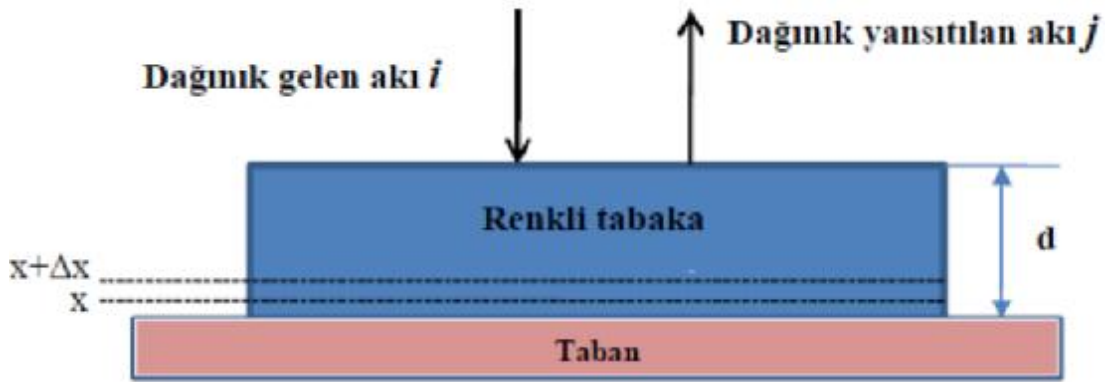


Şekil 3.12. Düzgün Yansıma

3.3.2. Kubelka-Munk Teorisi

Film kaplı bir malzeme yüzeyine gelen ışın demeti yansıtılır, iletilir veya soğurulur. Işıktaki bu değişiklik filmin özelliklerine bağlıdır. Farklı malzemelerin, ışığı soğurmaları veya saçmaları farklıdır. Malzemenin optik özelliklerini hesaplamak için soğurma ve saçılma katsayılarının hesaplanması gibi teoriler vardır. Kubelka-Munk Teorisi filmde yer alan malzemelerin karakterizasyonunu belirlemek için iyi bir yoldur. Kubelka ve Munk düzlemsel tabana paralel olan renkli tabakanın basit bir modelinin temelinde diferansiyel denklemlerin bir sistemini kullanarak

1931’de çok yaygın olarak kullanılan teoriyi önerdiler (Kubelka ve ark, 1931; Kubelka, 1948; Şahin, 2011). Bu teori, bir ortamın yansımalarını hesaplamak için Schuster’in önceden yaptığı teorisine üzerine geliştirilmiştir (Terence, 2008; Schuster, 1905; Şahin, 2011). Kubelka-Munk teorisinde materyal boyunca gelen yönündeki akı i ve yansıma yönündeki akı j olmak üzere iki akı kullanılmıştır. Kubelka ve Munk ortamın soğurmasını K sabiti ile ortamdaki saçılmayı S sabiti ile ifade etmişlerdir. Bu sabitler ortamın kalınlığından aynı oranda bağımsızlardır. Bu sistemin temelinde ortamdaki farklı tabakanın davranışını açıklamak için diferansiyel denklemler bulunmaktadır. Bu sonuçlar tabakanın davranışını açıklamak için ortamın tüm kalınlığı boyunca toplanabilir. Sistemin şematik gösterimi Şekil 3.13’te gösterilmektedir (Şahin, 2011; Terence, 2008).



Şekil 3.13. Kubelka-Munk sisteminin şematik gösterimi (Şahin, 2011)

Kubelka-Munk teorisinde birçok basitleştirilmiş varsayımlar kullanılmaktadır. Kubelka ve Munk materyalin izotropik ve homojen olduğunu varsaymaktadır, fakat materyaller kalınlıklarına göre küçük saçılma merkezleri içerirler. Buna ek olarak Kubelka ve Munk düzgün bileşeni olmayan ışığı ortamın tamamen dağıttığını ve yansıttığını varsayarlar. Sınır etkilerini önlemek amacı ile renkli tabakalara bitişik yüzeylerin düzlemsel, paralel ve sonsuz oldukları kabul edilmektedir. Floresan gibi kendiliğinden yayılımın etkileri de bu teoride ihmal edilir (Şahin, 2011; Terence, 2008).

F(R) Kubalka-Munk fonksiyonu olma üzere;

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{dir.} \quad (3.6.)$$

Burada K soğurma katsayısı, S saçılma katsayısı ve R_{∞} numunenin dağınık yansımasıdır. $\alpha=F(R)/t$ ilişkisi ile F(R) değerleri soğurma katsayısına dönüştürülür. Burada t filmin kalınlığıdır (Ganesh ve ark, 2012; Yakuphanoglu, 2010). Yarıiletken malzemelerde optik geçişler doğrudan ve dolaylı geçişler olarak gerçekleşir. Doğrudan geçişler için soğurma katsayısı;

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (3.7.)$$

ile verilir. Burada α soğurma katsayısı, B bağımsız bir enerji sabiti, E_g enerji bant aralığı, m optik geçiş türünü belirleyen bir sabittir. Dolaylı izinli geçiş için m= 2, dolaylı yasak geçiş için m= 3, doğrudan izinli geçiş için m= 1/2, doğrudan yasak geçiş için m= 3/2 dir. Sonuç olarak ince filmin enerji bant aralığını bulmak için $(F(R).h\nu/t)^{2'}$ nin $h\nu$ 'ye göre grafiği çizilir. Grafiğin enerji eksenini kestiği yer bize enerji bant aralığını verecektir (Yakuphanoglu, 2010).

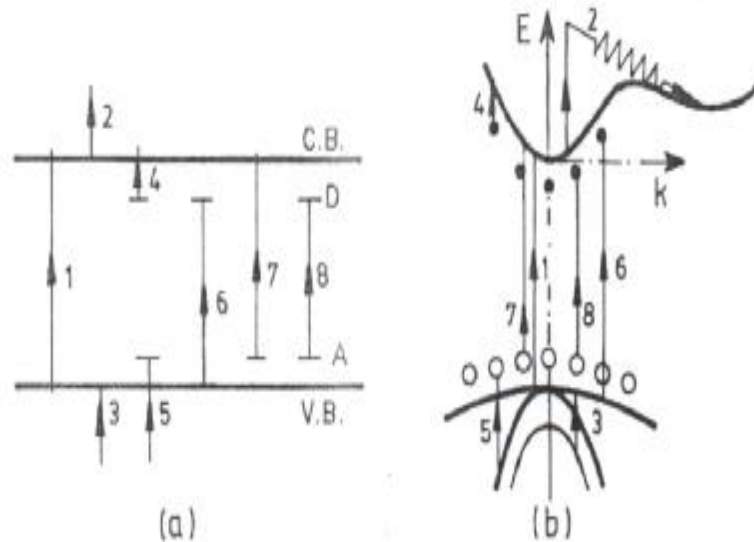
3.3.3. Yarıiletkenlerde Temel Soğurma

3.3.3.1. Bantlararası ve Safsızlık Soğurması

Bir yarıiletkenin bant yapısını araştırmak için en direk ve muhtemelen en basit yol malzemenin optiksel soğurma spektrumunu ölçmektir. Bundan dolayı, malzemelerin karakterizasyonunda verinin ölçülmesi ve yorumlanması önemli bir rol oynamaktadır. Bu süreçte, daha düşük durumdaki bir elektron bir foton soğururarak daha yüksek bir duruma yükseltilir. Yarıiletkenler bantlara sahip olduğundan dolayı, ilk durum ya da ikinci durum veya onların her ikisi de bantlarda bulunabilir. Bazı

durumlarda, ilk veya son durum bir safsızlık durumuna denk gelen ayrı bir enerji düzeyi olabilirken, diğeri bir bant durumu olabilir.

Şimdi bir elektron ve tek fotonu içeren süreçleri göz önüne alalım. Bant diyagramlarının gerçek ve ters uzayda tarif edildiği Şekil 3.14' te ki belirtilen süreçleri göz önüne alalım. Şekil 3.14' te belirtilen en önemli süreç temel soğurma olarak adlandırılır ve bu durumda valans bandındaki bir elektron iletim bandına bir geçiş yapar. Bu sürece bağlı olarak soğurma katsayısında önemli bir artış vardır. Keskin bir eşik oluşmamasına rağmen, bu artış foton enerjilerinin bant aralığına yakın küçük bir oranında olur. Buna ek olarak, alt bantlararası soğurma süreçleri vardır ve bunlar (a) iletkenlik bantarası soğurma (süreç 2) ve valans bantarası soğurma (süreç 3) olarak sınıflandırılabilirler. Şekil 3.14.b' de direkt bant aralığına sahip bir materyalin E-k diyagramı örneklendirme için tarif edilmiştir. Buna rağmen aynı süreçler dolaylı bant aralığına sahip materyallerde de ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.14. Yarıiletkenlerdeki farklı soğurma süreçleri (a) gerçek uzay ve (b) karşıt uzay: (1) bantdan banda (2) iletkenlik bant arası (3) valans bant arası (4) vericiden iletkenlik bandına (5) alıcıdan valans bandına (6) valans bandından vericiye (7) alıcıdan iletkenlik bandına ve (8) vericiden alıcıya geçişler. (Basu, 1997)

Safsızlık geçişleri arasında en fazla vurgu safsızlık-safsızlık süreçlerinden ziyade bant-safsızlık geçişlerine yapılacaktır. Dört çeşit geçiş olabilir: (a) vericiden

iletkenlik bandına (süreç 4), (b) alıcıdan valans bandına (süreç 5), (c) valans bandından verici düzeye (süreç 6) ve (d) alıcıdan iletkenlik bandına (süreç 7). Safsızlık arası geçişe bir örnek (vericiden alıcıya) Şekil 3.14' te gösterilmiştir. (süreç 8) Bütün bu süreçler aynı zamanda da dolaylı bant aralığına sahip malzemelerde mevcuttur.

Burada basit bir elektron yaklaşımı kullanılacaktır. Örnek verilecek olursa, iletkenlik bandında sadece bir elektron ve valans bandında da bir boş durum (deşik) olacak ve bu parçacıklar arasında da etkileşim olmadığı akılda tutulacaktır. Buna rağmen, yarıiletkenlerin soğurma spektrumu özellikle de düşük sıcaklıklarda, elektronlar vedeşikler arasındaki coulomb çekimi göz önüne alındığında açıklanabilecek davranışları açığa çıkarır. Elektrondeşikbağlı çifti eksiton olarak bilinir ve ileride bahsedilecektir. İlk durumun ve son durumun her ikisinin de aynı bantta olduğu soğurma süreçleri serbest taşıyıcı soğurması olarak adlandırılır. Burada geliştirilen teori, yüksek sıcaklıkta ve eksitonik etkilerin çıkarıldığı taşıyıcıların varlığında uygulanabilir. (Basu, 1997).

3.3.3.2. Soğurma ve Kazancın Temel Teorisi

Radyasyon alanı ve manyetik vektör potansiyeli açısından ifade edilen elektronik sistem arasındaki etkileşim enerjisinin en genel formunu göz önüne alalım. Dolayısıyla, bir elektron yaklaşımı altında;

$$H = -\frac{e}{m_0} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} \quad (3.8.)$$

yazabiliriz. Burada $\mathbf{A}$ aşağıdaki ifadeyle verilir.

$$\mathbf{A} = \sum_k A_0 \epsilon_\lambda \{a_{k\lambda} \exp(-i\omega t + i\mathbf{k}_\lambda \cdot \mathbf{r}) + a_{k\lambda}^+ \exp(i\omega t - i\mathbf{k}_\lambda \cdot \mathbf{r})\} \quad (3.9.)$$

$$A_0 = \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \eta^2 V \omega} \right)^{1/2} \quad (3.10.)$$

Eğer ilk ve son durum dalga fonksiyonları, sırasıyla, $|i\rangle$ ve $|f\rangle$ olarak ifade edilirse, soğurma oranı,

$$W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda, f} |\langle f | H | i \rangle|^2 \delta(E_{f\lambda} - E_{i\lambda}), \quad (3.11.)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada, λ üzerinden toplama fotonların modları üzerinden toplama anlamına gelir.

İlk ve son durum dalga fonksiyonlarının her biri, elektron dalga fonksiyonu ve foton dalga fonksiyonunun bir çarpımıdır $\prod |n_\lambda\rangle$. Denklem 3.9' da ki $\exp(-i\omega t)$ ' yı içeren ilk terim ve $a_{\mathbf{k}}$ operatörü soğurmaya karşılık gelir ve $a_{\mathbf{k}\lambda}$ ' nın dalga fonksiyonu üzerindeki operatörü $(n_\lambda)^{1/2}$ terimini verir. Benzer bir şekilde, denklem 3.9' da ki ikinci terim yayınıma karşılık gelir ve $a_{\mathbf{k}\lambda}^+$ operatörü $(n_\lambda + 1)^{1/2}$ terimini verir. Denklem 3.11' de ki delta fonksiyonunda ortaya çıkan $E_{i\lambda}$ ve $E_{f\lambda}$ enerjileri ilk ve son durumun toplam enerjileridir. Dolayısıyla, bir durumun enerjisi tek bir elektronun ve fotonların enerjilerinin toplamıdır. O halde;

$$E_{j\lambda} = E_j + n_{j\lambda} \hbar \omega \quad (3.12.)$$

yazabiliriz. n_λ fotonlarının varlığında foton soğrulması gerçekleşirse, bir elektron düşük bir elektron durumundan $|1\rangle$, daha yüksek bir duruma $|2\rangle$ geçer. Dolayısıyla;

$$E_{1\lambda} = E_1 + n_{1\lambda} \hbar \omega, \quad E_{2\lambda} = E_2 + (n_{1\lambda} - 1) \hbar \omega$$

yazılabilir. Bu geçişte, bir elektron ve radyasyon alanı arasında enerji değiş tokuşu vardır ve bu süreçte enerjinin korunumu delta fonksiyonu açısından ifade edilebilir. Geçiş oranı aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir.

$$W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda} \sum_{2,1} \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \eta^2 V \omega} \right) \left(\frac{e}{m_0} \right)^2 |\langle 2 | \exp(i\mathbf{k}_\lambda \cdot \mathbf{r}) \epsilon_\lambda \cdot \mathbf{p} | 1 \rangle|^2 n_\lambda \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega) \quad (3.13.)$$

Yayınım oranıda;

$$W_{em} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda} \sum_{2,1} \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \eta^2 V \omega} \right) \left(\frac{e}{m_0} \right)^2 |\langle 1 | \exp(i\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \mathbf{r}) \epsilon_{\lambda} \cdot \mathbf{p} | 2 \rangle|^2 (n_{\lambda} + 1) \delta(E_1 - E_2 + \hbar\omega) \quad (3.14.)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 3.14' de, uyarılmış ve doğal yayınım oranlarının her ikisi birleştirilmiştir. İlgili değerler n_{λ} ve 1_{λ} ' ya orantılı olmaktadır. n_{λ} ve A' ' nın sifıra yaklaştığı limit durumunda, soğurma ve uyarılmış yayınım işlemlerinin değerleri yok olur. Diğer bir taraftan, doğal yayının her zaman mevcuttur. Aşağıdaki şu sembolleri kullanacağız;

$$P_{12} = |\langle 2 | \exp(i\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \mathbf{r}) \epsilon_{\lambda} \cdot \mathbf{p} | 1 \rangle|,$$

$$P_{21} = |\langle 1 | \exp(i\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \mathbf{r}) \epsilon_{\lambda} \cdot \mathbf{p} | 2 \rangle|. \quad (3.15.)$$

Denklem 3.12 ve 3.13 istatistik göz önüne alınarak değiştirilebilir. f_j , j . durumun meşgul olma olasılığı ve f_j' de aynı durumun boş olma olasılığı olsun. Dolayısıyla geçiş oranının hesaplanmasında, ilk durumun meşgul son durumun da boş olma olasılığı çarpma faktörü olarak içerilmelidir. İlk durumdan $|1\rangle$, son duruma $|2\rangle$ foton soğrulması için denklem 3.13 $f_1(1 - f_2)$ ile çarpılmalıdır. Benzer şekilde, yayınım için de denklem 3.14 $f_2(1 - f_1)$ ile çarpılmalıdır. Soğurma ve uyarılmış yayınım için matris elemanlarının eşit olması gerçeğini kullanarak, örneğin, $P_{12} = P_{21}$, ve oranların her ikisinin de n_{λ} ile orantılı olduğu göz önüne alınarak, uyarılmış süreçlerin net değeri, istatistiksel faktörlerin farkını aşağıdaki gibi alarak ifade edilebilir.

$$W_{stim} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m_0} \right)^2 \sum_{1,2} |p_{12}|^2 (f_1 - f_2) n_{\lambda} \delta(E_{12} - \hbar\omega) \quad (3.16.)$$

Soğurma katsayısı ile net soğurma oranı arasında ilişki kurmak şimdi faydalı olacaktır. Foton akısı F , aşağıdaki denklemde ifade edildiği gibi malzeme içindeki x uzaklığıyla azalacaktır.

$$F(x) = F_0 \exp(-\alpha x), \quad (3.17.)$$

Burada F_0 , $x = 0$ daki akıdır. Yayılma yönündeki birim uzaklık başına foton akısının azalmasının oranı olarak tanımlanan soğurma katsayısı;

$$\alpha = -\frac{1}{F} \frac{dF}{dx},$$

olarak yazılabilir. Foton akısı süreklilik denkleminde uyar;

$$\nabla \cdot F + \frac{\partial n_\lambda}{\partial t} = 0,$$

Bir boyutta, $\nabla \cdot F = dF/dx$ olarak verilir. Foton sayısının değişiminin net oranı, net W_{stim} değeriyle ilişkilidir. Bundan dolayı;

$$\alpha = -\frac{1}{F} \frac{dF}{dx} = \frac{1}{F} \frac{\partial n_\lambda}{\partial t} = \frac{W_{stim}}{v_g n_\lambda}, \quad (3.18.)$$

olur. Burada $F = v_g n_\lambda$, ve v_g enerji akı hızı olmaktadır. $v_g = c/\eta$, yazalım. Burada η kırılma indisidir. Bu durumda soğurma katsayısı;

$$\alpha = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m_0} \right)^2 \sum_{1,2} \frac{|p_{12}|^2}{c/\eta} (f_1 - f_2) \delta(E_{12} - \hbar\omega) \quad (3.19.)$$

olarak yazılabilir (Erdoğan, 2010).

3.3.3.3. Direkt Bantlar Arası Soğurma

Biz şimdi direkt bant aralığına sahip bir yarıiletkenle soğurma spektrumunu hesaplamak için yukarıda elde edilen formüle başvuracağız. Şekil 3.15' te gösterildiği gibi, böyle materyallerde valans bandının maksimumu ve iletkenlik bandının minimumun her ikisi de brillouin bölgesinin merkezinde ortaya çıkar (Basu, 1997).

3.3.3.4. Mutlak Sıfırda Soğurma

Biz ilk olarak valans bandının tamamıyla dolu ve iletkenlik bandının tamamıyla boş olduğu mutlak sıfır sıcaklıkta uygulanabilir en basit modeli alacağız. İlk önce sadece basit bir valans bant göz önüne alınır. Elektron ve deşiklerin her iki sininde sayısal etkin kütleyle sahip olduğu ve $E-k$ ilişkisinin parabolik olduğu varsayılır.

Şimdiki durumda, elektronun son durumu iletkenlik bandında daha üst durumda $|2\rangle$ iken, ilk durumu valans bandında daha düşük durumdadır $|1\rangle$.

$|1\rangle$ ve $|2\rangle$ durumlarının her ikisi de bir Bloch fonksiyonudur ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$|1\rangle = U_V(\mathbf{k}_h, \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}) = |v\mathbf{k}_h\rangle,$$

$$|2\rangle = U_C(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}) = |c\mathbf{k}_e\rangle, \quad (3.20.)$$

Burada U_V ve U_C sırasıyla, P-benzeri ve S- benzeri atomik karakterlere sahip olan dalga fonksiyonlarının hücre-periyodik kısmıdır. $\mathbf{k}_h$ dalga vektörüne sahip bir valans band elektronunun, $\mathbf{k}_\lambda$ dalga vektörüne sahip bir fotonu soğurarak $\mathbf{k}_e$ dalga vektörüne sahip bir iletkenlik band durumuna alındığı varsayılır.

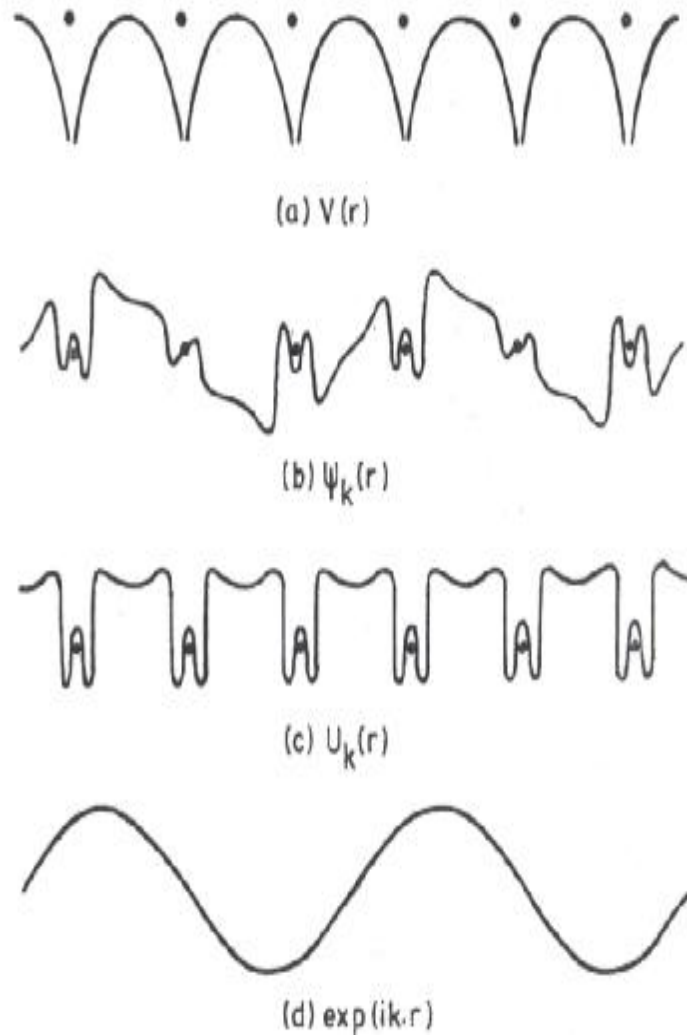
Soğurma katsayısı $\alpha(\hbar\omega)$, özel bir foton enerjisinde $\hbar\omega$, denklem 3.19 kullanılarak hesaplanılabilir. Denklemde ortaya çıkan P_{12} , aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$P_{12} = \langle c\mathbf{k}_e | \exp(i\mathbf{k}_\lambda \cdot \mathbf{r}) \epsilon_\lambda \cdot \mathbf{p} | v\mathbf{k}_h \rangle,$$

$$P_{12} = \int_{kristal} U_C^*(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_\lambda \cdot \mathbf{r}) \epsilon_\lambda \cdot \mathbf{p} [U_V(\mathbf{k}_h, \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r})] d^3r \quad (3.21.)$$

Tüm kristal üzerinden alınan integral, ilk önce, yalnız birim hücre üzerinden kısmi integrasyonlara bölünür. Her bir hücreden katkı, Şekil 3.15 (a)' da gösterildiği üzere, hücre periyodik kısmı U' nun ve düzlem dalga kısmının değişimlerinin doğasının önemszenmesiyle tahmin edilir. Periyodik potansiyel Şekil 3.15 (a)' da gösterilirken, bir boyutta elektronik dalga fonksiyonunun şematik bir ifadesi Şekil 3.15 (b)' de gösterilmektedir. Öz değer, Şekil 3.15 (c)' de gösterilen hücre periyodik kısmı U_k ve Şekil 3.15 (d)'de ki gibi bir düzlem dalga $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ ' nin ürünüdür. Hücre periyodik kısmı çabuk bir şekilde değişmekte olup, atomun sadece yakın korunda sezilebilir değerlere sahiptir. Aksine, düzlem dalgalar, $\mathbf{k}$ küçük olduğundan dolayı bir çok birim hücre üzerinden yavaşça değişir. Dolayısıyla, denklem 3.21 ile ifade edilen integrali l inci birim hücre üzerinden hesaplarken, üstel fonksiyonlar $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l)$ ile yer değiştirilerek integralin dışına alınır. Burada, $\mathbf{R}_l$, l inci hücrenin konum vektörüdür. Aynı zamanda $\mathbf{p}$ nin diferansiyel operatör olduğunu dikkate alırsak, denklem 3.21' i tüm kristal hacmini göz önüne alarak aşağıdaki gibi yeniden yazabiliriz.

$$P_{12} = \int_{hücre} U_C^*(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) \epsilon_\lambda \cdot [\mathbf{p} U_V(\mathbf{k}_h, \mathbf{r}) + i\hbar(i\mathbf{k}) U_V(\mathbf{k}_h, \mathbf{r})] d^3r_0 \times \sum_l \exp(i(\mathbf{k}_h + \mathbf{k}_\lambda - \mathbf{k}_e) \cdot \mathbf{R}_l) \quad (3.22.)$$



Şekil 3.15. Yarıiletkenlerdeki Bloch fonksiyonlarının şematik temsili: (a) periyodik potansiyel (b) dolu dalga fonksiyonu (c) hücre periyodik kısmı U_k ve (d) düzlem dalga kısmı. (Basu, 1997)

Son terim sadece

$$\mathbf{k}_h + \mathbf{k}_\lambda - \mathbf{k}_e = N\mathbf{K}_m, \quad N = 0, 1, 2, \dots,$$

olduğu zaman sıfırdan farklıdır. Burada N bir sayıdır ve $\mathbf{K}_m$ karşıt bir örgü vektörüdür. $\mathbf{k}_h$ ve $\mathbf{k}_e$ 'nin her ikisinde birinci brillouin bölgesinde bulunduğundan dolayı, şunu yazabiliriz;

$$\mathbf{k}_e = \mathbf{k}_h + \mathbf{k}_\lambda,$$

Yukarısı, elektronlar için dalga sayısı korunum (veya momentum korunumu) şartını temsil eder.

Fotonla ilişkili $\mathbf{k}_\lambda$, $\mathbf{k}_e$ ve $\mathbf{k}_h$ ile kıyaslandığında çok küçüktür. Dolayısıyla, iyi bir yaklaşıklıkla, $k_\lambda = 0$ yazabiliriz ve korunum ilişkisini;

$$\mathbf{k}_e = \mathbf{k}_h \quad (3.23.)$$

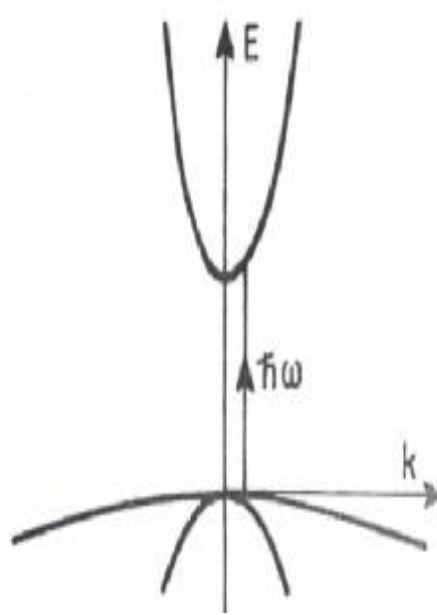
şeklinde ifade edebiliriz. Dolayısıyla, geçiş, elektron $\mathbf{k}$ -vektörünün korunumuyla birlikte gerçekleşir. Böyle bir geçiş, Şekil 3.16' da ki $E-\mathbf{k}$ diyagramında düşey bir ok ile gösterilmektedir. Biz şimdi

$$P_{12} = \delta_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} \int U_C^*(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) \epsilon_\lambda \cdot \mathbf{p} U_V(\mathbf{k}_h, \mathbf{r}) d^3 r_0 + \\ \delta_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} \frac{\hbar}{i} \epsilon_\lambda \mathbf{k}_e \int U_C^*(\mathbf{k}_e, \mathbf{r}) U_V(\mathbf{k}_h, \mathbf{r}) d^3 r_0,$$

ve buradan da

$$P_{12} = \delta_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} [p_{cv}^a + i \epsilon_\lambda \mathbf{k}_e p_{cv}^f] \quad (3.24.)$$

ilişkisini yazabiliriz. Burada $\mathbf{k}$ -korunumunun önemli olduğunu varsayıyoruz. Şimdi, $\mathbf{k}=0$ da, U_C ve U_V ' nin ortagonalliği denklem 3.24' de ki ikinci terimi sıfır yapar. Yukarıdaki denklemdeki üst indisler a ve f , sırasıyla, “izinli” ve “ yasaklı” geçişleri işaret eder. Olağan durum altında izinli geçişler yasaklı geçişlere ağır basar. Buna rağmen, simetriye bağlı olarak, p_{cv}^a ' nin yok olması durumunda, ikinci terim geçiş olasılığını belirler.



Şekil 3.16. E- k diyagramında direk optiksel geçiş için k 'nin korunumunu açıklayan düşey geçiş. (Basu, 1997)

Şimdi dikkatimizi izinli geçişlere çevirelim ve matris elemanının k 'dan bağımsız olduğunu varsayalım. Üst indis a 'nın düşürülmesiyle aşağıdaki denklemi elde edebiliriz.

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m_0}\right)^2 \frac{\langle |p_{cv}|^2 \rangle}{v_g} \sum_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} \delta[E(\mathbf{k}_e) - E(\mathbf{k}_h) - \hbar\omega] \delta_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} \quad (3.25.)$$

Burada, denklem 3.19' de ki, 1, 2 üzerinden toplama, $\mathbf{k}_e$ ve $\mathbf{k}_h$ üzerinden toplama ile değiştirilmiştir. Doluluk olasılığı f ve boş düzeyleri bulma olasılığı f' , mutlak sıfır sıcaklıkta birime ayarlanır. $\langle \rangle$ sembolü, ışık dalgalarının rastgele polarizasyona sahip olduğu varsayıldığından dolayı momentum matris elemanının karesinin ortalama değerini belirtir. Denklem 3.25' de momentumun korunumunu temsil eden Kronecker deltanın varlığı, $\mathbf{k}_e$ ve $\mathbf{k}_h$ üzerinden olan double toplamayı sadece $\mathbf{k}_e$ üzerinden tek bir toplamaya düşürür. Şimdi, $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow (2V/8\pi^3) \int 4\pi k_e^2 d\mathbf{k}_e$, kullanılarak, toplama bir integrasyona dönüştürülebilir. Bu durumda,

$$I = \sum_{\mathbf{k}_e} \delta[E(\mathbf{k}_e) - E(\mathbf{k}_h) - \hbar\omega] = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int 4\pi k_e^2 d\mathbf{k}_e \delta[E(\mathbf{k}_e) - E(\mathbf{k}_h) - \hbar\omega] \quad (3.26.)$$

eşitliği elde edilir. Parabolik bant yaklaşımı altında

$$E(\mathbf{k}_e) = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e}, \quad (3.27. a)$$

$$E(\mathbf{k}_h) = -\frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h} \quad (3.27. b)$$

yazabiliriz. Dirac δ fonksiyonu, $E_g + (\hbar^2 k_e^2 / 2\mu) - \hbar\omega$ halini alır ve burada μ indirilmiş kütle olarak bilinir ve

$$\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1} \quad (3.28.)$$

ile verilir. İntegral, $\mathbf{k}_e$ ' nin $E(\mathbf{k}_e)$ ' ye dönüştürülmesiyle ve δ fonksiyonun kullanılmasıyla hesaplanır. Denklem 3.10' da verilen A_0 ifadesi kullanılarak

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{e^2 (2\mu)^{3/2}}{2\pi\epsilon_0 c \eta m_0^2 \hbar^3 \omega} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} < |p_{cv}|^2 > \quad (3.29.)$$

halini alır. Denklem 3.29' da ki $< |p_{cv}|^2 >$, valans ve iletkenlik bantlarındaki Bloch durumları arasındaki geçişler için karesi alınmış matris elemanının ortalamasıdır. Burada, p_{cv} ;

$$p_{cv} = \int_{V_l} U_{c0}^*(r) p U_{v0}(r) dr,$$

ile verilir. $< |p_{cv}|^2 >$ ifadesi polarize olmamış ışık için kullanılır ve

$$< |p_{cv}|^2 > = \frac{m_0^2 E_g (E_g + \Delta)}{3m_e (E_g + 2\Delta/3)} \quad (3.30.)$$

ile verilir. Yukarıdaki tartışma boyunca, sadece izinli geçişler dikkate alınmıştır. Bazı durumlarda, kuantum seçim kuralları, $k=0$ da ortaya çıkan direkt geçişlere izin vermez. Bu durumda, denklem 3.24' de $k=0$ için yasaklı olarak belirlenmiş geçişler baskın olacaktır. (Basu, 1997; Erdoğan, 2010).

3.4. P-N Eklemi

3.4.1. Giriş

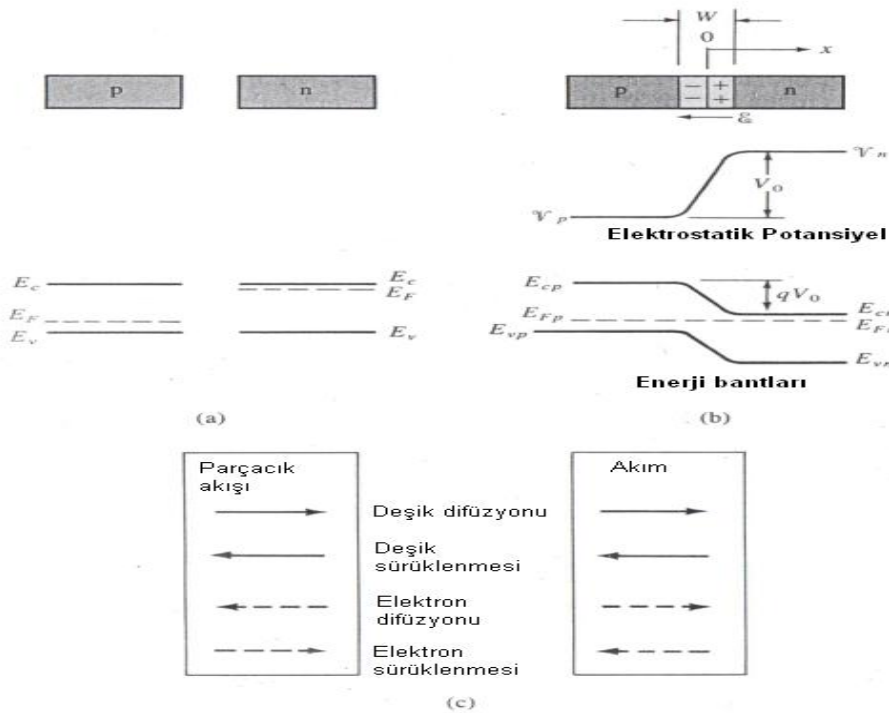
Çoğu yarıiletken aygıtlar p-tipi ve n-tipi materyal arasında en azından bir eklem içerir. Bu eklem, örneğin, doğrultucu, yükseltici, anahtarlama ve elektronik devrelerdeki diğer icraatlar gibi fonksiyonel performanslarına göre önemlidirler (Streetman, 2006).

3.4.2. Kontak Potansiyeli

n ve p-tipi yarıiletken materyalin farklı bölgelerini göz önüne alalım ve bir eklem oluşturmak için bir araya getirelim (Şekil 3.17). Bu bir aygıt oluşturmak için pratik bir yol değildir, fakat bu düşünce deneyi bir eklemden denge koşullarını keşfetmemize izin verir. Onlar birleştirilmeden önce, n-tipi materyal büyük bir elektron konsantrasyonuna ve az miktar deşığe sahiptir, oysa p tipi materyal için bunun tersi doğrudur. İki bölgeyi birleştirirsek (Şekil 3.17), eklemden büyük taşıyıcı konsantrasyon gradyentinden dolayı taşıyıcıların difüzyon etmesini bekleriz. Bu yüzden, deşikler p tarafından n tarafına difüzyon ederlerken elektronlarda n' den p' ye difüzyon ederler. Eklemden bir zıt elektrik alan yaratıldığından dolayı, ortaya çıkan difüzyon akımı süresiz olarak oluşturulamaz (Şekil 3.17 b). Eğer iki bölge kırmızı hava molekülleri ve yeşil moleküllere ait kutular olsalardı, kutular birleştirildikten sonra, neticede, ikisinin homojen bir karışımı oluşacaktı. Bu, yüklü parçacık durumunda ki bir p-n ekleminden uzay yükü ve elektrik alanın $\mathcal{E}$ gelişiminden dolayı gerçekleşemez. Elektronlar n' den p' ye difüzyon ederken, n materyalinde kompanse edilmemiş verici iyonları (N_d^+) bırakırken, deşikler de p bölgesini terk ederken

arkalarında kompanse edilmemiş alıcıları (N_a^-) bırakırlar. Bu durumda, eklem n kenarının yakınında pozitif uzay yüküne ve p kenarının yakınında da negatif uzay yüküne ait bir bölgenin gelişimini gözümüzde canlandırmak kolay olacaktır. Sonuçta oluşan elektrik alan $\mathcal{E}$, pozitif yükten negatif yüke doğru yönelir. Sonuçta elektrik alan her iki taşıyıcı tipi içinde difüzyon akımına zıt yöndedir. (elektron akımının elektrik akısının yönüne zıt olduğu anımsanmalıdır.) Dolayısıyla, alan difüzyon akımına zıt yönde n den p' ye bir sürüklenme bileşenini ortaya çıkarır (Şekil 3.17 c).

Denge durumunda, eklem n içinden net akım akamayacağını bildiğimizden dolayı, elektrik alanda taşıyıcıların sürüklenmesine bağlı oluşan akım, difüzyon akımını tamamiyle yok etmelidir. Buna ek olarak, her iki tarafta da zamanın bir fonksiyonu olarak net elektronlar ve deşikler oluşamayacağından dolayı, sürüklenme ve difüzyon akımları her bir taşıyıcı tipi için birbirini yok etmelidir.



Şekil 3.17. Denge durumundaki bir p-n eklemine ait nitelikleri: (a) p-tipi ve n-tipi materyalin yalıtılmış nötral bölgeleri ve yalıtılmış bölgeler için enerji bantları (b) geçiş bölgesindeki uzay yükünü, oluşan elektrik alan $\mathcal{E}$, kontak potansiyeli V_0 ve enerji bantlarının ayrılığını gösteren eklem (c) geçiş bölgesi içindeki parçacık akışının dört bileşeninin yönü ve oluşan akım yönleri. (Streetman, 2006)

$$J_p(\text{sürüklenme}) + J_p(\text{difüzyon}) = 0, \quad (3.31 \text{ a.})$$

$$J_n(\text{sürüklenme}) + J_n(\text{difüzyon}) = 0, \quad (3.31 \text{ b.})$$

Dolayısıyla, denge durumunda net akımın sıfır olduğu noktaya kadar elektrik alan oluşturulur. Elektrik alan eklem civarında W bölgesi civarında oluşur ve W' nin bir yanından diğer yanına bir denge potansiyel farkı V_0 vardır. Elektrostatik potansiyel diyagramında (Şekil 3.17 b), $\mathcal{E}(x) = -d(V(x))/dx$ temel ilişkisiyle uyumlu, $\mathcal{E}$ elektrik alanına zıt yönde, potansiyelde bir gradyen vardır. W' nin dışındaki doğal bölgede elektrik alanın sıfır olduğu varsayılır. Dolayısıyla, nötral n materyalinde sabit bir potansiyel V_n , nötral p materyalinde de sabit bir potansiyel V_p ve ikisinin arasında $V_0 = V_n - V_p$ lik bir potansiyel farkı vardır. W , bölgesi geçiş bölgesi olarak adlandırılırken, V_0 potansiyel farkı da kontak potansiyeli olarak adlandırılır. W' nin bir yanından diğer yanına oluşan kontak potansiyeli bir iç potansiyel bariyeri olup, eklemde dengenin muhafaza edilmesi için gereklidir. O, herhangi bir dış potansiyel anlamına gelmez. Gerçekten de, kontak potansiyeli aygıtın bir ucuyla diğer ucuna bir voltmetre bağlayarak ölçülemez. Çünkü her bir prob da yeni kontak potansiyelleri oluşur ve V_0 ' ı tam anlamıyla yok eder. Tabiatı gereği V_0 bir denge niceliğidir ve ondan dolayı net bir akım oluşmaz.

Kontak potansiyeli, bantları Şekil 3.17 b' deki gibi ayırır. Eklemde p tarafındaki valans ve iletim bantları, n tarafında olduğundan qV_0 miktarı kadar daha yüksektir. Denge durumunda bantların ayrılması sadece aygıt boyunca fermi düzeyini sabit yapmak için gereklidir. Dolayısıyla, her bir ayrı materyal için E_F ' yi içeren band diyagramı bilinirse (3.17 a), denge durumunda eklem için bant ayrılışı Şekil 3.17 b' deki gibi fermi düzeyleri aynı hizaya gelecek şekilde bir diyagram çizilerek kolayca bulunabilir. (Streetman, 2006; Erdoğan, 2010).

3.4.3. İleri ve Ters Öngerilim Uygulanmış Eklemler; Kararlı Durum Şartları

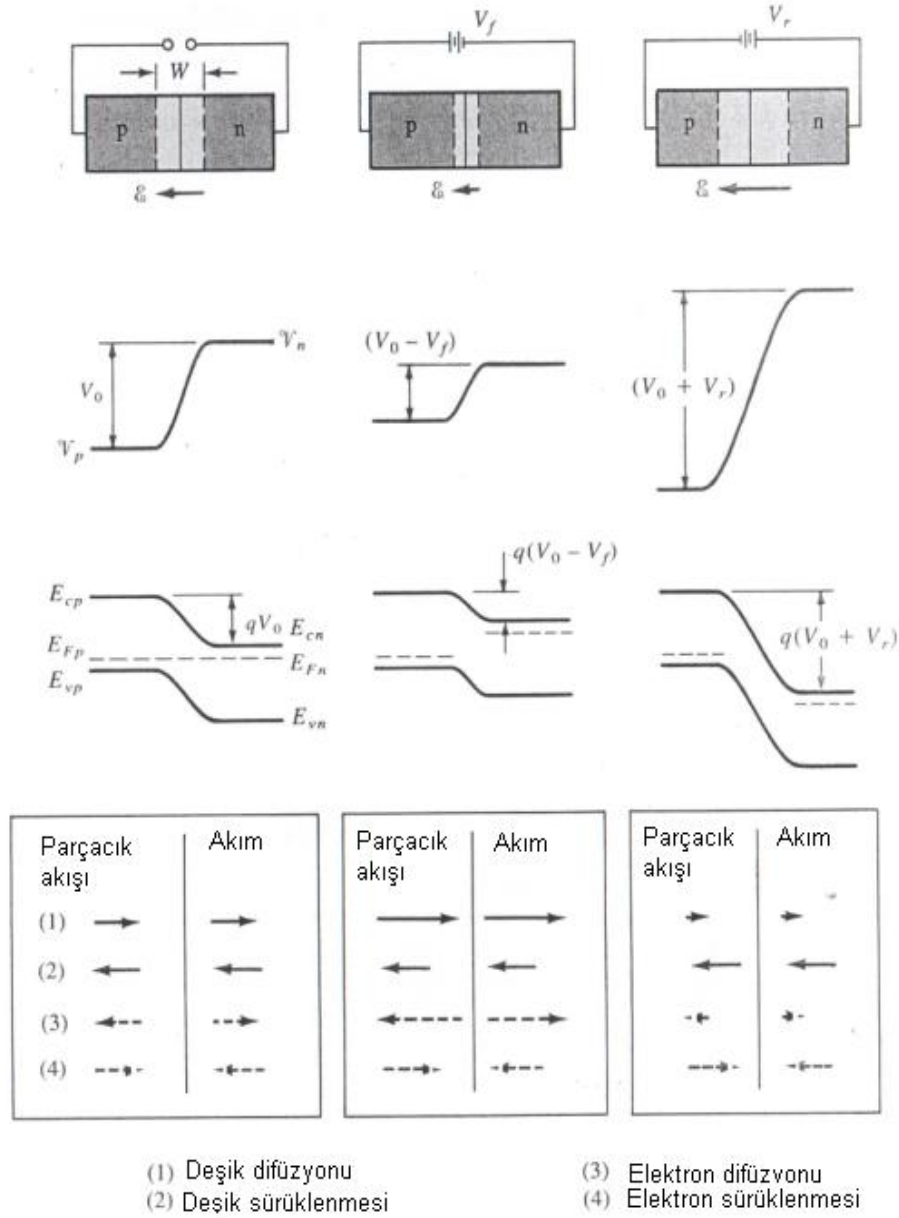
p-n eklemının yararlı bir özelliği, n' ye göreceli olarak p bölgesine pozitif bir dış ön gerilim uygulandığında, p' den n yönüne akımın oldukça serbest şekilde akmasıdır (ileri ön gerilim ve ileri akım). Oysa, p n' ye göreceli olarak negatif yapıldığında neredeyse hiç akım akmamaktadır (ters ön gerilim ve ters akım). Akım akısının bu asimetrisi p-n eklem diyotunu bir doğrultucu olarak oldukça yararlı kılar. Doğrultma işlemin önemli bir uygulama iken, ön gerilim uygulanmış eklem için bir çok kullanım amaçlarının sadece başlangıcıdır. Öngerilim uygulanmış p-n eklemleri, voltaj değişken kapasitörler, fotoseller, ışık yayıcılar, ve modern elektroniğin temelini teşkil eden birçok aygıtlar olarak kullanılabilirler. İki veya daha fazla eklemler, transistörler ve kontrollü anahtarlar oluşturmak için kullanılabilirler (Streetman, 2006) .

3.4.4. Bir Eklemde Akım Akısının Niteliksel Tanımı

Biz uygulanan bir voltaj öngeriliminin (V), nötral n ve p bölgelerinden ziyade eklemın geçiş bölgesinin bir ucundan bir ucuna olduğunu varsayalım. Bu durumda, eğer akım nötral bölge içinden akarsa, nötral materyalde biraz voltaj düşüklüğü olacağı açıktır. Fakat çoğu p-n eklem aygıtlarında her bir bölgenin uzunluğu onun alanıyla kıyaslandığında küçüktür, dolayısıyla her bir nötral bölgede direnç küçük olup, uzay yük (geçiş) bölgesinin dışında sadece küçük bir voltaj düşüşü devam ettirilebilir. Hemen hemen bütün hesaplamalar için uygulanan voltajın tamamıyla geçiş bölgesinin tamamında ortaya çıktığını varsaymak önemlidir. Biz V' yi n bölgesine göreceli olarak p bölgesi üzerinde pozitif dış öngerilim uygulandığında pozitif alacağız.

Uygulanan bir voltaj, elektrostatik potansiyel bariyerini ve dolayısıyla da geçiş bölgesindeki elektrik alanı değiştirdiğinden dolayı, eklemdeki akımın çeşitli bileşenlerinde değişimler bekleriz (şek 3.18). Buna ek olarak, enerji bantlarının ayrımı deplasyon bölgesinin genişliği boyunca uygulanan öngerilimden etkilenir.

Şimdi niteliksel olarak öngerilimin eklemnin önemli özellikleri üzerindeki etkisini incelemeye başlayalım.



Şekil 3.18. Bir p-n eklemdeki ön gerilimin etkisi: (a) denge durumunda (b) ileri ön gerilim uygulandığında (c) ters ön gerilim uygulandığında, geçiş bölgesi genişliği ve elektrik alan, elektrostatik potansiyel, enerji bant diyagramı ve W genişliği içinde parçacık akışı ve akım yönü (Streetman, 2006)

Eklemdeki elektrostatik potansiyel bariyeri, uygulanan bir ileri öngerilim V_f ile, denge kontak potansiyeli V_0 ' dan daha düşük bir değer olan $V_0 - V_f$ değerine

küçültülür. Potansiyel bariyerindeki bu düşüş, ileri öngerilimin (p , n' e göre pozitif) n' ye göre p kenarındaki elektrostatik potansiyeli arttırmasıyla ortaya çıkar. Ters bir öngerilim ($V = -V_r$) için biraz önceki anlatılanların tam tersi doğrudur; p kenarındaki elektrostatik potansiyel n kenarına göre düşürülür ve eklemdeki potansiyel bariyeri daha büyük olur ($V_0 + V_r$).

Geçiş bölgesindeki elektrik alan potansiyel bariyerinden çıkarılabilir. İleri ön gerilimle birlikte, uygulanan alanın yerleşik alana zıt olmasından dolayı alanın düştüğüne dikkat etmeliyiz. Geri ön gerilimle birlikte, uygulanan alanın denge alanıyla aynı yönde olmasından dolayı eklemdeki alan arttırılır.

Elektrik alanın verilen bir değeri için, pozitif ve negatif yüklerin (kompanse edilmemiş verici ve alıcı iyonları formunda) düzenli bir sayısının hala etkiye açık bırakılmasının gerekli olduğundan dolayı, eklemdeki elektrik alandaki değişim geçiş bölgesi genişliği W da ki bir değişimle anılır. Dolayısıyla, ileri öngerilim altında (daha küçük elektrik alan $\mathcal{E}$, daha az kompanse edilmemiş yükler) W genişliğinin azalacağını ve ters öngerilim altında da artacağını tahmin edebiliriz.

Enerji bantlarının ayrılması eklemdeki elektrostatik potansiyel bariyerinin direkt bir fonksiyonudur. Elektron enerji bariyerinin yüksekliği basitçe elektron yükü q ile elektrostatik potansiyel bariyerinin yüksekliğinin çarpımıdır. Dolayısıyla, bantlar, ileri öngerilim altında dengedeki durumdan $[q(V_0 - V_f)]$ ' den daha az ve ters öngerilim altında da denge durumundan $[q(V_0 + V_f)]$ ' dan daha fazla ayrılır. Fermi düzeyini her bir nötral bölgenin derininde varsaymak aslında denge değeridir. Dolayısıyla, öngerilim altında enerji bantlarının kayması eklem her iki kenarında fermi düzeylerinin kayması anlamına gelmektedir. İleri öngerilim altında, n kenarındaki fermi düzeyi E_{Fn} , E_{Fp}' den qV_f enerjisi kadar yukarıdadır; ters öngerilim altında da, E_{Fp} , E_{Fn}' den qV_r enerjisi kadar yüksektedir. Elektron volt enerji biriminde, iki nötral bölgedeki fermi düzeyi uygulanan voltaja nümerik olarak eşit bir enerji (eV) ile ayrılırlar.

Difüzyon akımı, n kenarındaki çoğunluk taşıyıcısı elektronlardan meydana gelir, dolayısıyla, p bölgesine difüzyon etmek için potansiyel enerji bariyerini aşarlar ve deşiklerde p' den n' ye bariyeri aşarlar. n kenarındaki iletkenlik bandındaki

elektronlar için bir enerji dağılımı vardır ve denge durumunda, dağılımın yüksek enerjisindeki bazı elektronlar bariyere rağmen n' den p' ye difüzyon etmek için yeterli enerjiye sahiptirler. İleri öngerilimle birlikte, bariyer $(V_0 - V_f)$ ' ye düşürülür ve n kenarındaki iletkenlik bandındaki çok daha fazla elektron daha küçük bariyer üzerinden n' den p' ye difüzyon etmek için yeterli enerjiye sahiptir. Bu yüzden ileri öngerilimle birlikte elektron difüzyon akımı oldukça yüksek olabilir. Benzer bir şekilde, ileri öngerilim altında düşük bariyerden dolayı p' den n' ye çok daha fazla deşik difüzyon edebilir. Ters öngerilim için bariyer oldukça büyük olur $(V_0 + V_f)$ ve neredeyse n kenarındaki iletkenlik bandındaki hiçbir elektron ve p kenarındaki valans bandındaki hiçbir deşik bariyeri aşmak için yeterli enerjiye sahiptir.

Sürüklenme akımı göreceli olarak potansiyel bariyerinin yüksekliğine duyarsızdır. Biz normal olarak materyalde çok taşıyıcı olduğunu düşündüğümüzden dolayı bu başta tuhaf görünür ve bundan dolayı da sürüklenme akımının basitçe uygulanan alana orantılı olmasını bekleriz. Bu belirgin anormalliğin nedeni, sürüklenme akımının, taşıyıcıların bariyerden ne kadar hızlı sürüldüğüyle değil fakat bundan ziyade ne sıklıkla sürüldüğüyle sınırlanmasıdır. Örneğin, geçiş bölgesine giren p kenarındaki azınlık taşıyıcı elektronları elektrik alan ile bariyerden aşağı sürülecektir. Ve bu da sürüklenme akımının elektron bileşenine neden olacaktır. Buna rağmen, bu akımın küçüklüğü bariyerin büyüklüğünden dolayı değil fakat p bölgesinde iştirak edecek çok az azınlık elektronunun bulunmasından dolayıdır. Geçiş bölgesine difüzyon eden p kenarındaki her elektron, büyük veya küçük olsa da potansiyel enerji tepesinden aşağı sürülecektir. Elektron sürüklenme akımı, tek bir elektronun p' den n' ye ne kadar hızlı sürüldüğüne bağlı değil, fakat bundan öte, her birim saniyede bariyerden ne kadar elektron sürüleceğine bağlıdır. Benzer yorumlar eklem n kenarından p kenarına azınlık deşiklerin sürüklenmesi gözönüne alınarak yapılabilir. İyi bir yaklaşımla, ne var ki, eklemdeki elektron ve deşik sürüklenme akımı uygulanan voltajdan bağımsızdır.

Eklem n kenarındaki azınlık taşıyıcılarının miktarı, akımın sürüklenme bileşenine dahil olması için gerekli olup, elektron deşik çiftlerinin ısısal uyarılmasıyla üretilir. Örneğin, eklem p kenarına yakın bir yerde üretilen bir elektron deşik çifti, p kenarında bir azınlık taşıyıcı elektronu sağlar. Eğer elektron

deşik çifti geçiş bölgesinin bir difüzyon uzunluğu L_n içerisinde üretilirse, bu elektron ekleme difüzyon edebilir ve bariyerden n kenarına sürülebilir. Sonuçta ortaya çıkan akım eklemin karşısında üretilen taşıyıcıların sürüklenmesine bağlıdır. Bu akım, genellikle onun değeri tamamıyla elektrondeşik çiftlerinin üretim oranına bağlı olduğundan dolayı üretim akımı olarak adlandırılır. Bu üretim akımı, elektrondeşik çiftlerinin eklemin kenarında optiksel olarak uyarılmasıyla geniş ölçüde artırılabilir.

Eklemi geçen toplam akım difüzyon ve sürüklenme bileşenlerinin toplamından meydana gelir. Şekil 3.18' de gösterildiği gibi, elektron vedeşik difüzyon akımlarının her ikisi de p' den n' ye (parçacık akım yönleri her birine zıt olmasına rağmen) doğru yönlendirilir ve sürüklenme akımları n' den p' ye doğrudur. Denge durumunda, eklemden geçen net akım, her bir taşıyıcı tipi için (netdeşik akımı ve net elektron akımının her ikisinin de sıfır olması denge elektron vedeşik bileşenlerinin şek 3.18' de ki gibi eşit olmasını gerektirmez) sürüklenme ve difüzyon bileşenlerinin birbirini yok etmesinden dolayı sıfırdır. Ters ön gerilim altında, her iki difüzyon bileşeni de eklemdaki büyük bariyerden dolayı ihmal edilebilir ve akım sadece n'den p'ye göreceli olarak küçük olan (ve özellikle voltajdan bağımsız) üretim akımıdır. Bu üretim akımı, Şekil 3.19' da bir p-n eklemi için tipik bir I-V eğrisinin şemasında gösterilmektedir. Bu şekilde, I akımı için pozitif yön, p' den n' ye doğru alınmış olup, pozitif batarya ucu p' ye ve negatif ucu n' ye bağlandığında uygulanan voltaj pozitifdir. Negatif V için, p-n eklem diyotundan geçen akım, sadece geçiş bölgesinde üretilen taşıyıcılara veya ekleme difüzyon ederek toplanan azınlık taşıyıcılarına bağlı küçük I(üretim akımı) akımıdır. $V = 0$ da (denge durumunda) akım sıfırdır, çünkü, üretim ve difüzyon akımları birbirini yok etmektedir.

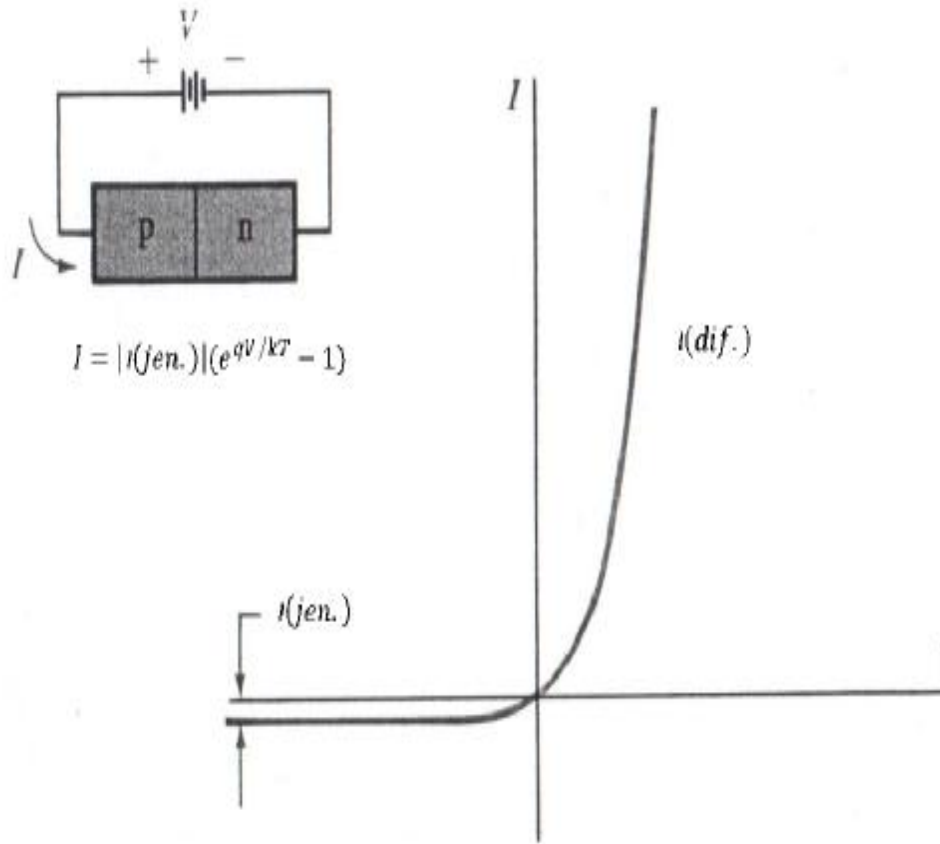
$$I = I(diff) - |I(jenerasyon)| = 0 \quad V = 0 \text{ için} \quad (3.32.)$$

Uygulanan bir ileri ön gerilim $V = V_f$, bir taşıyıcının eklemden difüzyon etme olasılığını $\exp(qV/kT)$ kadar artırır. Dolayısıyla ileri öngerilim altında difüzyon akımı, onun denge durum değeriyle $\exp(qV/kT)$ ' nin çarpılması ile verilir. Geri öngerilim için difüzyon akımı, $V = -V_f$ ile birlikte aynı faktör ile azaltılan denge değeridir. Denge difüzyon akımı değer olarak $|I(jenerasyon)|'$ a eşit olduğundan

dolayı, uygulanan öngerilimle birlikte difüzyon akımı basitçe $|I(jenerasyon)|\exp(qV/kT)$ şeklinde yazılır. Bu durumda toplam akım difüzyon akımı eksi jenerasyon akımının mutlak değeri şeklinde yazılır, o halde

$$I = I_0(e^{qV/kT} - 1) \quad (3.33.)$$

şeklinde yazabiliriz. Denklem (3.33)' de uygulanan voltaj V , pozitif veya negatif olabilir, $V = V_f$ veya $V = -V_r$. V pozitif olduğunda ve birkaç kT/q ' dan daha büyük olduğunda (oda sıcaklığında $kT/q = 0.0259 V$), ekponansiyel terim birimden çok daha büyük olur. Dolayısıyla ileri öngerilimle birlikte akım ekponansiyel olarak artar. V negatif olduğunda (ters öngerilim), ekponansiyel terim sıfıra yaklaşır ve akım $-I_0$ olur ve yönü n'den p'ye (negatif) doğrudur. Bu negatif jenerasyon akımı ters doyum akımı olarak adlandırılır. Şekil 3.19' da ki dikkat çeken özellik $I - V$ karakteristiğinin lineer olmamasıdır. Akım, diyotun ileri yönünde oldukça rahat akarken, aksi yönde hemen hemen hiç akmamaktadır. (Streetman, 2006; Erdoğan, 2010).



Şekil 3.19. Bir p-n eklemnin I-V karakteristiği (Streetman, 2006)

3.5. Heteroeklem

Eklemelerin önemli bir çeşidi de farklı bant aralıklarıyla birlikte iki örgü uyumlu yarıiletkenlerden meydana gelen heteroeklemlerdir. Böyle iki yarıiletken arasındaki ara yüzey hemen hemen kusurlardan arındırılmıştır ve tekli ve çoklu heteroeklemleri kapsayan sürekli kristaller oluşturulabilir.

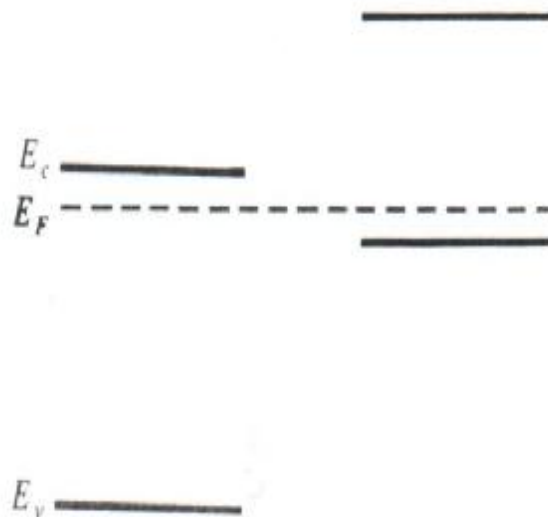
Farklı bant aralığına ve alınganlığa sahip yarıiletkenler bir eklem oluşturmak için bir araya getirildiğinde, fermi düzeyleri denge durumunda aynı hizaya gelirken enerji bantlarında kesinti beklenir. İletkenlik bandındaki ΔE_c ve değerlik bandındaki ΔE_v kesintileri iki yarıiletken arasındaki ΔE_g bant aralığı farkına eşittir. İdeal bir durumda, ΔE_c elektron alınganlıkları arasındaki farktan $q(x_2 - x_1)$ ve ΔE_v de $\Delta E_g - \Delta E_c$ den bulunur. Pratikte bant kesintileri özel yarıiletken çiftleri için deneysel olarak bulunmaktadır. Örnek olarak, yaygın olarak kullanılan $GaAs - AlGaAs$ sistemi verilebilir. Bu heteroeklem için, daha geniş bant aralığına sahip

AlGaAs ve daha dar bant aralığına sahip *GaAs* arasındaki ΔE_g^Γ direkt bant aralığı farkının $\frac{2}{3}$ ' ü ΔE_C ' ye ve $\frac{1}{3}$ ' de ΔE_v ' ye eşit olacaktır. Kurulan kontak potansiyeli, Fermi düzeylerinin denge durumunda aynı hizaya gelmesi gerektiğinden dolayı iki yarıiletken arasında bölünür. Eklemde her iki kenarında oluşan deplasyon bölgesi ve her iki kenarında oluşan potansiyel değeri, eklemdeki $\epsilon_1 \epsilon_1 = \epsilon_2 \epsilon_2$ sürekli elektrik alan yoğunluğu sınır şartıyla birlikte poisson denklemi çözülerek bulunur.

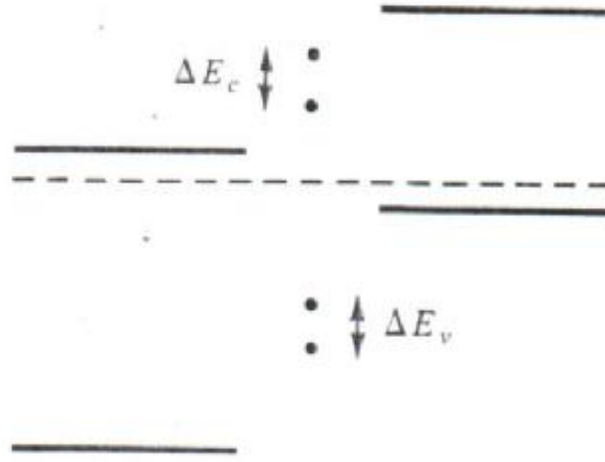
Elektronların n' den p' ye hareket ederken aşmak zorunda oldukları bariyer, deşiklerin p' den n' ye aşmak zorunda oldukları bariyerden oldukça farklı olabilir. Bir heteroeklem için bant diyagramını doğru bir şekilde çizmek için, bant kesintileri için sadece düzgün değerleri kullanmak zorundayız. Fakat, aynı zamanda, eklemdeki bant eğriliklerini de göz önüne almak zorundayız. Bunu yapmak için, eklem boyunca katkıları ve uzay yükünü de göz önüne alarak Poisson denklemini çözmek zorundayız. Bu da genellikle bir bilgisayar çözümünü gerektirir. Biz buna rağmen detaylı bir hesaplama olmaksızın yaklaşık bir diyagram çizebiliriz.

Deneyssel bant değerleri bilinen ΔE_C ve ΔE_v ile şu yolu izleyebiliriz.

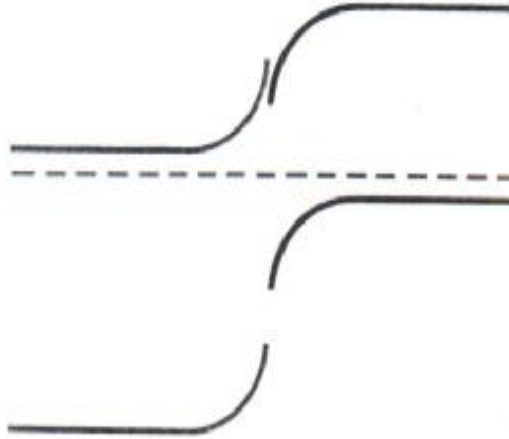
1) Ayrılmış iki yarıiletken bantlarının Fermi düzeyleri aynı çizgiye getirilir. Geçiş bölgesi için boşluk bırakılır.



2) Metalbilimsel eklem ($x=0$) aşırı derecede katkılanmış kenara yerleştirilir. $x=0$ da ΔE_C ve ΔE_v uygun bant aralıklarıyla ayrılır.



3) Her bir materyaldeki bant aralığı sabit tutularak, iletkenlik bandı ve valans bandı bölgeleri bağlanır.



Bu presödürün basamak 2' si ve basamak 3' ü gerçek bant eğriliğinin önemli olduğu yeri gösterir ve Poisson denkleminin çözümü ile sağlanır. Basamak 2 de ki, bant ofset değerleri ΔE_c ve ΔE_v , heteroeklemdeki yarıiletkenlerin belirli çiftleri için kullanılır. (Streetman, 2006; Erdoğan, 2010).

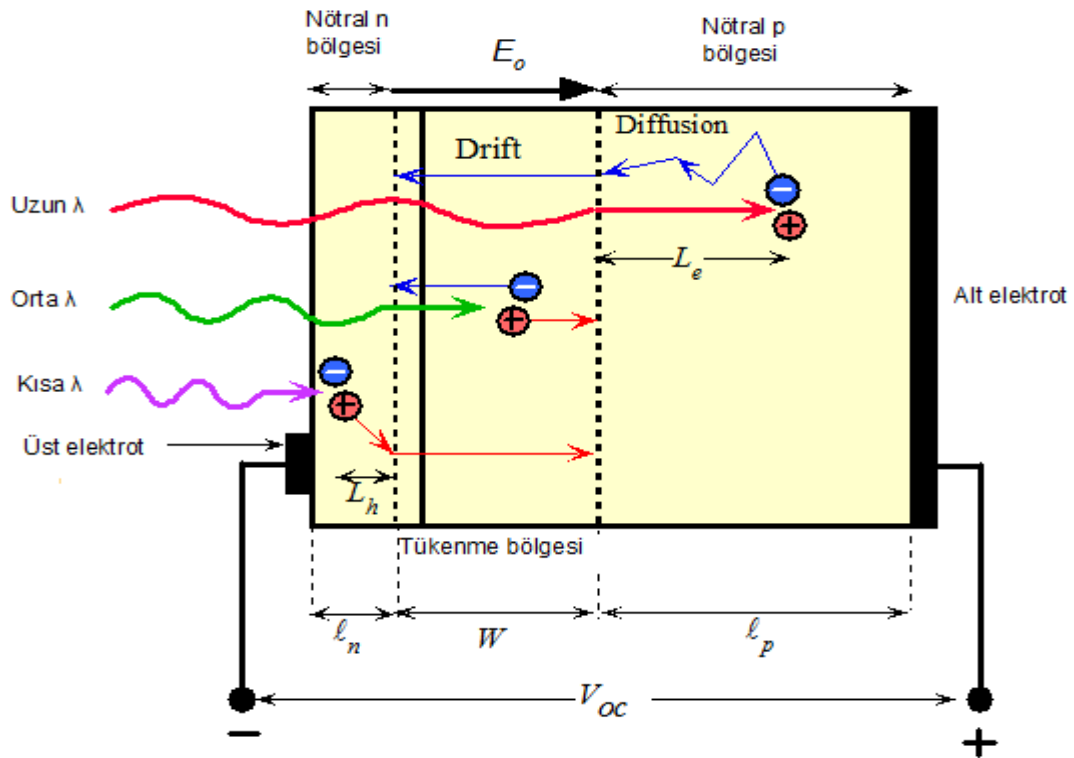
3.6. Fotovoltaik Etki ve Fotovoltaik Pillerin Çalışma Prensibi

Güneş pili, üzerine düşen ışığı, elektrik enerjisine dönüştüren optoelektronik aygıtlardır. Güneş pilinin çalışma ilkesi fotovoltaik etkiye dayalıdır. Fotovoltaik dönüşüm üç ayrı aşamada gerçekleşir (Başer, 2011; Şafak, 1989):

1. Işığın bir yarıiletken malzeme içerisinde soğurularak, malzemede elektron-deşik çiftinin oluşması,
2. Üretilen elektron-deşik çiftinin, yarıiletken içerisinde oluşmuş olan yapısal elektrik alan sayesinde birbirlerinden ayrılması ve toplanması,
3. Toplanan yüklerin, dış devre üzerinden akıtılarak enerji aktarımı.

Güneş pili üretimi için, güneş spektrumu etkin bir biçimde soğurulması gerektiğinden en uygun yarıiletken malzeme seçimi buna göre yapılmalıdır. Enerjileri ($h\nu$), yarıiletkenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit ya da daha büyük olan fotonlar, yarıiletken tabakalar içinde soğurulurlar. Soğurulan fotonlar elektron-deşik ($e-d$) çiftlerinin oluşmasına neden olurlar. Güneş pili, basit olarak bir p-n eklemi olduğundan, üretilen e-d çiftlerinin yaratıldıktan hemen sonra birbirinden uzaklaştırılmasını sağlayacak yapısal elektrik alana sahiptir. Bu sayede e-d çiftleri, yaratıldıkları bölgede yeniden birleşmeye fırsat bulamadan birbirlerinden ayrılarak dış devrede akım oluşturlar.

Bir p-n eklemi için, akım oluşumuna en verimli katkıda bulunmaları için fotonlar, elektriksel alanın bulunduğu geçiş bölgesinde ya da geçiş bölgesinin bir difüzyon uzaklığı kadar çevresinde soğurulmalıdırlar. Bu noktada fotonların aygıt içine giriciliklerini belirleyen güneş pili malzemesinin soğurma katsayıları ile azınlık taşıyıcıların difüzyon uzunlukları bilgisi önem kazanmaktadır. Yapısal elektriksel alanın daha geniş bir bölgede etkin olabilmesi için kullanılan diğer bir yapı da p-i-n eklemidir. Böylece yaratılan e-d çiftini ayıracak yapısal elektrik alan bütün katkılanmamış i tabakasına yayılmıştır.

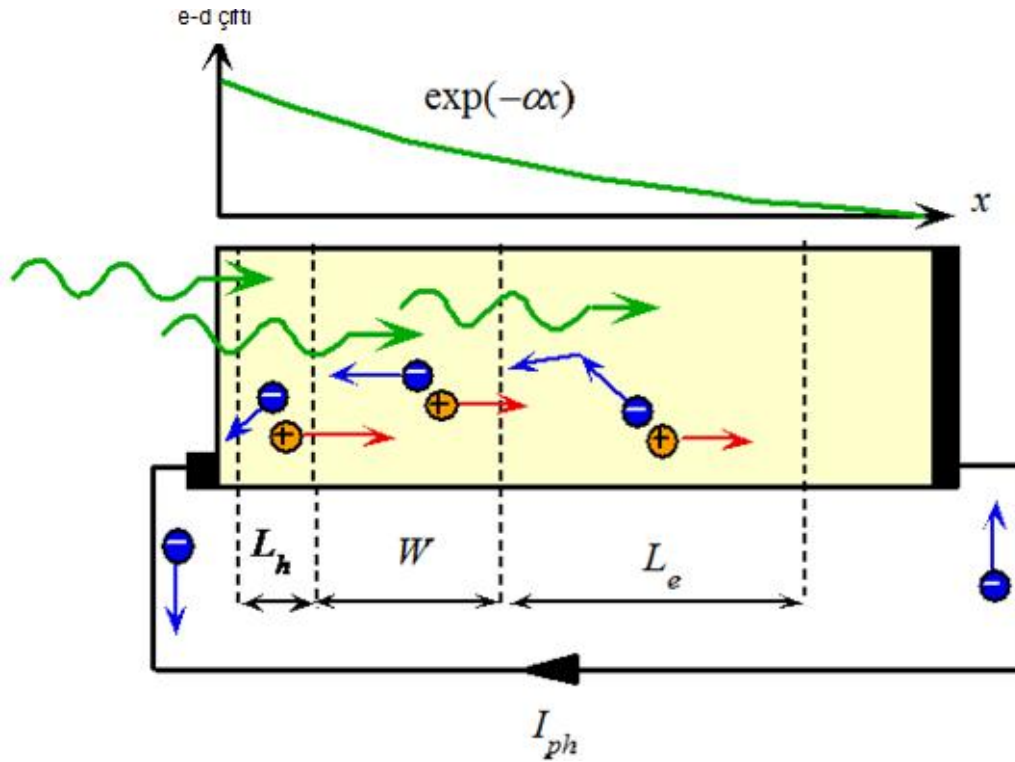


Şekil 3.20. p-n yapıdaki güneş pilinin şematik gösterimi (Başer, 2011; Kasap, 1999)

Tipik p-n yapıdaki güneş pilinin şematik gösterimi Şekil 3.20' de görülmektedir. Aydınlatma n tarafındaki bölgeden yapılmaktadır. Tükenme bölgesinin genişliği, n tipi bölgenin genişliği p tipi bölgenin genişliği sırası ile W , ℓ_n , ℓ_p ile gösterilmektedir. Uzun dalgaboylu fotonlar yüksüz p bölgesinde elektron-deşik çifti oluştururlar. Bu bölgede elektrik alan olmadığından üretilen taşıyıcılar sürüklenmezler, bölge içinde difüzyon hareketi yaparlar. Eğer elektronun yeniden birleşme ömür süresine τ_e , p tarafının difüzyon katsayısına D_e dersek, $L_e = \sqrt{2\tau_e D_e}$ ortalama difüzyon uzunluğu olur. P tarafındaki bu azınlık taşıyıcılar tükenme bölgesine gelerek yapısal elektrik alan sayesinde n tarafına doğru sürüklenirler ve böylece fotovoltaj etkiye katkıda bulunurlar. Yüksüz p bölgesinde üretilen deşikler net pozitif yüke katkıda bulunurlar. Tükenme bölgesine L_e 'den daha uzakta üretilen fototaşıyıcılar tükenme bölgesine gelmeden önce, büyük olasılıkla, yeniden birleşirler. Bu bölge, elektronların difüzyon uzunluğu deşiklerden daha büyük olacak şekilde seçilmelidir. Difüzyon uzunluğu L_h olan deşikler tükenme bölgesine gelirler ve yapısal elektrik alan sayesinde p tarafına

geçerler. $L_h + W + L_e$ yolu boyunca üretilen fototaşıyıcılar, fotovoltaiik etkiye katkıda bulunurlar. Aygıtın terminalleri kısa devre yapılırsa n tarafına ulaşan elektronlar dış devre üzerinden hareket edip p tarafındaki deşiklerle yeniden birleşirler. Fototaşıyıcıların hareketinden dolayı oluşan bu akım “fotoakım” olarak adlandırılır (Başer, 2011; Kasap, 1999).

Aynı durum yüzeye yakın soğurulan kısa dalgaboylu fotonlar tarafından, n tarafında üretilen elektron-deşik çiftleri için de geçerlidir: Tükenme bölgesine L_h difüzyon uzaklığından daha uzakta üretilen fototaşıyıcıların, fotoakıma katkıda bulunmadan yeniden birleşme olasılığı çok yüksektir. Bu yüzden silisyum güneş pillerinde n tarafının kalınlığı $0.2 \mu\text{m}$ ’den daha ince seçilir. Uzun dalgaboylu $1-1.2 \mu\text{m}$ ’lik fotonlar için silisyumun soğurma katsayısı, α , küçüktür ($<10^2 \text{ cm}^{-1}$) ve dolayısıyla bu dalgaboylarında giricilik derinliği ($1/\alpha$) $100 \mu\text{m}$ ’den uzundur. Uzun dalgaboylu fotonları yakalamak için uzun azınlık taşıyıcı difüzyon uzunluğu, L_e , sahip kalın p tabakası seçilmelidir. Tipik olarak p tabakasının kalınlığı $200-500 \mu\text{m}$ arasında seçilir. Monokromatik bir aydınlatma için, derinlikçe üstel azalan e-d çifti üretilme olasılığı ile kısa devre akımının oluşumu, Şekil 3.21’de verilmiştir (Başer, 2011; Kasap, 1999).



Şekil 3.21. Monokromatik bir aydınlatma için, e-d çifti üretim hızı ve güneş pilinde kısa devre akımının oluşumu (Başer,2011; Kasap, 1999).

3.7. Film Karakterizasyonu

3.7.1. Optiksel Karakterizasyon

3.7.1.1. Film Kalınlığı Hesabı

Bir boyutta $+x$ yönünde ilerleyen bir elektromanyetik dalg;

$$E = E_0 e^{i2\pi\nu(t - \frac{x}{\vartheta})} \quad (3.34.)$$

ile verilir. Burada E , E_0 elektrik alanı, ϑ elektromanyetik dalganın ortam içindeki hızını, ν , frekansı, t ise zamanı göstermektedir. Elektromanyetik dalg n kırılma indisli, x kalınlıklı bir film içerisine girdiğinde film çıkışındaki düzlem dalganın faz değişimi;

$$\theta = \frac{n}{c} 2\pi v x = 2\pi \frac{n}{\lambda} x \quad (3.35.)$$

olur. m bir tam sayı olmak üzere yapıcı ve yıkıcı girişim gözlenir.

$$x = \frac{(2m+1)\lambda}{2n} \quad (\text{yapıcı girişim}) \quad (3.36.)$$

$$x = \frac{(2m+1)\lambda}{4n} \quad (\text{yıkıcı girişim}) \quad (3.37.)$$

Böylece ince bir filmde çıkan elektromanyetik dalganın şiddeti $\cos\theta$ gibi bir faz farkıyla modüle edilmiş olur (Pankove, 1971). İki ardışık tepe değerlerinin gözlemlendiği λ_1 ve λ_2 dalga boylarının farkı alınır;

$$n = \frac{1}{\left(\frac{1}{\Delta\lambda}\right)x} \quad (3.38.)$$

bulunur. Eğer kırılma indisi bilinirse, bu eşitlik kullanılarak film kalınlığı ya da kalınlık biliniyorsa kırılma indisi hesaplanabilir. Eğer farklı dalga boylarına ait farklı kırılma indisleri olursa, denklem şu şekilde yazılabilir. Bu denklem ardışık iki maksimum tepe değeri için geçerli olan ifadedir.

$$x = \left\{ 2 \left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right] \right\}^{-1} \quad (3.39.)$$

3.7.1.2. Soğurma Katsayısının Hesaplanması

Tek renkli ışık demetinin soğurucu özelliğe sahip örnek üzerine düşürüldüğünü düşünelim ve gelen ışığın bir kısmının ilk yüzeyden ve diğer bir kısmında ışığın örnekten ayrıldığı yüzeyden yansıdığı gerçeğini ihmal edelim. Böylece gelen ışığın şiddeti I_0 ve ortamdan geçen ışığın şiddeti I_T olmak üzere iki değere sahip oluruz. Şekil 3.22' de gösterildiği gibi örneğin çok ince olduğunu düşünürsek ışık Δx

kalınlıktaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti $-\Delta I$ kadar azalır, azalma ilk şiddet ve Δx ' e bağlıdır.

$$-\Delta I = I_T - I_0 = I_0 \alpha \Delta X \quad (3.40.)$$

α , sabiti soğurma katsayısıdır ve soğurucu ortamın ve ışığın dalga boyunun karakteristiğini gösterir. Işığın şimdi iki ya da daha fazla Δx kalınlığındaki ince tabakalardan geçtiğini düşünelim. Soğurma katsayısı, verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışın şiddetinden bağımsız olacaktır. Böylece Δx kalınlığındaki plakanın arkasına yerleştirilen ikinci plaka ile ilk plakadan geçen ışığın şiddeti biraz daha az azalacaktır. Fakat buraya gelen ışık şiddeti birinciye gelenden az olacağından daha az kayıp olacaktır. Fakat mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır. Bu N tabaka olsa da geçerli olur.

$$\Delta I = -I_0 \alpha \Delta X \quad (3.41.)$$

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I_0 \Delta X} \quad (3.42.)$$

elde edilecektir. Burada α soğurucu materyalin her birim kalınlıktan kaynaklanan azalma oranını veya soğuruculuğunu göstermektedir. Katmanları dx gibi çok küçük kalınlıklara indirgersek, ışık her katmanı geçerken soğurulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan $\frac{dI}{I_0}$ oranı böylece;

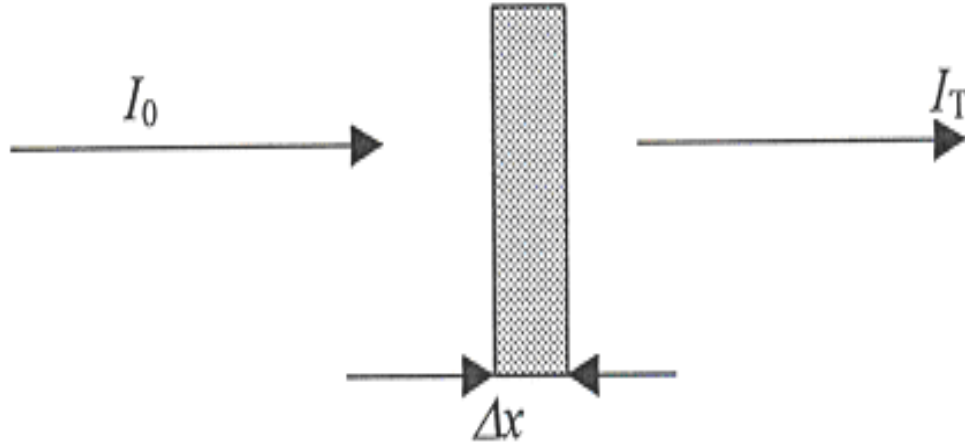
$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha dx \quad (3.43.)$$

şekline gelecektir. Toplam x kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade, $x=0$ da I_0 ve $x=x$ de I_T olmak üzere integre edilirse;

$$\ln \left(\frac{I_T}{I_0} \right) = -\alpha X \quad (3.44.)$$

$$I_T = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.45.)$$

eşitlikleri elde edilir. Elde edilen 3.45 eşitliği üssel soğurma yasası olarak bilinir ve Lambert tarafından geliştirilmiştir (Meyer, 1972).



Şekil 3.22. İnce bir tabakadaki soğurma (Meyer, 1972).

Buradan gördüğümüz gibi soğurma için Beer-Lambert yasası;

$$\alpha = \frac{1}{I_\lambda} \frac{dI(\lambda)}{dx} \quad (3.46.)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $I(\lambda)$ ışık şiddetini, x ortam içinde gidilen yolu ve α soğurma katsayısını göstermektedir.

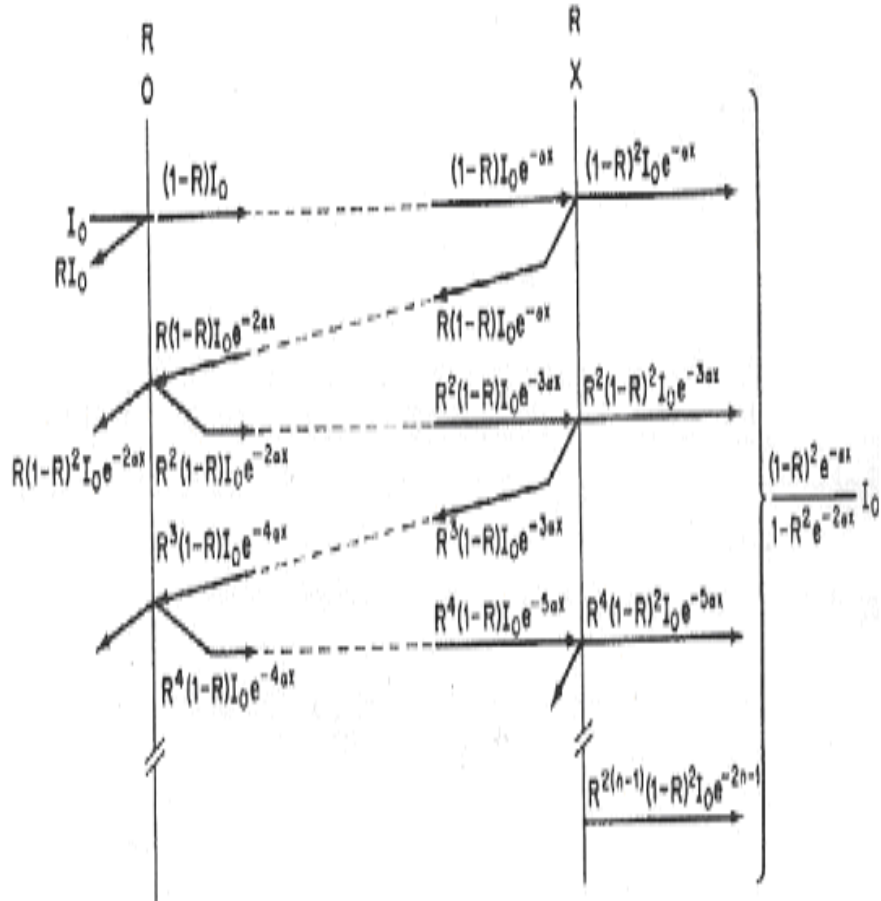
Yansıma R ;

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (3.47.)$$

şeklinde verilebilir. n ve k kırılma indisinin gerçek ve sanal kısımlarıdır. Görünür bölgede k , n den çok küçük olduğundan (3.47) denklemi;

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (3.48.)$$

şekline gelir. Toplam geçirgenliği ZnO ince film için bulmak istersek, Şekil 3.23' de gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz.



Şekil 3.23. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi. (Pankove, 1971)

Girişim ihmal edildiği zaman, d kalınlığındaki bir ince filme I_0 şiddetinde tek renkli ışık düşürülürse film içine giren ışık miktarı I ;

$$I = (1 - R)I_0 \quad (3.49.)$$

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise;

$$I = (1 - R)I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.50.)$$

dir. Filmden geçen ışık miktarı;

$$I = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.51.)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Bu şekilde iç yansımalar devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir;

$$I = R^{2n}(1 - R)^2 I_0 e^{-(2n+1)\alpha d} \quad (3.52.)$$

terimi kadar arttığı görülür. Bu artış göz önüne alınırsa filmin toplam ışık geçirgenliğinin;

$$I = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d} (\sum_r R^{2n} e^{-2n\alpha d}) \quad (3.53.)$$

olduğu görülür. Bu geometrik bir seridir. Böylece toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı şeklinde tanımlanır.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.54.)$$

Bu iç yansımalar Şekilde gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik;

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.55.)$$

şekline indirgenir. Bu son denklemde çok soğurucu bölge için $d \gg 0$ yaklaşımı yapıldığında;

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3.56.)$$

halini alır. Burada eğer R ve d bilinirse, eşitlik a için çözülebilir.

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad A = -\log_{10} T \quad (3.57.)$$

$$2.3 \log_{10} T = \ln[(1 - R)^2 e^{-\alpha d}] \quad (3.58.)$$

$$-2.3A = \ln(1 - R)^2 \quad (3.59.)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} [2.3A + \ln(1 - R)^2] \quad (3.60.)$$

elde edilir. (3.60) denklemini yardımıyla soğurma katsayısı hesaplanıp optik karakterizasyonda kullanılabilir. Soğurma katsayısı, (3.60) denklemindeki R yansıma değerini içeren kısım ihmal edilerek hesaplanabilir (Pankove, 1971).

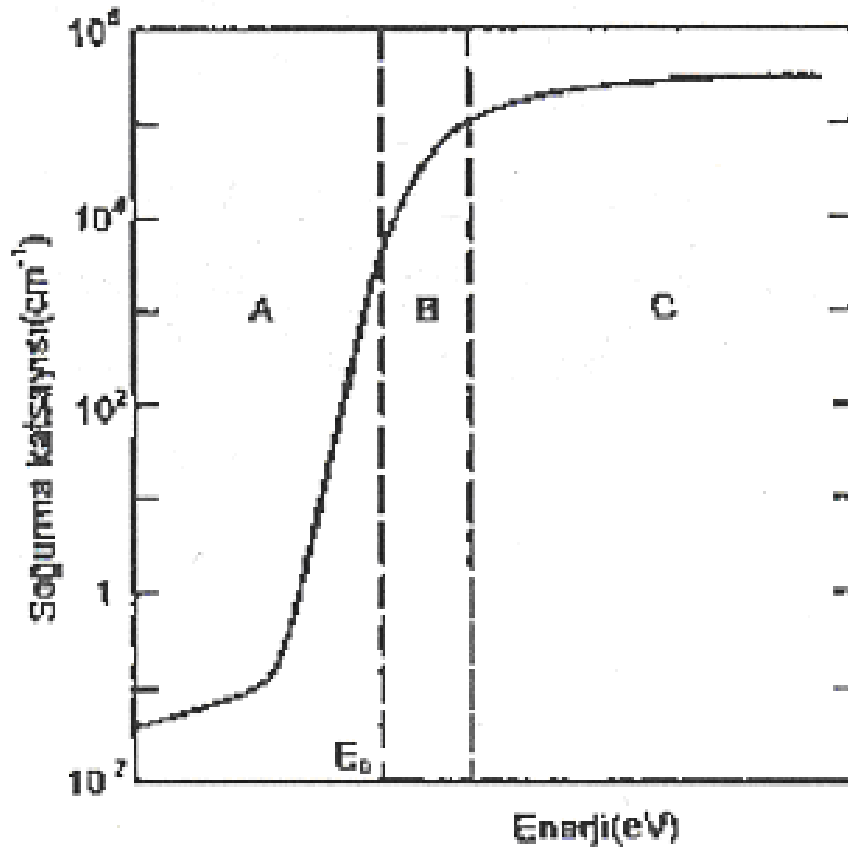
3.7.1.3. Yasak Enerji Aralığının Hesaplanması

Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerjiye göre değişimi Şekil 3.24' de görülmektedir (Mott ve Davis, 1979). Burada işaretlenen A bölgesi enerji aralığındaki yapı kusurlarının oluşturduğu elektron enerji durumlarına bağlı soğurma olup $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ dir. B bölgesi Urbach kuyruğu denen değerlik ve iletkenlik bandı elektron enerji durumlarının uzantılarının oluşturduğu ($1 < \alpha < 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) bölgedir. Bu bölgeler arasındaki sınırlar kesin değil, içi içe girmiş haldedir. Yarıiletkenin yasak enerji aralığı B bölgesine düşer. Ölçülen soğurma katsayısından E_g aşağıdaki yöntem ve yaklaşımlar kullanılarak hesaplanabilir. C bölgesi ise banttan banda geçişlerin oluşturduğu bölge olup fotoiletkenlik yöntemiyle bile tamamı ölçülemeyen $\alpha > 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ bölgesidir.

ZnO doğrudan bant aralıklı bir yarıiletken olduğu soğurma katsayısı için

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.61.)$$

ifadesi kullanılır. Burada A soğurma, E_g yasak enerji aralığıdır (Pankove, 1971). Buradan soğurma katsayısının enerjiyle çarpımının karesinin enerjiye karşı çizilen $(\alpha E)^2$ -E grafiğinin teğetinin enerji eksenini kestiği nokta E_g yasak enerji aralığını verir.



Şekil 3.24. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi. (Mott, 1979)

3.7.2. ZnO'nun Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

3.7.2.1. XRD Analizi

X-Işınları Kırınımı (X-Ray Diffraction-XRD), x-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılmaktadır. X-ışınları ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir. X-ışınlarının dalgaboyu, 1 Angstrom civarındadır. Bu da bir kristal içindeki atomlar arası mesafe mertebesinde. Kristallerin atom dizilişlerinin incelenmesinde bu yüzden X-ışınlarına ihtiyaç duyulur.

X-ışınları kırınımı günümüzde malzeme karakterizasyonu için endüstriyel ve bilimsel araştırmalarında; fizik, kimya, biyoloji, biyokimya, malzeme ve metalürji,

jeoloji, madencilik, çimento, seramik ve teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

X-ışınları kırınım desenlerinden, bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe (atomların oluşturduğu sıralar), Tek kristalin veya taneciğin yönelimi, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı, tanecik boyutu, stresi ve şekli hakkında bilgi elde edilebilir.

XRD uygulamaları, malzemelerin içerdiği fazları belirlemede, nicel faz analizinde, sıcaklık, basınç v.s. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde, tanecik boyutu, tanecik yönelimi, kimyasal kompozisyonu belirlemede ve örgü sabitlerini bulmak için kullanılır.

Örgü parametrelerini belirleyebilmek için Bragg yasasından yararlanabiliriz.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.62.)$$

eşitliği Bragg denklemi olarak bilinir, burada, d düzlemler arası mesafe ve n kırınımın mertebesidir. Bragg yansıması sadece

$$n\lambda \leq 2d \quad (3.63.)$$

dalgaboyu durumunda meydana gelir. Bu koşulu sağlamak görünür ışık dalgaboyunda mümkün olmadığından X-ışınları kullanılmaktadır. Kırınıma uğramış demetler (yansımalar) Bragg yasası ile tanımlanan belirli açılarda oluşabilir.

Tanecik büyüklüğünü hesaplamak için, aşağıda verilen Scherer denklemini kullanabiliriz:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.64.)$$

Burada, D grain büyüklüğü, λ , kullanılan X-ışınının dalga boyu, β , radyan cinsinden kırınım pikinin yarımaksimumdaki genişliği,, ve θ , XRD pikinin Bragg kırınım açısıdır (Zhang ve ark, 2006).

Ayrıca, ZnO' nun hekzagonal fazı için örgü sabitleri a ve c aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir (Ghosh ve ark, 2009).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.65.)$$



Şekil 3.25. XRD (X Ray Diffraction, X ışınları Kırınımı) cihazı. (Kesik, 2011)

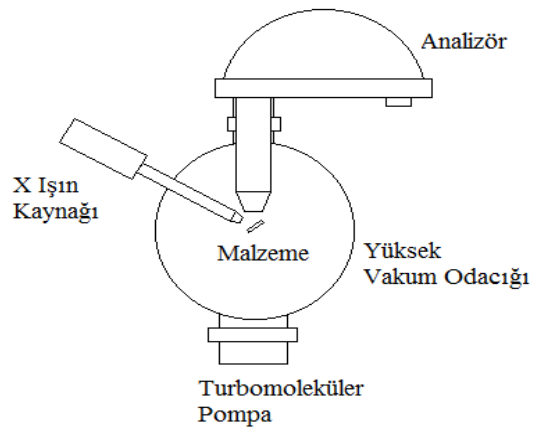
3.7.2.2. XPS Analizi

Foto elektron spektroskopisinde, X ışını veya UV fotonlar, yüksek vakum ortamında yüzeye hızlıca çarpar. Yüzeyden foto elektronlar kopar. Bu olay üç aşamada gerçekleşir. Birincisi, X ışınının soğurularak taban durumundaki elektronların son duruma taşınma sürecidir. İkinci aşama, elektronların yüzeye taşınması ve üçüncü aşama ise bu elektronların yüzeyden koparak vakum ortamı içerisine taşınmasıdır. Yayınlanmış foto elektronların kinetik enerjileri bir analizör yardımı ile ölçülebilir. Kinetik enerjileri ile elektronların bağlanma enerjileri arasında şu ilişki bulunmaktadır:

$$E_b = h\nu - E_k + \Delta\phi \quad (3.66.)$$

Burada E_b elektronun bağlanma enerjisi, $h\nu$ gelen fotonun enerjisi, E_k elektronun kinetik enerjisi, $\Delta\phi$ yüzeydeki yüklenmemiş olduğunu varsaydığımız, detektör materyal ve örnek arasındaki iş fonksiyonudur (Riviere ve ark, 2009; Kara, 2013). XPS için genelde foton enerjilerinden dolayı, Al K α (1486.6 eV) ve Mg K α (1253.6 eV) kullanılır. Ti K α (2040eV) gibi diğer X ışın çizgileride kullanılabilir.

Yüzey analiz yöntemlerinden biri olan XPS, yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki (*core level*) enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması temel prensibine dayanır. Bu enerji seviyelerden uyarılan ve foto elektronların kinetik enerjilerinden bağlanma enerjileri hesaplanmaktadır. Elde edilen spektrumlar bağlanma enerjisinin foto elektron yoğunluğuna karşı grafiklerdir. Bağlanma enerjisi karakteristik bir özellik olduğu için, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi sayesinde malzemenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgiler elde edilebilmektedir. Ölçüm sonucunda elde edilen bir spektrumda her bir pikin karşılık geldiği bağlanma enerjisi saptanmaktadır. Ayrıca, malzemenin yüzeyinin hangi atomları içerdiği ve atomik oranlara sahip olduğu belirlenebilmektedir. XPS malzemenin kimyasal bağları ile ilgili bilgi verir fakat helyum ve hidrojene duyarlı değildir. Fakat diğer tüm elementler için duyarlıdır (Geng ve ark, 2002; Kara, 2013). Bu çalışmada yapılan XPS ölçümleri PHI 5000 VersaProbe marka X-ışın foto yayılım spektrometresi ile Al K α radyasyon kaynağı ile ($h\nu=1486.6$ eV) yarı dairesel bir analizör ile detekte edildi.



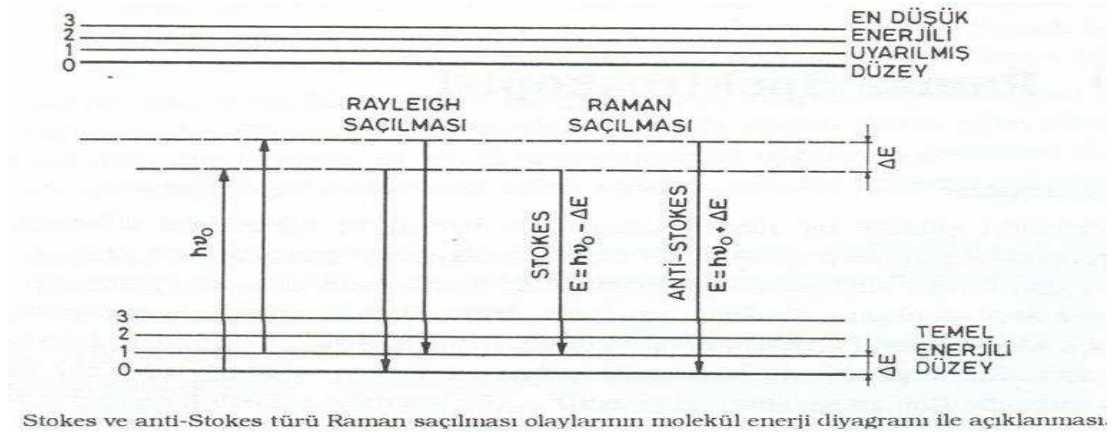
Şekil 3.26. XPS ölçüm sistemi ve şematik gösterimi (Kara, 2013).

XPS ölçümünde, genel spektrum ince filmdeki tüm elementlerin varlığını ispatlamak ve yüzdeki kirlilikleri belirlemek için yapılır. Bölgesel taramalar ise içerisinde bulunduğu bilinen elementler için özel olarak ayarlanır. Örneğin C 1s bölgesi için bağlanma enerjisi yaklaşık 285eV olduğu için, 270-300 eV arası taranır ki C 1s için yapılan analizin pikleri bu bölgede yoğunudur. Elde edilen piklerin eğri altında kalan alanları ise bize atomik oranları hesaplama konusunda bilgi vermektedir (Kara, 2013).

3.7.2.3. Raman Analizi

Bir numunenin GB veya yakın-IR monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığinkine göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yönteme Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir. Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin

kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır.



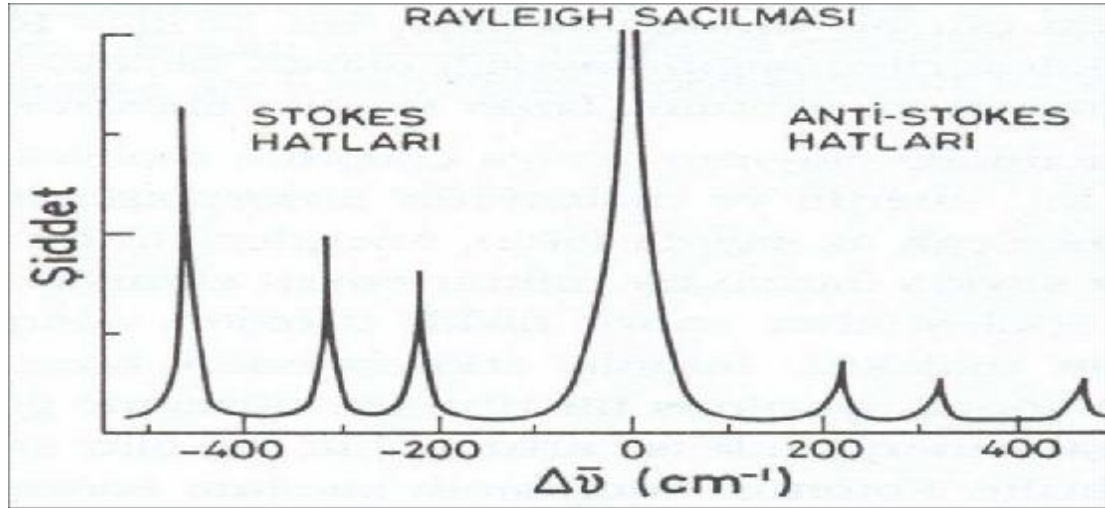
Şekil 3.27. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması

Şekilde Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir. $h\nu$ enerjili ve molekülün absorplamadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar.

Stokes türü saçılma hatları Rayleigh hattına göre daha negatif ν değerlerinde, anti-Stokes türü saçılma hatları ise pozitif ν değerlerinde gözlenir. Bir molekülde gözlenen Raman hatlarının mutlak ν değerleri hattın Stokes veya anti-Stokes türü olmasına bağlı olmayıp her iki durumda da aynıdır.

Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Raman hatlarının şiddeti, titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan polarlanabilme değişim hızının karesi ile orantılıdır. Yandaki şekilde doğrusal CO₂ molekülünün simetrik ve asimetrik gerilme

ve eğilme titreşimleri sırasında molekülün dipol momentinde ve polarlanabilmesinde oluşan değişimler görülmektedir.

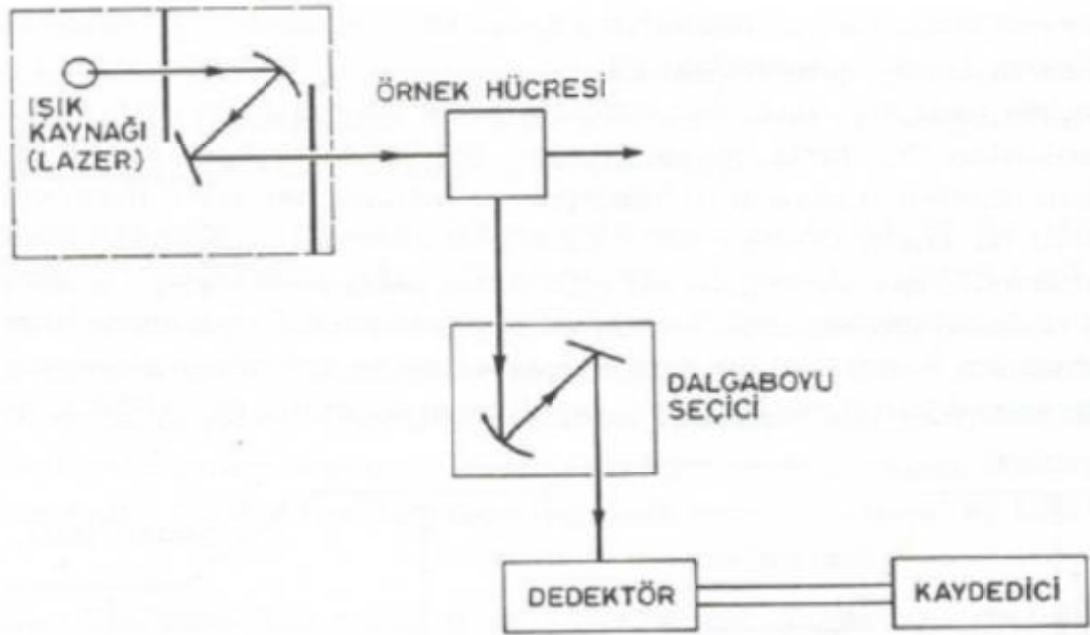


Şekil 3.28. Rayleigh Saçılması

Normal Raman piklerinin şiddeti: Normal bir Raman pikinin şiddeti veya gücü, molekülün polarizlenebilirliğine, kaynağın şiddetine, aktif grubun derişimine ve bir dizi diğer faktöre karmaşık şekilde bağlıdır. Absorpsiyonun yokluğunda, Raman emisyonunun gücü kaynağın frekansının dördüncü kuvvetiyle artar, ancak UV ışınlamasının ışınla bozunmaya yol açtığından bu bağıntıdan pek yararlanılmaz. Raman çizgilerinin şiddetleri genelde aktif türlerin derişimleri ile doğru orantılıdır.

Molekül ile etkileşen fotonun enerjisi, molekülün absorplayacağı foton enerjisinden daha az olduğu durumda oluşan Raman hatlarının şiddetleri çok azdır. Eğer molekülün saçacağı ışığın enerjisi molekülün absorplayacağı fotonun enerji değerine çok yakın ise, saçılan ışığın şiddetinde büyük bir artış olur. Bunun temel nedeni, saçılan ışığın şiddetinin saçılma ışığının frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olarak artmasıdır. Bu yöntemle rezonans Raman spektroskopisi (RRS) denir. Normal Raman spektroskopisi ile ancak saf sıvı ve katılar ile çok seyreltik (0.10M) çözeltilerden sinyal alınabilirken, rezonans Raman spektroskopisi ile 10M gibi çok derişik çözeltilerle bile Raman

kaymaları ölçülebilir. Yöntemde gerçekleştiren bu duyarlık artışına ek olarak, bu tür bir uygulamada yöntemin seçimliliği de artar, çünkü rezonans Raman spektrumunda sadece ışığı absorplayan kromofor grubun rol aldığı titreşimlere ait bantların şiddeti artar. Böylece, çok karmaşık bir yapıya sahip moleküllerin sadece kromoforlarla ilgili kaymaları gözlenir ve bunların Raman spektrumları daha basit bir biçimde elde edilir. Rezonans Raman spektroskopisi, floresans özelliği olan moleküller için uygun bir yöntem değildir. Floresans ışıması, Raman saçılmasına göre çok daha şiddetli olduğundan Raman hatları ile örtüşür ve ölçümü güçleştirir. Floresans özelliğine sahip moleküllere Raman spektroskopisinin uygulanabilmesi için Stokes hatları yerine anti-Stokes hatlarının ölçülmesi gerekir, çünkü bir moleküle ait anti-Stokes hattı o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslardadır ve bunlar birbirleri ile örtüşmez. Anti-Stokes hatları normal yoldan ölçüldüğü zaman, çok zayıf hatlar oldukları için genellikle kullanılmazlar. Öte yandan, koherent anti-Stokes Raman spektroskopisi (CARS) adı verilen bir yöntemle anti-Stokes hatlarının şiddetleri arttırılabilir. Bu yöntemde örneğe şiddetli iki lazer ışıması birden gönderilir. Bunlardan birisinin yaydığı ışının frekansı sabit olup ikincisinin frekansı değiştirilebilmektedir. Raman spektroskopisinde kullanılan, alet floresans spektroskopisinde kullanılabilecek çok benzer. Bunların aralarındaki en önemli fark ışık kaynağıdır. Raman spektroskopisinde ışık kaynağı olarak genellikle lazerler kullanılmaktadır. Raman spektrofotometre 3 ana bileşenden oluşur. Bir (ışın) lazer kaynağı, bir numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre. Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir (Anonymous)



Şekil 3.29. Raman Spektrofotometresinin bileşenleri

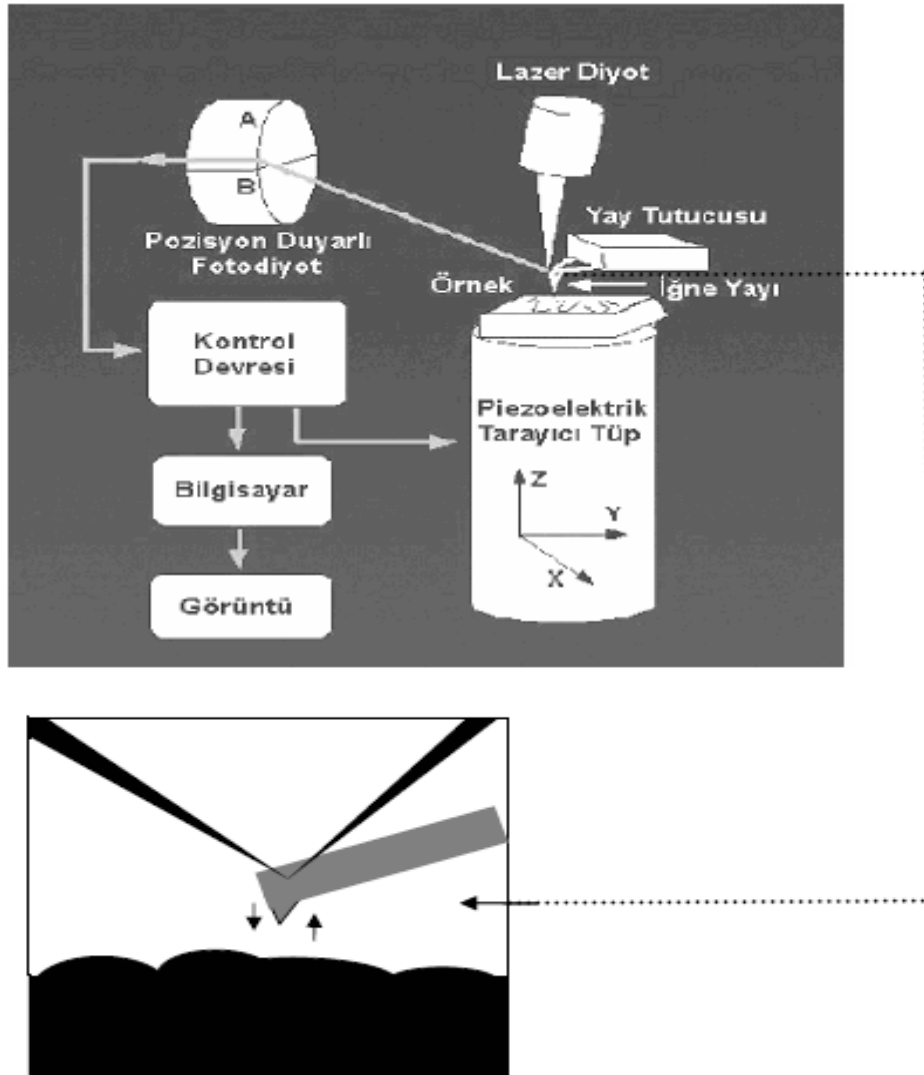
3.7.3. ZnO' nun Yüzey Yapısının İncelenmesi

3.7.3.1. Yüzey Görüntülenmesi

Günümüzde SEM, TEM, STM ve AFM gibi yüzey görüntüleme sistemleri ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü, numune yüzeyindeki kusur tipleri ve kusur yoğunluğu hakkında bilgi edinmek için kullanılmaktadır. Bu çalışmada AFM ile alınan yüzey görüntüleri üzerinde tartışıldı. AFM diğer sistemler gibi vakum ortamı gerektirmemekle birlikte hava ve sıvı içerisinde çalışabilme özelliğine sahiptir. STM gibi, incelenecek olan malzemenin elektriksel iletken olmasını da gerektirmemekte ve numune hazırlığı gerektirmediğinden yüzeye zarar vermemektedir. Bu yüzden çok yönlü, hızlı ve düşük maliyetli bir tekniktir. Görüntü boyutları, görüntü kalitesinin ucun eğrilik yarıçapıyla sınırlı olması AFM tekniğinin önemli dezavantajlarından biridir. (Çörekçi, 2008; Kara, 2013).

3.7.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Binning, Quate ve Gerber tarafından 1986'da bulunan AFM, yüzey özelliklerini (morfolojisini) angstrom mertebesinde 100-150 mikrona kadar ölçen bir tekniktir. Şekil 3.30'da AFM'nin çalışma prensibi görülmektedir. Burada görülen sivri uç (iğne) genellikle silisyum dioksitten yapılan kantilever adı verilen ve belli bir kuvvet sabitine sahip denge çubuğuna bağlanmıştır. Bu sivri uç ile numune yüzeyi taranır. Yani, denge çubuğu yüzeye yakınlaştırılarak sivri uç ile yüzey arasında oluşan elektrostatik, Van der Waals, sürtünme ve manyetik kuvvet gibi güçlerin oluşmasından dolayı denge çubuğunda küçük sapmalar meydana gelir. Oluşan bu sapmanın optik araçlarla ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir. Böylece, büyüme modu, numune yüzeyindeki kusur tipleri ve kusur yoğunluğu hatta numunenin yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi edinilebilir (Kesik, 2011; Kara, 2013).

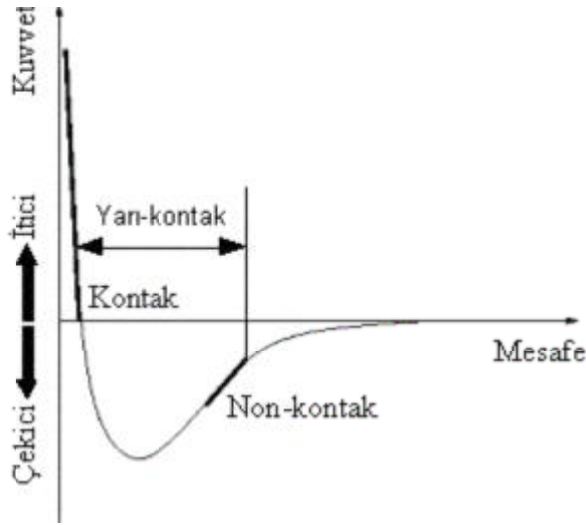


Şekil 3.30. AFM (Atomik kuvvet mikroskop) sistemi ve denge çubuğunu şematik görünüşü (Şişman İ, 2006)

AFM ölçümleri üç farklı modda gerçekleştirilir. Bunlar;

- 1) Kontak mod
 - 2) non-kontak mod
 - 3) yarı kontak mod
- olarak sıralanır.

Bu modlar sivri uç ve yüzey arasındaki mesafeye göre belirlenir.



Şekil 3.31. Uç-numune yüzeyi arasındaki van der Waals kuvvetinin mesafe ile değişimi (Oura ve ark, 2003).

Şekil 3.31 de görüldüğü gibi uç ve yüzey arasındaki kuvvetlerin mesafeye bağlı değişimi verilmiştir. Şekilde eğrinin sağ tarafında görüldüğü gibi, sivri uç numunenin yüzeyine yaklaştırıldığı anda sivri uç yüzey tarafından zayıf bir biçimde çekilir. Bu çekim, uç-yüzey arasındaki mesafenin azalmasıyla uç ve yüzeydeki atomların elektron bulutları ile birbirlerini elektrostatik olarak itmeye başladığı mesafeye kadar artar. Sivri uç ile yüzey arasındaki mesafenin biraz daha azalmasıyla itici kuvvet artar ve net kuvvet kimyasal bağ uzunluğu sayesinde bir mesafede sıfır olur. Böylece sivri uç ile numune yüzeyi arasında fiziksel kontak başlar. Şekildeki eğrinin sol tarafında görüldüğü gibi, bundan sonraki daha yakın mesafelerde ise itici kuvvet baskın olmaya başlar. Bu modda ya sabit yükseklikte tarama sonucu kantilever sapmasından ya da kantilever sapması sabit tutularak yüzey yükseklik değişiminden yüzey morfolojisi elde edilebilir. Kontak modda sivri uç-yüzey arasındaki mesafe Angstrom ($\text{\AA}$) mertebesinde, Non-kontak modda ise 50-150 $\text{\AA}$ mertebesinde, Bu modda sivri uç zayıf çekici kuvvetlere tabiidir. Bu çekici kuvvet kontak moddaki kuvvetlerden daha zayıftır. Şekilde 3.31’de kuvvet-mesafe eğrisinden de görüldüğü gibi yüzey yükseklik değişimine daha az duyarlıdır. Bu nedenle bu modda kontak moddakinden farklı bir mekanizma kullanılır. Kantilever, rezonans frekansına yakın bir frekansta titreştirilerek, sivri uç numunenin yüzeyine yaklaştırıldığında frekans veya genlikteki değişimler saptanır. Non-kontak ölçümler

dış titreşimlerden, uç ve kantilever kalitesinden çok etkilenir. Yarı-kontak modnon-kontakmodun biraz değişik biçimidir. Bu modda kantilever kendi rezonans frekansından titreştirilir ve uç her bir salınımda yüzey ile anlık temas sağlar. Numuneye yaklaştığında salınımın şiddetinde meydana gelen değişim esas alınır. Fakat bu modda kuvvetler non-kontak moddakinden daha yüksek olduğundan ölçüm ucun kalitesine veya dış titreşimlere karşı duyarsızdır (Çörekçi, 2008; Şişman, 2006; Kara, 2013).



Şekil 3.32. AFM cihazı (Kesik, 2011)

Şekil 3.32 de gösterilen XE-70 AFM moleküler görüntüleme sistemi laboratuvarımızda bulunmaktadır. Elde edilen ince filmlerin yüzey morfolojisindeki değişim, bu sistem kullanılarak belirlenmiştir.

3.7.4. Hall Analizi

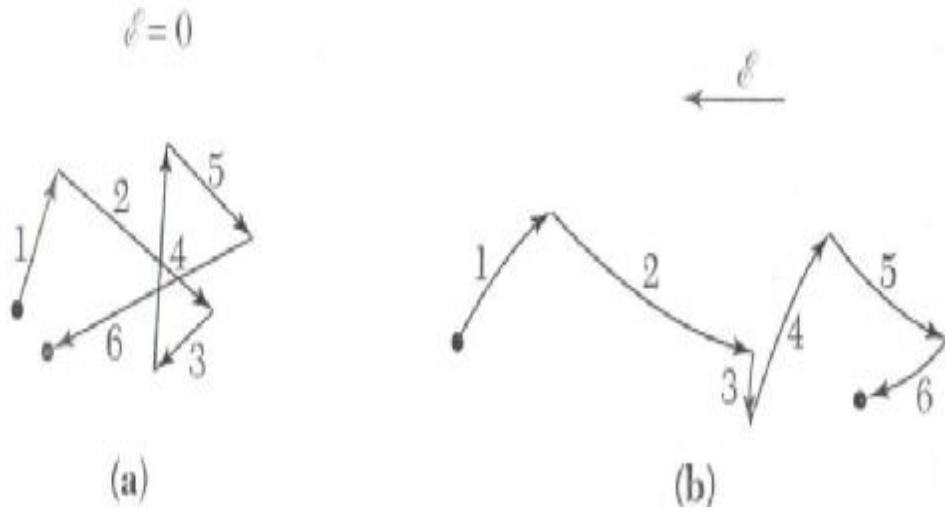
3.7.4.1. Mobilite

Isısal denge durumunda düzgün konsantrasyonlu n-tipi bir yarıiletken göz önüne alalım. Yarıiletkenin iletim bandındaki elektronlar aslında serbest parçacıklardır ve dolayısıyla onların herhangi belirli örgü ve verici sitelerle ilişkisi yoktur. Kristal örgüler iletim elektronlarının etkin kütlesini belirlemede önemli olurlar. İletim elektronlarının etkin kütlesi serbest elektronların etkin kütlesinden farklıdır. Isısal denge altında, bir iletim elektronunun ortalama ısısal enerjisi, enerji bölüşüm teoremini kullanarak elde edilebilir, $1/2kT$, serbestlik derecesi başına enerji birimidir, k , Boltzman sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Bir yarıiletkendeki elektronlar üç serbestlik derecesine sahiptir; Onlar üç boyutlu uzayda hareket edebilirler. Dolayısıyla, elektronların kinetik enerjisi

$$\frac{1}{2}m_n v_{th}^2 = \frac{3}{2}kt \quad (3.67.)$$

ile verilir. Burada, m_n , elektronların etkin kütlesi ve v_{th} , ortalama ısısal hızdır. Oda sıcaklığında (300 K), denklem 3.67 kullanılarak silisyum ve galyum arsenür için elektronların ısısal hızı yaklaşık 10^7 cm/s olarak belirlenmiştir.

Dolayısıyla, yarıiletken içindeki elektronlar bütün doğrultularda çok hızlı bir şekilde hareket ederler. Bireysel bir elektronun ısısal hareketi Şekil 3.33 a da gösterildiği üzere, örgü atomları, safsızlık atomları ve diğer saçılma merkezlerinden birbirini takip eden rastgele saçılmalar şeklinde göz önünde canlandırılabilir. Elektronların rastgele hareketi, zamanın yeteri kadar uzun bir periyodu üzerinde bir elektronun net yer değiştirmesinin sıfır ile sonuçlanmasına neden olur. Çarpışmalar arasındaki ortalama uzaklık, ortalama serbest yörünge olarak adlandırılır ve çarpışmalar arasındaki ortalama zaman, ortalama serbest zaman τ_c olarak adlandırılır. Ortalama serbest yörünge için verilen 10^{-5} cm' lik tipik bir değer için, τ_c , yaklaşık 1 ps dir. (örneğin, $10^{-5}/v_{th} \cong 10^{-12}$ s).



Şekil 3.33. Bir yarıiletken içindeki bir elektronun şematik yörüngesi. (a) Rastgele ısısal hareket. (b) Gelişigüzel ısısal harekete ve uygulanan bir elektrik alana bağlı birleştirilmiş hareket. (Sze, 2002)

Eğer küçük bir elektrik alan ε yarıiletken örneğe uygulanırsa, her bir elektron çarpışmalar arasındaki süre boyunca alan tarafından $-q\varepsilon$ gibi bir kuvvete maruz kalacaktır ve alan boyunca (alanın tersi yönünde) ivmelendirilecektir. Bundan dolayı net bir hız bileşeni oluşacaktır ve bu hız sürüklenme hızı olarak tanımlanır. Sürüklenme hızı v_n , çarpışmalar arasındaki serbest uçuş süresi boyunca bir elektrona uygulanan momentumun, aynı periyotta elektron tarafından kazanılan momentuma eşitlenmesiyle elde edilebilir. Bir elektrona uygulanan momentum $-q\varepsilon\tau_c$ olur ve kazanılan momentum ise m_nv_n dir. Bu durumda

$$-q\varepsilon\tau_c = m_nv_n \quad (3.68.)$$

olacaktır veya

$$v_n = -(q\tau_c/m_n)\varepsilon \quad (3.69.)$$

olur. m_n etkin kütle olup, elektron sürüklenme hızı uygulanan alan ile orantılıdır. Orantı faktörü, ortalama serbest süreye ve etkin kütleye bağlıdır. Bu orantı faktörüne elektron mobilitesi denir ve μ_n ile gösterilir ve birimi cm^2/Vs dir. O halde

$$\mu_n \equiv \frac{q\tau_c}{m_n} \quad (3.70.)$$

olacaktır ve dolayısıyla

$$v_n = -\mu_n \varepsilon \quad (3.71.)$$

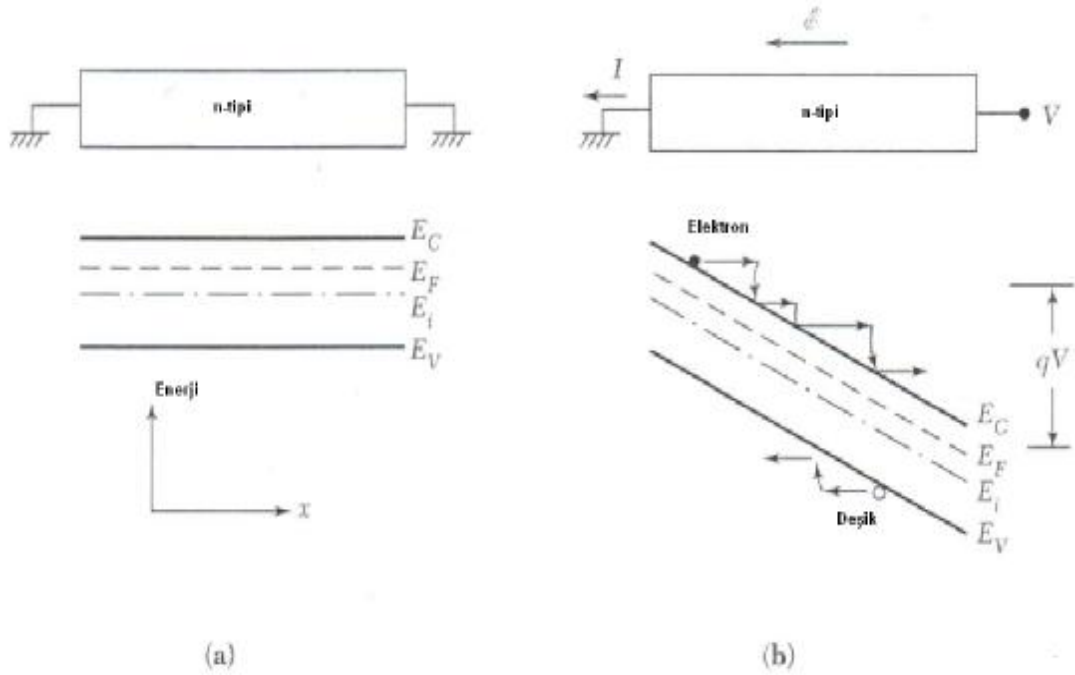
olur ve aynı tartışma değerklik bandındaki deşikler içinde yapılırsa,

$$v_p = \mu_p \varepsilon \quad (3.72.)$$

olarak elde edilir (Sze, 2002).

3.7.4.2. Direnç

Homojen bir yarıiletken malzemedeki iletkenliği göz önüne alalım. Şekil.3.34. a, n-tipi bir yarıiletkeni ve ısısal dengedeki onun bant yapısını göstermektedir.



Şekil 3.34. n-tipi bir yarıiletkenkte iletkenlik süreci (a) ısısal denge durumunda ve (b) bir öngerilim şartı altında .(Sze, 2002)

Şekil 3.34. b' de sağ uca nötral olmayan bir gerilim uygulandığında buna karşılık gelen bant diyagramı gösterilmektedir. Sağ ve sol uçlardaki kontakların ohmik olduğunu varsayıyoruz. Yarıiletkene bir elektrik alan ϵ uygulandığında her bir elektron alan tarafından $-q\epsilon$ gibi bir kuvvetin etkisine maruz kalmaktadır. Bu kuvvet potansiyel enerjinin negatif gradyentine eşit olacaktır.

$$-q\epsilon = -\frac{dE_C}{dx} \quad (3.73.)$$

E_C , iletkenlik bandındaki bir elektronun potansiyel enerjisidir. Biz sadece potansiyel enerjinin gradyentiyle ilgilendiğimizden dolayı, bant diyagramının E_C ' ye paralel olan (E_F, E_i, E_V) herhangi bir parçası kullanılabilir. p-n eklemine göz önüne aldığımızda E_i ' yi kullanacağımızdan dolayı, burada da, özden Fermi düzeyi E_i ' yi kullanmak uygun olacaktır. Denklem 3.73' den

$$\epsilon = \frac{1}{q} \frac{dE_C}{dx} = \frac{1}{q} \frac{dE_i}{dx} \quad (3.74.)$$

elde edilir. Elektrostatik potansiyeli φ olarak tanımlanırsa

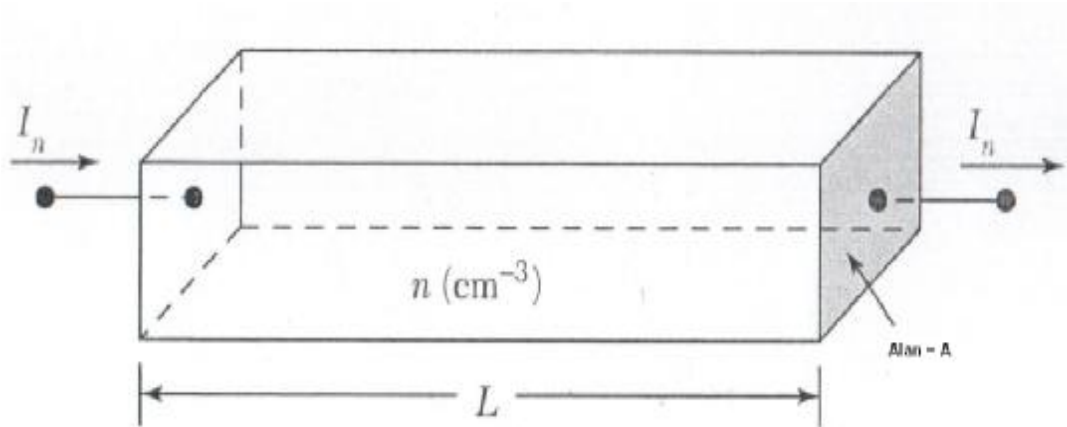
$$\varepsilon = -\frac{d\varphi}{dx} \quad (3.75.)$$

olduğunu biliyoruz. 3.73 ile 3.74 eşitliğini karşılaştırsak

$$\varphi = -\frac{E_i}{q} \quad (3.76.)$$

eşitliği elde edilecektir. Şekil 3.34. b' de gösterilen homojen bir yarıiletken için potansiyel enerji ve E_i uzaklıkla birlikte lineer bir şekilde azalmaktadır. Bunun için elektrik alan negatif x eksenini boyunca sabit olacaktır ve değeri uygulanan gerilimin örnek uzunluğuna bölünmesiyle elde edilen sonuca eşittir. Şekil 3.34. b' de görüldüğü gibi elektronlar iletkenlik bandında sağa doğru ilerleyecektir. Kinetik enerji bant kıyısından olan uzaklığa karşılık gelecektir. (örneğin elektronlar için E_c). Elektron bir çarpışma yaptığında kinetik enerjisinin bir kısmını veya tamamını örgüye aktararak tekrar ısısal denge konumuna dönecektir. Elektron kinetik enerjisinin bir kısmını veya tamamını kaybettiğinde tekrar sağa doğru hareket edecektir. Aynı işlem bir çok kez devam edecektir. Aynı tartışma, karşı yönde deşikler içinde yapılabilir.

Uygulanan elektrik alan etkisi altında taşıyıcıların taşınması, sürüklenme akımı olarak adlandırılan bir akıma neden olur ve şekil 3.35' de ki örnek gözönüne alınacak olursa;



Şekil 3.35. L uzunluğu ve A kesitsel alanıyla birlikte düzgün şekilde katkılanmış bir yarıiletken çubukta akım iletimi.(Sze, 2002)

Örneğe bir elektrik alan (ε) uygulandığında, elektron akım yoğunluğu şu şekilde bulunur;

$$J_n = \frac{I_n}{A} = \sum(-qv_i) = -qn v_n = qn\mu_n \varepsilon \quad (3.77.)$$

Aynı tartışma deşikler içinde yapıldığında

$$J_p = qp v_p = qp\mu_p \varepsilon \quad (3.78.)$$

elde edilir ve uygulanan elektrik alana bağlı olarak yarıiletken örnekteki toplam akım yoğunluğu elektron ve deşik bileşenlerinin toplamı olacaktır.

$$J = J_n + J_p = (qn\mu_n + qp\mu_p)\varepsilon \quad (3.79.)$$

Parantez içindeki ifade iletkenlik olarak bilinir ve

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (3.80.)$$

olarak elde edilir. Buna karşılık gelen direnç ise

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (3.81.)$$

şeklinde bulunur. Genellikle katkılı yarıiletkenlerde n ile p kıyaslandığında aralarında çok büyük farklılık var ise bu bileşenlerden sadece birini kullanabiliriz. n -tipi yarıiletken için $n \gg p$ olduğunda

$$\rho = \frac{1}{qn\mu_n} \quad (3.82.)$$

olarak alınır ve p -tipi yarıiletken için $p \gg n$ olduğunda

$$\rho = \frac{1}{qp\mu_p} \quad (3.83.)$$

olarak bulunur (Sze, 2002).

3.7.4.3. Hall Etkisi Olayı

Bir yarıiletkende taşıyıcı yoğunluğu safsızlık yoğunluğundan farklı olabilir. İyonize safsızlık yoğunluğu, sıcaklığa ve safsızlık enerji düzeyine bağlıdır. Taşıyıcı yoğunluğunu direkt olarak ölçmenin bir yolu da Hall olayı metodudur. Hall olayı aynı zamanda değişik yük taşıyıcılarının varlığının ortaya çıkmasında uygun bir yöntemdir. Çünkü ölçüm direk olarak taşıyıcı tipini belirlememize yardımcı olur (Erdoğan, 2010).

3.7.4.4. Hall Etkisi ve Lorentz Kuvveti

Hall etkisinin altında yatan temel fiziksel kural Lorentz kuvvetidir. Eğer bir elektron uygulanan bir manyetik alana dik yönde hareket ederse, hem hareket yönüne hem de manyetik alana dik bir kuvvete maruz kalacaktır. Bu kuvvetin etkisi altında hareket ederken de iç elektrik alan tarafından bir kuvvetin etkisi altına girecektir. n tipi bir yarıiletken için Şekil 3.36' de ki bir yarıiletkeni göz önüne alalım. Taşıyıcılar baskın bir şekilde hacim yoğunluğuna ait elektronlardır. z yönündeki bir manyetik alanın varlığında, sabit bir akım I ' nın x eksenini boyunca soldan sağa doğru olduğunu

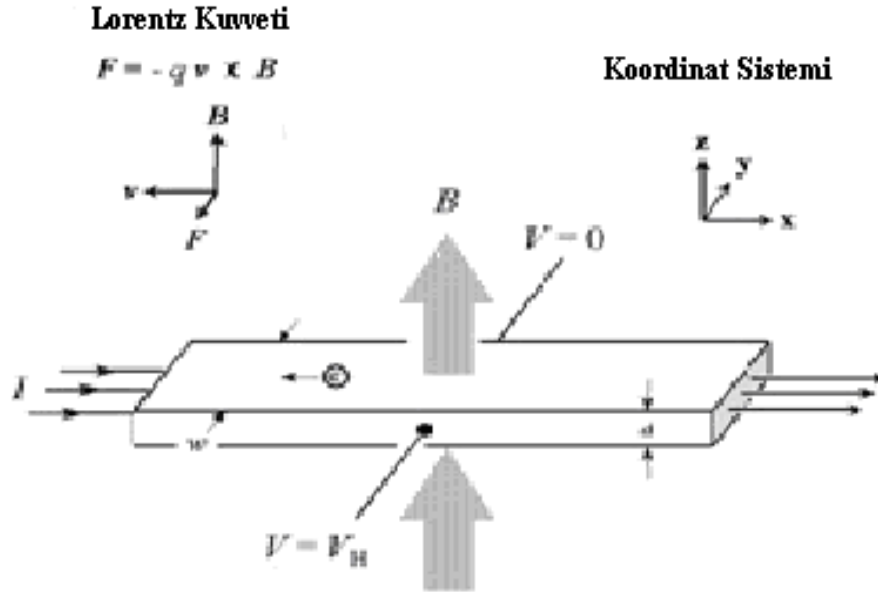
varsayalım. Elektronlar ilk öncelikle Lorentz kuvvetinin etkisine maruz kalacaklar ve akım çizgisinden negatif y eksenine doğru yönlenecekler ve örneğin bu kenarında yüzey elektrik yükü fazlalığına yol açacaklardır. Bu kenardaki yük fazlalığı Hall voltajının oluşmasına neden olacaktır. Bu enine voltaj Hall voltajı (V_H) dır ve değeri IB/qnd dir. Burada I , akım, B , manyetik alan, d , örneğin kalınlığı ve q (1.602×10^{-19})C temel yüküdür. Bazı durumlarda hacim yoğunluğu yerine tabaka yoğunluğu ($n_s = nd$) kullanmak daha uygun olmaktadır. Bu durumda,

$$n_s = IB/qV_H \quad (3.84.)$$

denklemleri elde edilir. Dolayısıyla Hall voltajı V_H ölçülerek ve bilinen I , B ve q değerleri yardımıyla yarıiletkenlerdeki yük taşıyıcılarının tabaka yoğunluğu n_s belirlenebilir. Gereç ve yöntemde anlatılacak olan düzenek kurulursa Hall voltajı n tipi yarıiletkenler için negatif, p tipi yarıiletkenler için de pozitif olacaktır. Yarıiletken tabaka direnci R_s , Van Der Pauw direnç ölçüm tekniği kullanılarak belirlenebilir. Tabaka direnci, tabaka yoğunluğu ve mobilitenin her ikisini de içerdiğinden dolayı Hall mobilitesi,

$$\mu = V_H/R_sIB = 1/qn_sR_s \quad (3.85.)$$

eşitliğinden belirlenebilir. Eğer tabaka kalınlığı d biliniyor ise, hacimsel direnç ($\rho=R_s d$) ve hacim yoğunluğu $n = n_s/d$ belirlenebilir (Erdoğan, 2010).



Şekil 3.36. Manyetik alan ve Lorentz kuvveti

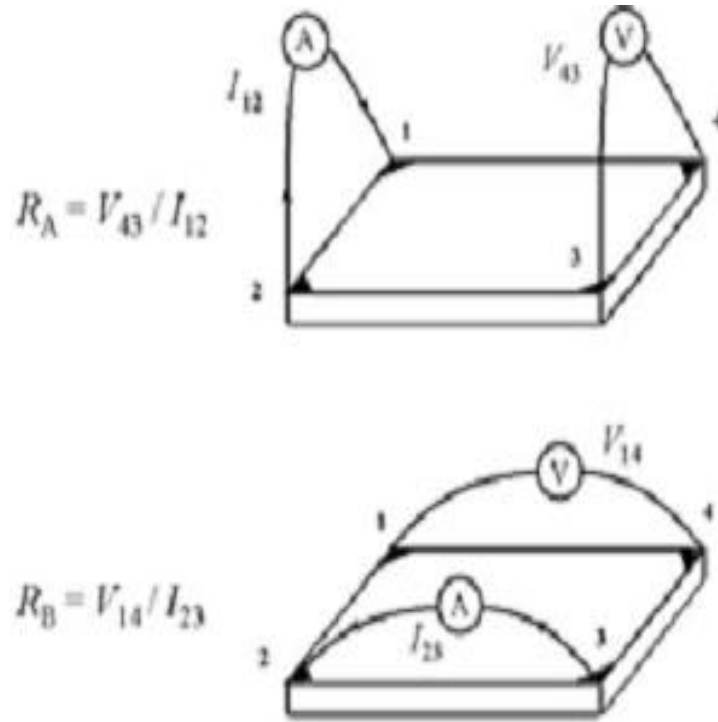
3.7.4.5. Van Der Pauw Tekniği

Mobilite μ ve tabaka yoğunluğu n_s ' yi belirlemek için direnç ve Hall ölçümünün bir kombinasyonu gerekmektedir. Düzgün örneklerin direncini belirlemede Van Der Pauw tekniği yarıiletken endüstride oldukça yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Kare bir Van Der Pauw konfigürasyonu Şekil 3.37' de gösterilmektedir. Burada düzgün örneğin köşelerine çok küçük ohmik kontaklar yapılmıştır.

Direnç ölçümünün amacı tabaka direnci R_S yi belirlemektir. Van Der Pauw R_A ve R_B gibi iki karakteristik direnç olduğunu açıklamıştır ve bu dirençlere karşılık gelen uçlar Şekil 3.37' de gösterilmiştir. R_A ve R_B tabaka direnci R_S ile bağlantılı olup Van Der Pauw denklemi ile aşağıdaki gibi belirlenebilir.

$$e^{(\pi R_A/R_S)} + e^{(\pi R_B/R_S)} = 1 \quad (3.86.)$$

Buradan R_S sayısal olarak elde edilebilir.



Şekil 3.37. Van Der Pauw tekniği

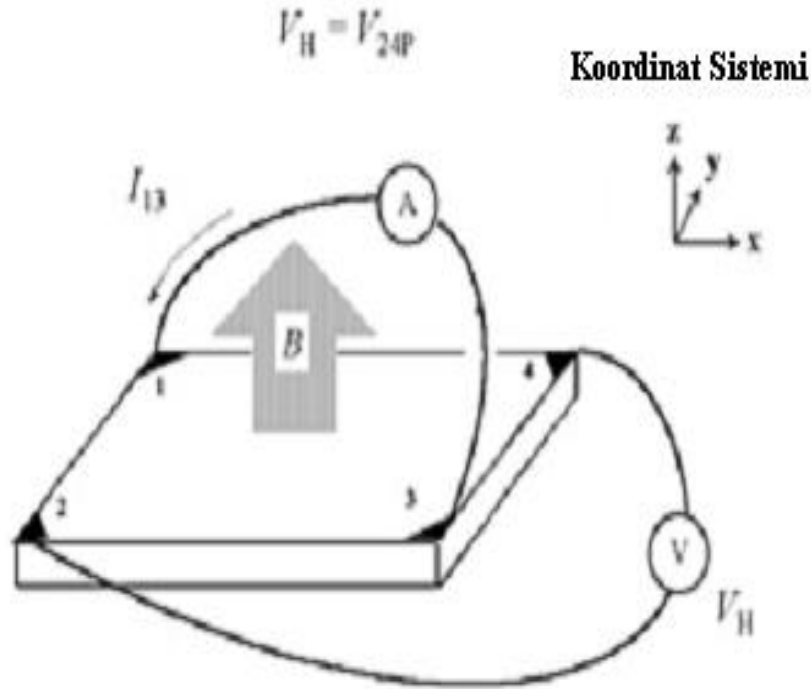
Hacimsel elektrik direnci ρ ,

$$\rho = R_S d \quad (3.87.)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir.

İki karakteristik direnci hesaplamak için, kontak 1'den girip kontak 2' den çıkacak şekilde bir dc akımı I uygulanır ve Şekil 3.37' de gösterildiği gibi kontak 4' ten kontak 3' e V_{43} gerilimi ölçülür. Daha sonra kontak 2' den girip kontak 3' den çıkacak şekilde bir akım uygulanır ve kontak 1' den kontak 4' e V_{14} gerilimi ölçülür. R_A ve R_B , aşağıdaki ifadelerle belirlenir,

$$R_A = V_{43}/I_{12} \text{ ve } R_B = V_{14}/I_{23} \quad (3.88.)$$



Şekil 3.38. Hall voltajı ölçme düzeneği

Van der Pauw tekniğinde Hall ölçümünün amacı V_H Hall gerilimini ölçerek n_s tabaka taşıyıcı yoğunluğunu belirlemektir. Hall gerilim ölçümü, sabit bir akım ve örnek düzlemine dik bir manyetik alan uygulanmasıyla birlikte bir dizi gerilim ölçümünden ibarettir. Şekil 3.38' de tekrar gösterilen aynı örnek, uygun bir şekilde aynı zamanda Hall ölçümü için de kullanılabilir. V_H 'ı ölçmek için bir I akımı karşılıklı kontak çifti 1 ve 3 den geçmeye zorlanır ve bunun karşısındaki geri kalan kontak çiftleri 2 ve 4 den ise $V_H (= V_{24})$ Hall gerilimi ölçülür. I , B , q bilinenleriyle ve V_H Hall geriliminin belirlenmesiyle tabaka yoğunluğu $n_s = IB/q|V_H|$ eşitliği kullanılarak belirlenebilir.

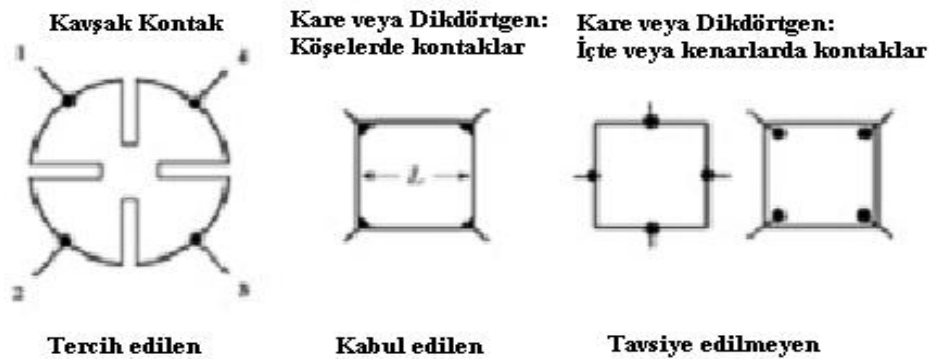
Hall ve direnç ölçümleri gerçekleştirilirken dikkat edilecek kuralları şöyle sıralayabiliriz, (1) ohmik kontak niteliği ve büyüklüğü, (2) örneğin düzgünlüğü ve kalınlığının doğru belirlenmesi (3) düzgün olmayan sıcaklığa bağlı olarak termomanyetik etkiler, (4) fotoiletkenlik ve fotovoltajik etkiler ki, bunlar karanlık ortamda ölçüm yapılarak minimize edilebilir. Aynı zamanda örnek boyutları kontakların büyüklüğü ve kalınlığı ile kıyaslandığında daha büyük olmalıdır. Son

olarak, örnek sıcaklığı, manyetik alan şiddeti, elektrik akımı ve gerilim değerleri kesin doğrulukla ölçülmelidir (Erdoğan, 2010).

3.7.4.6. Direnç ve Hall Ölçümleri

3.7.4.7. Örnek Geometrisi

Yarıiletken malzemenin ince tabakalarından örneklerin üretilmesi ve Şekil 3.39' da gösterildiği gibi uygun geometrilere adapte edilmesi tercih edilen bir durumdur. Kontakların ortalama çapları (D) ve örnek kalınlığı (d), kontaklar arası uzaklık (L) den daha küçük olmalıdır.



Şekil 3.39. Hall ölçümünde kullanılan örnek geometrileri

Gerekli donanımlar aşağıdaki gibi sağlanmalıdır.

- Kalıcı magnet veya elektromagnet (500-5000 Gauss)
- Sabit akım kaynağı ($10 \mu A$ ' den $100 mA$ ' e)
- Yüksek giriş impedans voltmetresi ($1 \mu A$ ' den $1V$ ' ye)
- Örnek sıcaklık ölçüm probu (Yüksek doğrulukla çalışmak için $0.1 \text{ } ^\circ C$ çözünürlük)

3.7.4.8. Direnç Ölçümleri için Tanımlar

Dört iletken tel, örnek üzerindeki dört ohmik kontağa Şekil 3.39' daki gibi saat yönünün tersinde 1, 2, 3, 4 ile gösterildiği gibi bağlanır. Termomanyetik etkileri minimize etmek için dört iletken telin hepsi aynı gruptan seçilmelidir. Benzer şekilde dört omik kontak da aynı malzemeden oluşmalıdır.

Aşağıdaki parametreleri tanımlayacak olursak (Şekil 3.37)

ρ = Örnek direnci (Ωcm)

d = İletken tabaka kalınlığı (cm)

I_{12} =Kontak 1' den girip kontak 2 den çıkan pozitif dc akımı I , benzer Şekilde diğerleri de I_{23} I_{34} I_{41} I_{21} I_{14} I_{43} I_{32} (A) olarak gösterilecektir.

V_{12} = manyetik alan yok iken ($B = 0$), 1 ve 2 kontakları arasındaki dc gerilimi ($V_1 - V_2$), benzer Şekilde diğerleri de V_{23} , V_{34} , V_{41} , V_{21} , V_{14} , V_{43} , V_{32} (V) olarak gösterilecektir (Erdoğan, 2010).

3.7.4.9. Direnç ölçümleri

Aşağıdaki veriler iç tutarlılık, ohmik kontak özelliği, örnek düzgünlüğü için kontrol edilmelidir.

- Bir dc I akımı kurulur, şöyle ki, örneğe uygulandığında güç dağılımı $5 mW$ ' ı aşmamalı (tercihen $1 mW$). Otomatik ölçüm serisi başlamadan önce herhangi iki kontak arasındaki (1' den 3' e veya 2' den 4' e) direnç R ölçülmesi ile bir limit belirlenebilir. $I < (200R)^{-0.5}$
- I_{21} akımı uygulanır ve V_{34} gerilimi ölçülür.
- Akımın yönü tersine çevrilir I_{12} ve V_{43} gerilimi ölçülür.
- Aynı işlemler diğer altı değer için tekrarlanır (V_{41} , V_{14} , V_{12} , V_{21} , V_{23} , V_{32})

Sekiz gerilim ölçümü sekiz direnç değeri elde etmemizi sağlar ve hepsi pozitif olmalıdır.

$$\begin{aligned}
 R_{21,34} &= V_{34}/I_{12} & R_{12,,43} &= V_{43}/I_{12} \\
 R_{32,41} &= V_{41}/I_{32} & R_{23,14} &= V_{14}/I_{23} \\
 R_{43,12} &= V_{12}/I_{43} & R_{34,21} &= V_{21}/I_{34} \\
 R_{14,23} &= V_{23}/I_{14} & R_{41,32} &= V_{32}/I_{41} \quad (3.89.)
 \end{aligned}$$

· Ölçüm tutarlılığı aşağıdaki şartların sağlanmasını gerektirmektedir.

$$\begin{aligned}
 R_{21,34} &= R_{12,43} & R_{43,12} &= R_{34,21} \\
 R_{32,41} &= R_{23,14} & R_{14,23} &= R_{41,32} \quad (3.90.)
 \end{aligned}$$

· Karşılık teoremi şunu gerektirmektedir.

$$\begin{aligned}
 R_{21,34} + R_{12,43} &= R_{43,12} + R_{34,21} \text{ ve} \\
 R_{32,41} + R_{23,14} &= R_{14,23} + R_{41,32} \quad (3.91.)
 \end{aligned}$$

Bu durumda % 5 hata kabul edilebilmektedir (Erdoğan, 2010).

3.7.4.10. Direnç Hesaplamaları

Tabaka direnci R_s iki karakteristik dirençten belirlenebilir.

$$R_A = (R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21})/4,$$

$$R_B = (R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32})/4, \quad (3.92.)$$

İletken tabaka kalınlığı d biliniyor ve denklem l kullanılarak da R_S hesaplanabilirse, hacimsel direnç $\rho = R_S d$ sayısal olarak belirlenebilir (Erdoğan, 2010).

3.7.4.11. Hall Ölçümü İçin Tanımlar

Hall ölçümü manyetik alan varlığında gerçekleştirilir ve eğer tabaka kalınlığı biliniyorsa, tabaka taşıyıcı yoğunluğu n_s ve hacimsel taşıyıcı yoğunluğu n veya p' yi belirlemeye yarar. Hall gerilimi kalın ve aşırı katkılanmış örnekler için oldukça küçük olabilir (mikrovoltlar civarında) Bugün iyi özellikli voltmetreler kullanıldığından Hall geriliminin küçük olması doğru ölçüm sonuçları almamızı etkilememektedir. Fakat kontakların simetrik olmayan yerleşimi, örnek şekli ve düzensiz sıcaklık dağılımı birçok probleme sebep olabilir. Bu problemleri aşmak için Hall ölçümlerinin iki setini kurmak gerekmektedir. İlgili tanımlar şu şekildedir.

I_{13} = Kontak 1' den giren ve kontak 2' den çıkan bir dc akımı enjekte edilir. Benzer Şekilde, I_{31} , I_{42} , I_{24} uygulanır.

B = Sabit ve düzgün manyetik alan şiddeti z eksenine paralel sağlanır

Pozitif z eksen yönünde B pozitif

Negatif z eksen yönünde B negatif

$V_{24P} = I_{13}$ akımı için pozitif manyetik alanla birlikte 2 ve 4 telleri arasında ölçülen Hall gerilimi, benzer şekilde diğerleride V_{42P} , V_{13P} , V_{31P} şeklindedir.

Bezer tartışmalar tersine çevrilmiş manyetik alanın varlığında yapılırsa V_{24N} , V_{42N} , V_{13N} , V_{31N} gerilimleri ölçülür (Erdoğan, 2010).

3.7.4.12. Hall Etki Ölçüm Sistemi ve Ölçme Tekniği

Hall Etkisi ölçümünü yapmak için Şekil 3.40' da gösterilen bilgisayar kontrollü HMS3000 sistemi kullanılmıştır.



Şekil 3.40. Hall ölçüm sistemi

Hall ölçümleri için işlemler aşağıdaki gibi olacaktır.

- Pozitif bir B uygulanır
- 1 ve 3 tellerine bir I_{13} akımı uygulanır ve V_{24P} Hall gerilimi ölçülür.
- 3 ve 1 tellerine bir I_{31} akımı uygulanır ve V_{42P} ölçülür.
- Manyetik alan tersine çevrilir (negatif B)
- Sırasıyla I_{13} , I_{31} , I_{42} ve I_{24} ile birlikte V_{24N} , V_{42N} , V_{13N} ve V_{31N} ölçümleri yapılır.

Yukarıdaki sekiz Hall gerilim ölçümleri “ V_{24P} V_{42P} , V_{13P} , V_{31P} , V_{24N} , V_{42N} , V_{13N} ve V_{31N} ” örneğin tipini (n veya p) ve tabaka taşıyıcı yoğunluğu n_s ’ yi belirlemeye yarar. Hall mobilitesi, tabaka yoğunluğu n_s ve direnç ölçümünden sağlanan R_s belirlenerek bulunur (Erdoğan, 2010).

3.7.4.13. Hall Hesaplamaları

Taşıyıcı yoğunluğu ve Hall mobilitesinin hesaplanması için izlenecek adımlar aşağıda sıralanmaktadır.

· Aşağıdakilerin hesaplanması (ölçülmüş gerilim işaretlerinin doğruluğunun sürdürülmesi için dikkatli olunmalıdır).

$$\begin{aligned} V_C &= V_{24P} - V_{24N} & V_D &= V_{42P} - V_{42N} \\ V_E &= V_{13P} - V_{13N} & V_F &= V_{31P} - V_{31N} \end{aligned} \quad (3.93.)$$

- Örnek tipi, $V_C + V_D + V_E + V_F$ gerilim toplamının kutuplanmasından belirlenir. Eğer toplam pozitif (negatif) ise örnek p tipi (n tipi) dir.
- Tabaka taşıyıcı yoğunluğu (cm^{-2} de) aşağıdaki gibi hesaplanır Eğer gerilim toplamı pozitif ise

$$p_s = 8 \times 10^{-8} IB / [q(V_C + V_D + V_E + V_F)] \quad (3.94.)$$

olur. Eğer toplam negatif ise

$$n_s = |8 \times 10^{-8} IB / [q(V_C + V_D + V_E + V_F)]| \quad (3.95.)$$

şeklindedir. B (Gauss), dc akımı I (A) olarak seçilebilir.

Eğer örneğin iletken tabaka yoğunluğu d biliniyorsa hacimsel taşıyıcı yoğunluğu (cm^{-3}) olarak belirlenebilir

$$n = n_s / d, \quad (3.96.)$$

ve

$$p = p_s / d, \quad (3.97.)$$

Hall mobilitesi, tabaka taşıyıcı yoğunluğu n_s (veya p_s) ve tabaka direnci R_s ’ den $\mu = 1/qn_s R_s (cm^2 V^{-1} s^{-1})$ eşitliği kullanılarak hesaplanabilir.

Bu durumda işlemler tamamlanmıştır. Sonuçta buradan çıkaracaklarımız şunları içermelidir.

Örnek tanımlanması, örnek geometrisi, örnek sıcaklığı, kalınlık, veri, operatör.

Örnek akımı I' ’ nın değeri ve manyetik alan B değeri

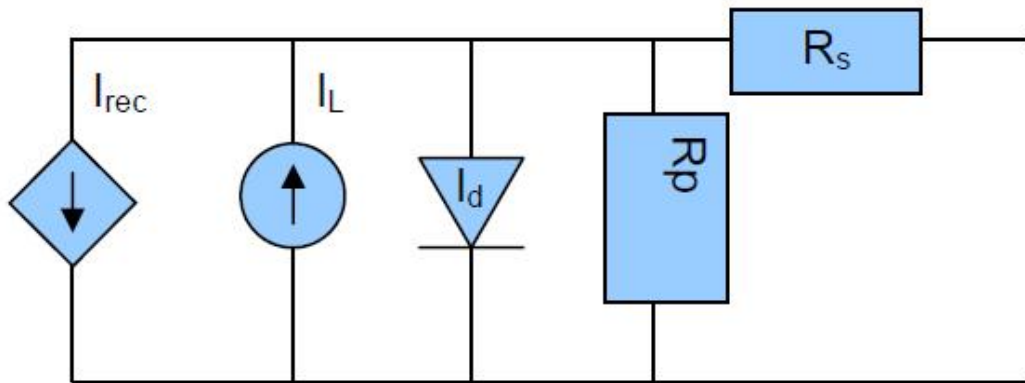
Eğer kalınlık d biliniyor ise tabaka direnci R_s değerinin hesaplanması

Eğer kalınlık d biliniyor ise tabaka taşıyıcı yoğunluğu n_s veya p_s ve hacimsel taşıyıcı yoğunluğu n veya p değerlerinin hesaplanması

Hall mobilitesi μ' ’ nün hesaplanması (Erdoğan, 2010).

3.7.5. Güneş Pili Karakterizasyonu

Güneş pili, doğrultucu bir diyota paralel bağlanmış bir akım kaynağı olarak aşağıdaki şekilde eşdeğer devresi verilmiştir. Burada R_s ve R_p değerleri ile seri ve paralel dirençleri gösterilmektedir. Paralel direnç (R_p) etkisini kristal kusurlar yaratırken, seri direnç (R_s) etkisini yarıiletken tabakaların iç dirençleri, ön ve arka metal kontaklar oluşturmaktadır. R_p , açık devre gerilimini ve dolum oranını azaltan bir etkendir. R_s etkisi, güneş pilinin kısa devre akımını ve dolum oranını azaltan bir etkendir.

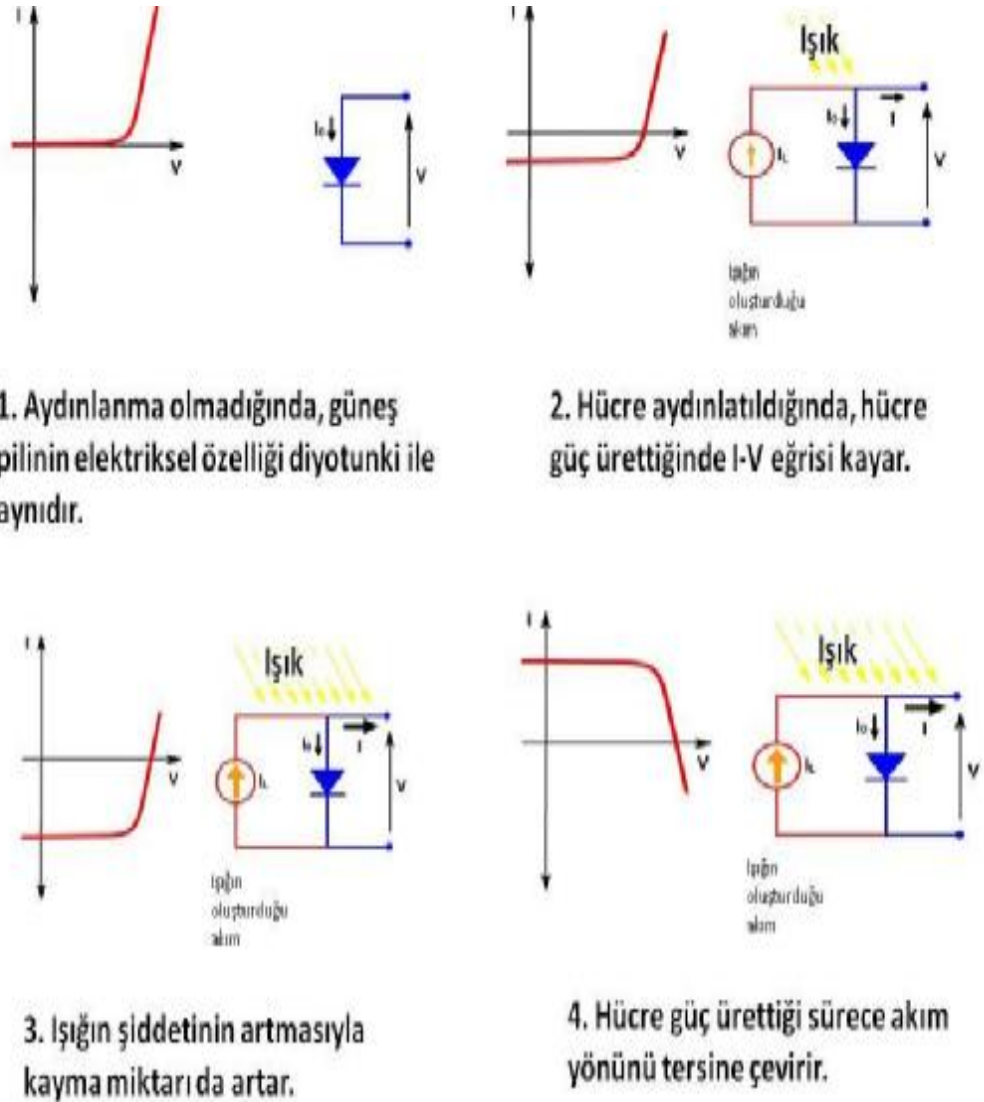


Şekil 3.41. Güneş pilinin elektriksel eşdeğer devresi (Liu, 2010; Başer, 2011)

Güneş pillerinin en temel karakterizasyon yöntemlerinden birisi akım yoğunluğu- gerilim (J - V) ölçümleridir (Başer, 2011).

3.7.5.1 Aydınlatık ve Karanlık koşul altında (I-V) akım-gerilim ölçümleri

Güneş pillerinin I- V eğrisi, karanlık koşuldaki diyot güneş pillerinin ışık kaynaklı akımla I- V eğrilerinin üst üste gelmesidir. Işığın diyot üzerine düşürülmesiyle I- V eğrisi kaydırılır. Işıkla aydınlatılmış hücre, diyotun karanlık koşuldaki akımına eklenir (M.Ali, 2013; Takeuchi, 2003; Honsberg, 2014).



Şekil 3.42. Işığın, diyotun I- V karakteristiği üzerine etkisi (M.Ali, 2013).

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi güneş pili hücresi aydınlanmadığında normal diyot gibi I- V eğrisine sahip olmaktadır. Ancak aydınlatılma başladığında I- V eğrisinde kayma oluşur ve bu kaymalar akım miktarı ile doğru orantılıdır (Pankove, 1971). Belirli bir değerden sonra hücre güç ürettiğinde I- V eğrisindeki akım ters çevrilir.

Güneş pillerinin I- V karakteristiğinden belirlenen diğer parametreler ise;

- § Kısa devre akımı I_{SC} ,
- § Açık devre gerilimi V_{OC} ,
- § Doluluk faktörü FF'tir.

3.7.5.2. Kısa Devre Akımı

Kısa devre akımı, güneş pilinden geçen gerilimin sıfır olduğu akım değeri yani güneş pilinin kısa devre yapıldığı durumudur ve I_{SC} ile gösterilmektedir.



Şekil 3.43. Güneş pilinin kısa devre akımı.

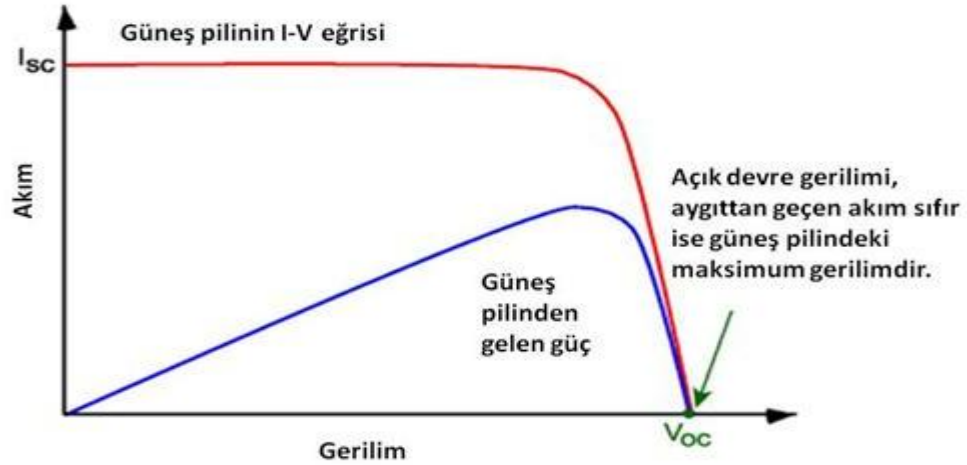
Kısa devre akımı, ışık kaynaklı yük taşıyıcılarının oluşturulması ve toplanmasıyla elde edilir. İdeal bir güneş pilinde kısa devre akımı, ışık kaynaklı akımlar ile aynıdır. Dolayısıyla kısa devre akımı güneş pilinden geçen en yüksek akımdır (M.Ali, 2013).

Kısa devre akımı şu faktörlere bağlıdır:

- § Güneş pilinin alanı (Güneş pilinin alandan bağımsız yapmak için kısa devre akım yoğunluğu kullanılır).
- § Fotonların sayısı (Gelen ışığın güç kaynağı).
- § Gelen ışığın spektrumu (Birçok güneş ışığının spektrumu standart olarak AM 1.5 kabul edilir).
- § Optik özellikler (Yansıma ve Geçirme).
- § Güneş pilinin toplama olasılığı.

3.7.5.3. Açık Devre Gerilimi

Açık devre gerilimi güneş pilindeki maksimum gerilimdir ve akımın sıfır olduğu durumda gerçekleşir. Açık devre gerilimi güneş pilindeki ileri besleme durumuna bağlıdır.

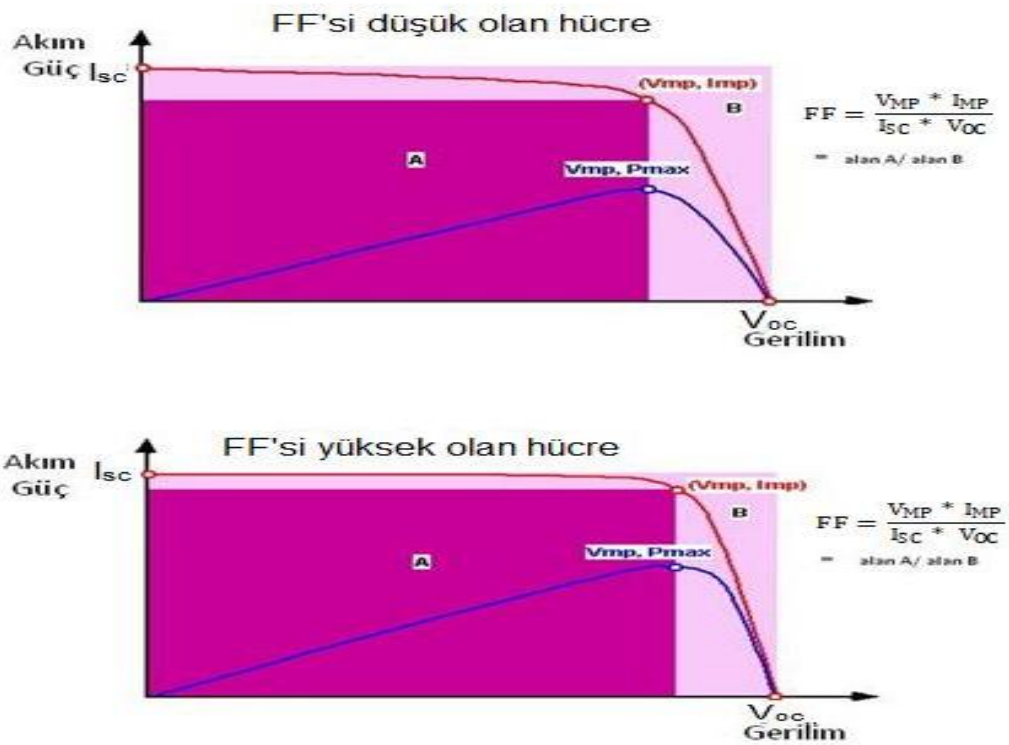


Şekil 3.44. Güneş pilinin I- V eğrisindeki açık devre gerilimi.

Açık devre geriliminin yasak enerji aralığına bağımlılığı Kısa devre akımının azalmasıyla yasak enerji aralığı artar, açık devre gerilimi ise yasak enerji aralığının artmasıyla birlikte artar. İdeal koşullarda açık devre gerilimi, ışımalı geri birleşmeler tarafından sınırlıdır (M.Ali, 2013).

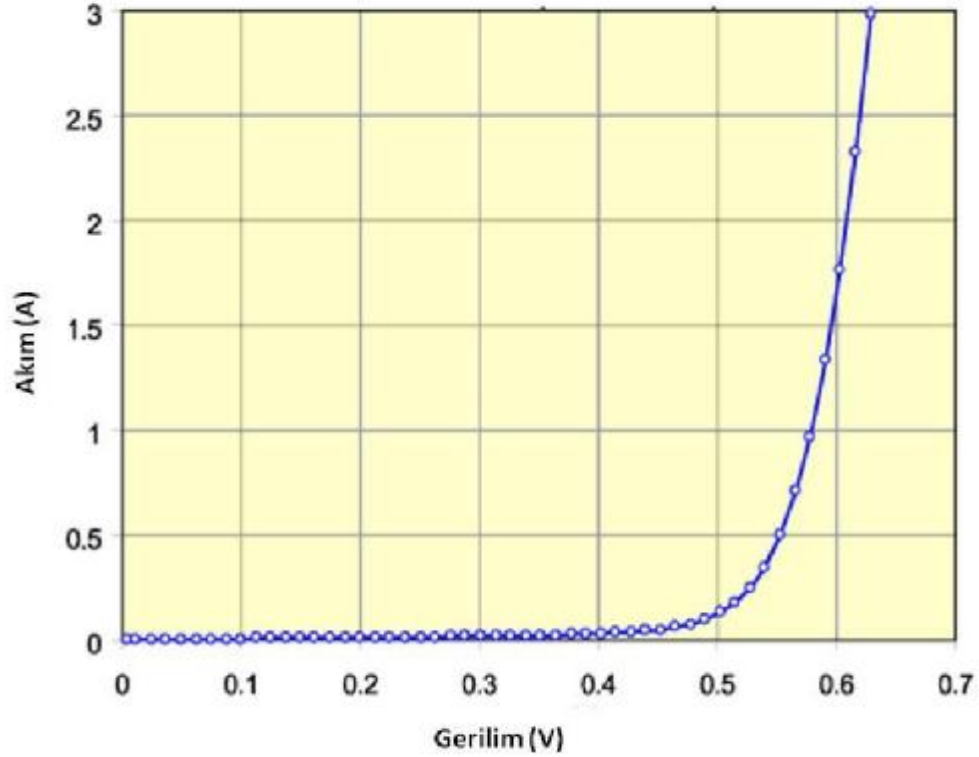
3.7.5.4. Doluluk Faktörü

Doluluk faktörü FF ile tanımlanır, güneş pilindeki maksimum gücü tanımlar ve kısa devre akımı ile açık devre gerilimi ile bağlantılıdır. FF, güneş pilindeki maksimum güç üretiminin kısa devre akımı ile açık devre gerilimine olan oranı verir. Grafikselsel olarak FF güneş pilinin karelilik özelliğinin bir ölçüsü olarak kullanılır. Ayrıca en geniş kare alanını dolduran I- V eğrisini de göstermektedir.



Şekil 3.45. Kırmızı çizgi çıkış akımını, mavi çizgi gücü temsil etmektedir. V_{mp} ve I_{mp} değerleri gerilimin ve akımın maksimum olduğu değerleri gösterir.

Diyotların özelliğın anlamak için karanlık I- V ölçümlerinden yararlanılır. Karanlık I- V ölçümleri elektriksel olarak devreye taşıyıcıların eklenmesi için kullanılır bu da ışık kaynaklı taşıyıcılardan daha fazladır. Karanlıktaki güneş pili geniş bir diyot gibi davranır. Karanlık I-V ölçümü diyotun eksponansiyel davranışı gibi gözükmeğektir. Aşağıdaki şekil karanlık koşuldaki I- V eğrisinin doğrusal ölçekteki eğrisini göstermeğektir.



Şekil 3.46. Doğrusal ölçekte karanlık koşuldaki I- V eğrisi.

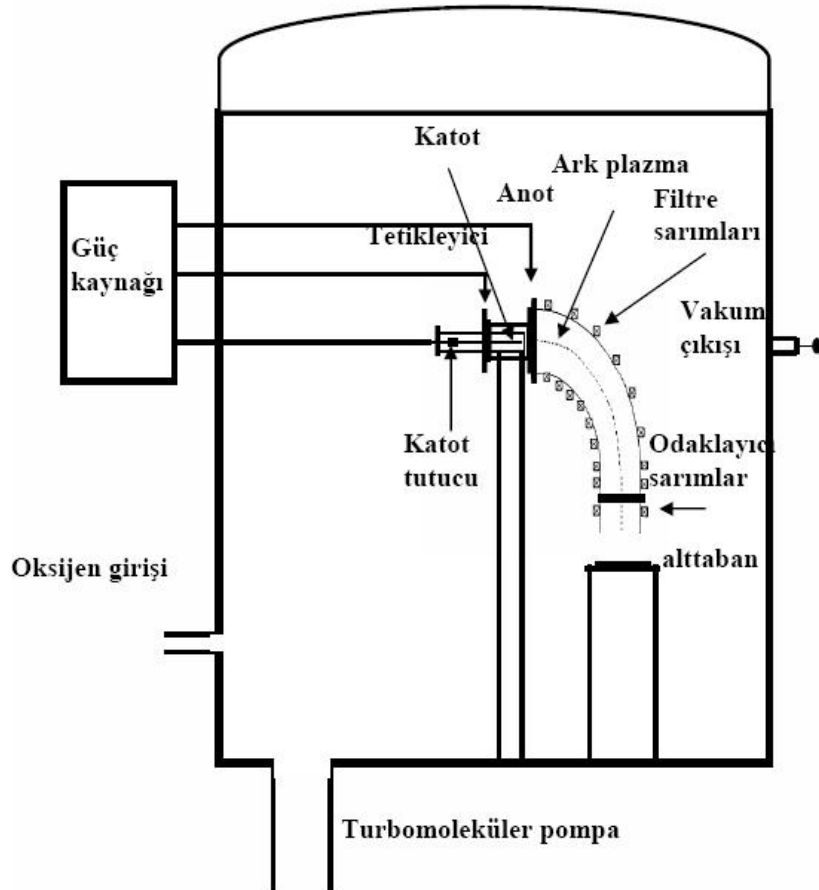
3.8. Deneysel Düzenek ve Süreçler

3.8.1. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Sistemi

Atmalı filtreli katodik vakum ark depolama sistemi (Pulsed Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition-PFCVAD) Plazma Destekli Üretim Labaratuarında dizayn ve inşa edilmiştir. Daha önce katkısız ZnO ne ZnN üretiminde kullanılmış olup şimdiki araştırmada ZnO:Al çalışmak için kullanılmıştır. Bu depolama yöntemi ince film depolama yöntemleri içinde, plazma yardımcı işlemlerden oluşan, eşsiz bir fiziksel buhar depolama (PVD) tekniğidir. PFCVAD yöntemiyle katot materyali 100 % iyonize edilebilir ve onların enerji jeti daha fazla arkaplan gazın iyonize olmasını sağlar (Erdoğan, 2010).

3.8.2. PFCVAD Sisteminin Yapısı

Şekil 3.47' de PFCVAD sisteminin temel bileşenleri şematik olarak gösterilmektedir. Bu bileşenler; Vakum odası, atmalı plazma ark kaynağı, turbo moleküler pompa, birincil pompa, makro parçacık kontrolü için filtre, katot, anot, tetikleyici ve alt tabandan oluşmaktadır. Ayrıca, azot jeneratörü ve oksijen tüpü çıkışı da gaz akış-basınç kontrol sistemi denetiminde vakum odasına bağlanmıştır. Sistemimizde depolamadan önceki taban basınçları genellikle $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ Torr civarındadır. Sistemdeki bazı elemanların özellikleri aşağıda verilmektedir:



Şekil 3.47. PFCVAD sisteminin şematik gösterimi (Şenadım, 2007)

3.8.2.1. Reaksiyon Odası

Bölümümüzde mevcut olan PFCVAD sisteminin Şekil 3.48’ de gösterilen reaksiyon odası manyetik alan girişine izin veren 304 paslanmaz çelikten yapılmıştır. Reaksiyon odasının çapı 486 mm ve yüksekliği 385 mm dir ve 2 ion gauge, 1 gözlem penceresi, gaz akış kontrol sistemi bulunmaktadır.



Şekil 3.48. Reaksiyon odasının dıştan görünüşü

3.8.2.2. Birincil ve Turbomoleküler Pompa Sistemi

Birincil ve turbomoleküler pompa sayesinde taban basıncı $\sim 10^{-7}$ Torr’ a kadar düşürülebilmektedir. Turbo moleküler pompanın özellikleri aşağıda verilmiştir.

Dönme hızı: dakikada 42.000 devir

Taban basıncı: $<1 \times 10^{-10}$ Torr

Pompalama Hızı: $N_2=550$ L/s, $He=600$ L/s, $H_2 = 510$ L/s

Sıkıştırma Oranı: $N_2 : >1 \times 10^9$, $He: 1 \times 10^7$, $H_2: 1 \times 10^6$



Şekil 3.49. Birincil ve turbomoleküler pompa görüntüsü

3.8.2.3. Atmalı Plazma Ark Kaynağı

Atmalı plazma ark kaynağı katot, anot ve odaklama bobininden oluşan vakum mini tabancaya bağlıdır (RHK Arc-20). Yalıtkan bir seramik ark kaynağının pozitif kutbunun filtre bobini yoluyla bağlandığı katot ve anodu birbirinden ayırır. Bu mini plazma tabancasında 90 derece eğimli selenoid bir filtre kullanılmaktadır. ZnO ince film depolamada kullanılan Şekil 3.50' de görüntüsü verilen ark kaynağı ve Şekil 3.51' de şematik olarak ve Şekil 3.52' de de görüntüsü gösterilen mini tabancanın özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

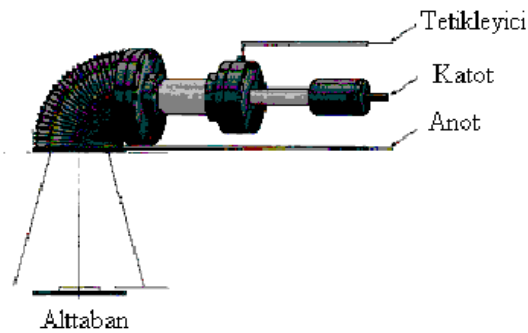
1) Katot çıkışı: Çıkış gerilimi plazma tabancasının katoduyla bağlantılıdır. Çıkış kablosu 15 kV' ta sınırlıdır. Kaynak materyalde atma deşarjı 750 volt, 650 A ve 600 ms'dir.

2) Tetikleyici çıkışı: Plazma tabancasının tetikleyicisiyle bağlantılıdır. Çıkış kablosu 25 kV' ta sınırlıdır. Tetikleyici devrede atma deşarjı 24 kV, 150 mA ve 70 ms'dir.

3) Anot çıkışı: Çıkış gerilimi plazma tabancasının anoduyla bağlantılıdır.



Şekil 3.50. Plazma ark kaynağı



Şekil 3.51. Mini tabanca şematik gösterimi



Şekil 3.52. Mini tabanca görüntüsü

3.8.2.4. Gaz Akış-Basınç Kontrol Sistemi

Şekil 3.53' de görüntüsü verilen gaz akış-basınç kontrol sistemi bize, Şekil 3.54' de gösterilen oksijen tübünden ve azot jenaratöründen üretilip vakum odasına giden gaz akışını bizim istediğimiz sccm cinsinden hassas bir şekilde ayarlayabilme imkanı tanımaktadır. Sistemde 4 akış ve 1 basınç kanalı bulunmaktadır.



Şekil 3.53. Gaz akış basınç kontrol sisteminin görüntüsü



Şekil 3.54. Azot jeneratörü ve oksijen tüpünün görüntüsü

3.8.3. Katot

Sistemimizde katot olarak çapı metalik %10luk alüminyum-çinko ((Zn/Al 90/10) (1 mm çaplı ve saflığı 99.99%) ve oksijen (saflığı 99.999%)) tel kullanılmıştır.

3.8.4. Alt Tabanlar

ZnO:Al filmleri p tipi Silisyum (Si(100)) alttabanlar üzerine depolanmışlardır. Bu çalışmada alt tabanlar oda sıcaklığında tutulmuşlardır.

3.8.5. PFCVAD Sistemi İle Plazma Üretimi ve Taşınması

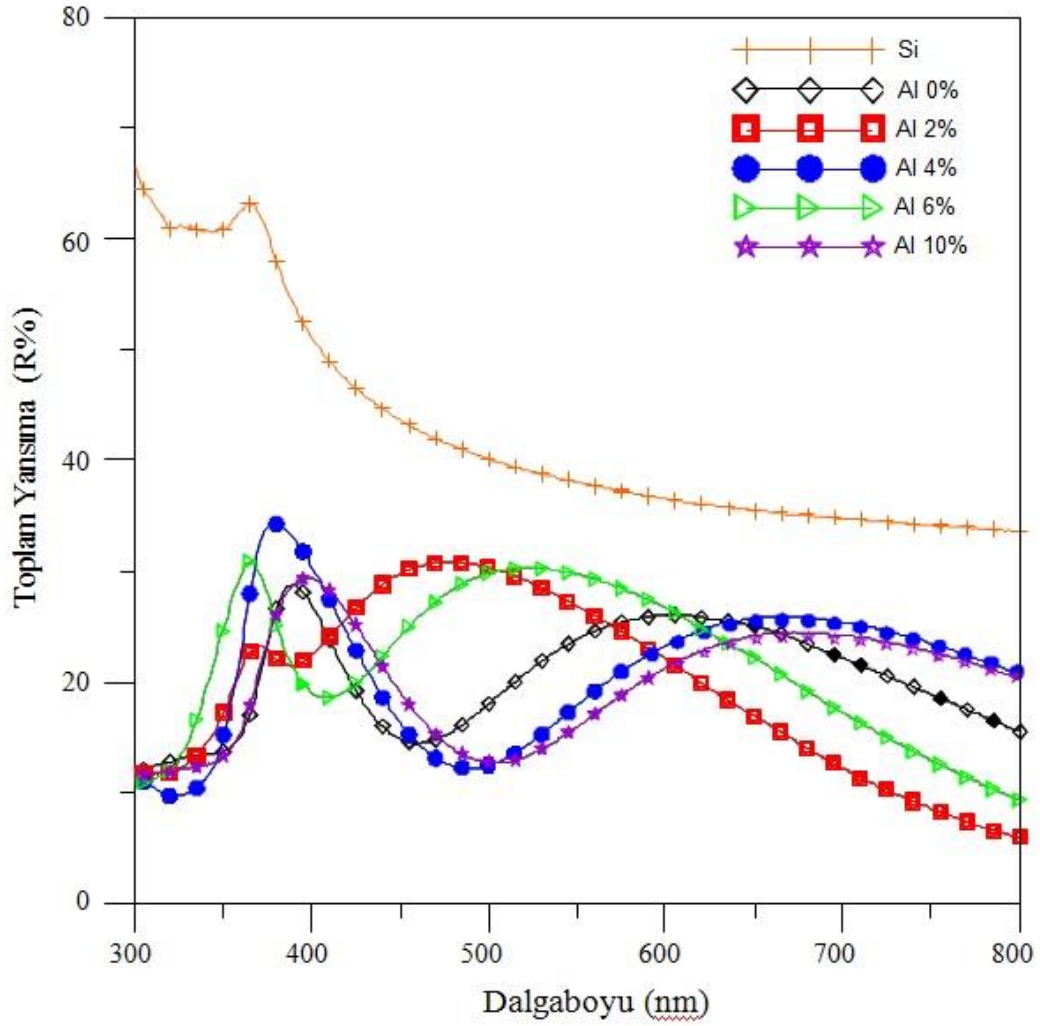
Katodik ark işlemi sırasında, ark spot oluşturulur, katot aşındırılır ve yüksek iyonizasyona sahip plazma üretilir. Bu işlem sırasında, iç içe koaksiyel olarak yapılan ve bir yalıtkan ile ayrılan tetikleyici elektrot ve katot olarak kullanılan 1 mm ve saflığı % 99.99 olan Zn/Al tel arasında mikro saniye için 24 kilovolt civarında bir gerilim uygulanmıştır. Bu düzenek ark deşarjın tetiklenmesi ve istenen başlangıç plazmasını oluşturmak için ayarlanmıştır. Ayrıca, daha düşük tetikleme voltajlarında da ark deşarjı tetiklenebilmektedir. Ark, katot ve anot arasında elektron akışı ile sürdürüldüğü için anodun elektron toplayıcı yeteneği ark tasarımı için önemli bir unsurdur. Literatürde pek çok anot türleri vardır. Bizim sistemde anot katot yarıçapından daha büyüktür ve katodun çevresine koaksiyel olarak yerleştirilmiştir. Ayrıca makro parçacık eliminasyonu için 90° derece eğimli selenoid bir filtre kullanılmaktadır. Anot tarafından toplanan akım sayesinde selenoidden akım geçirilerek selenoidin ekseni boyunca bir manyetik alan üretilmekte ve plazma bu manyetik alan yönünde hareket ederek alt tabana yönelmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

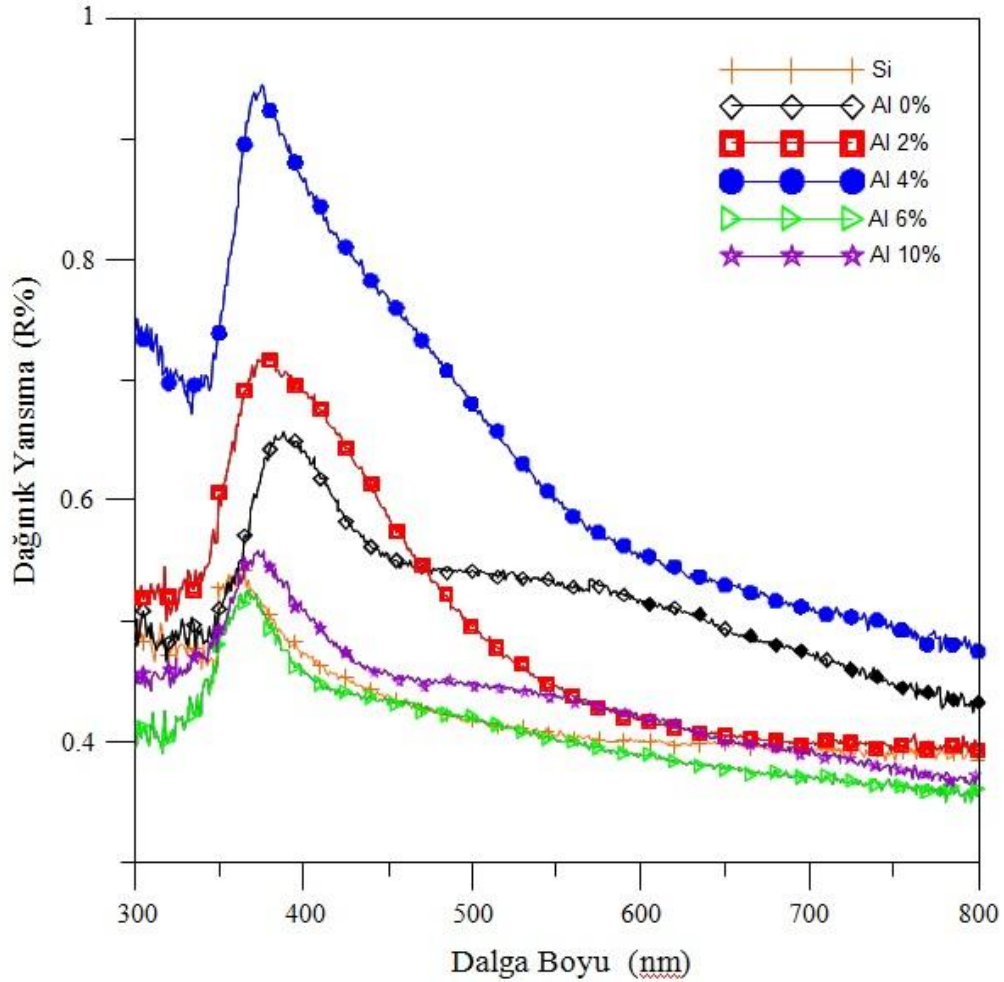
4.1. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnO:Al İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

Optik özellikleri bulmak için kullanılan Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR Spektrofotometre sisteminin dalgaboyu aralığı 175 nm- 3300 nm arasında ultraviyole – görünür bölge ve yakın kızılötesi arasındadır. Bu cihaz düşük ultraviyolede yakın kızıl ötesine kadar doğru ölçümlere imkan verir. ZnO:Al' nin toplam (düzgün ve dağınık) ve dağınık yansıması 110 mm çaplı entegre küreden oluşan dağınık yansıma aksesuarı (İç DRA 900) ile 300-800 nm dalgaboyu aralığında ölçüldü. Veriler UV-VIS''de 600 nm/min tarama oranında, 1 nm''lik bir veri aralığında, 2 nm'lik bir sinyal bant genişliğinde ve 0.1 s'lik sinyal ortalama zamanda toplanmıştır.

Sırasıyla, 20 kV ve 600 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 1×10^{-5} Torr taban basıncı ve 7.0×10^{-2} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında p tipi silisyum (Si(100)) alttaban üzerine depolanan ZnO:Al filmlerinin oda sıcaklığında ölçülen toplam ve dağınık yansıma eğrileri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2. de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin toplam yansımaya (düzgün ve dağınık) eğrileri.



Şekil 4.2. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin dağılık yansımaya eğrileri.

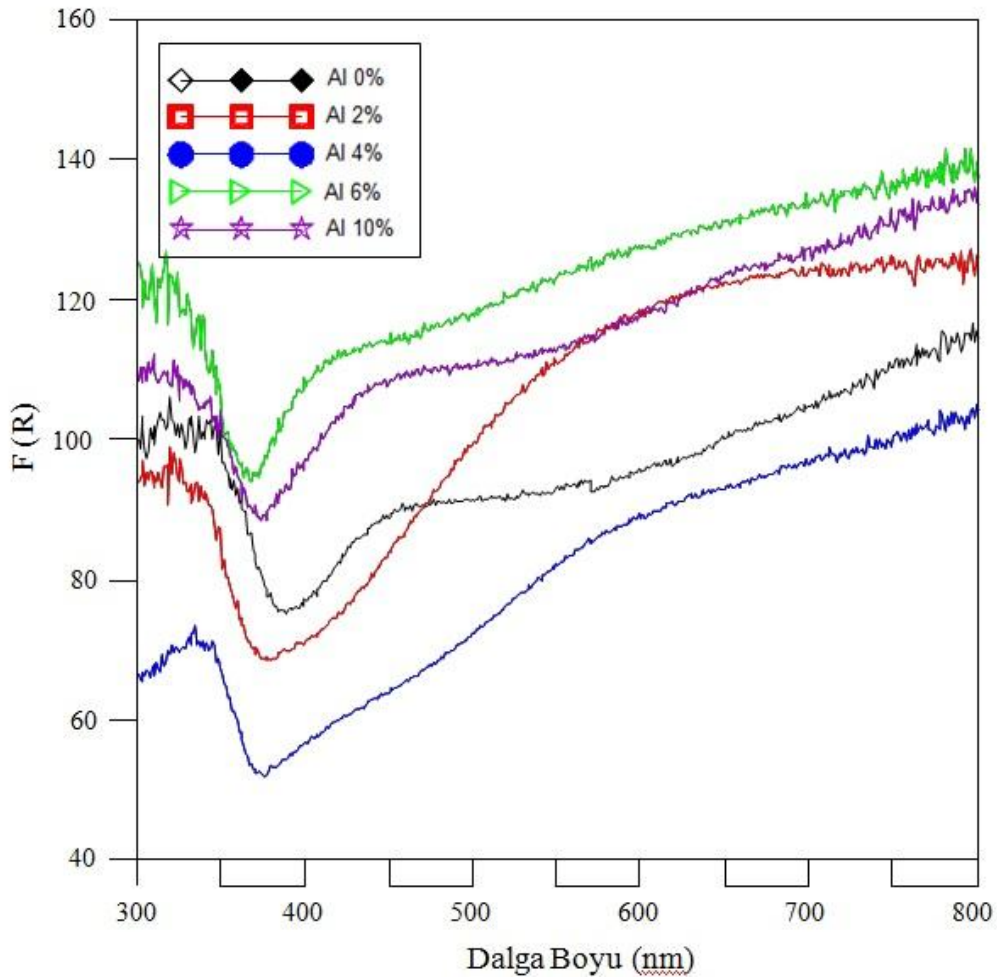
Burada E_g ' den daha uzun dalga boyundaki çukur ve tepe görünüşleri girişimden kaynaklanmaktadır. Her iki grafikte de görüldüğü gibi ZnO:Al (AZO) ince filmi keskin bant kenarı soğurması göstermektedir.

Dağılık yansımaya spektrumunda, bir numuneden ve ideal bir soğurucu olmayan referans numuneden saçılan ışığın oranı dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülür. Numunenin dağılık yansımaya R_∞ , soğurma K ve saçılma S arasındaki ilişki Schuster-Kubelka-Munk fonksiyonu ile ilişkilidir (Şahin, 2013; Yakuphanoglu, 2010). Kubelka-Munk teorisi geçirgen olmayan alttabanların yasak enerji bant aralığını (E_g) hesaplamamıza izin verir (Deniz ve ark, 2014)

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{K}{S}$$

Kubelka-Munk fonksiyonu direkt olarak soğurma katsayısı α ile bağlantılıdır;

$\alpha = \frac{F(R)}{t}$ t burada kalınlığı ifade etmektedir. $F(R)$ ' nin dalga boyuna karşı grafiği aşağıdaki şekilde göstermiştir.

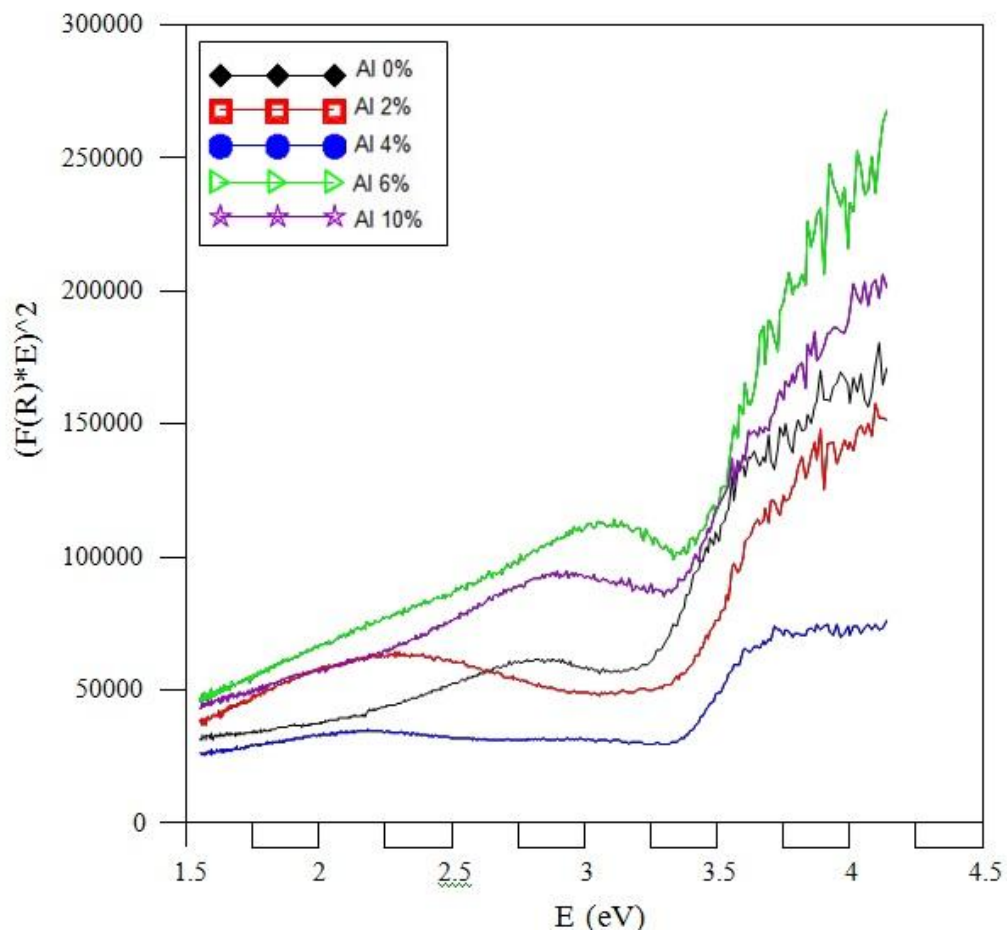


Şekil 4.3. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin $F(R)$ grafiği.

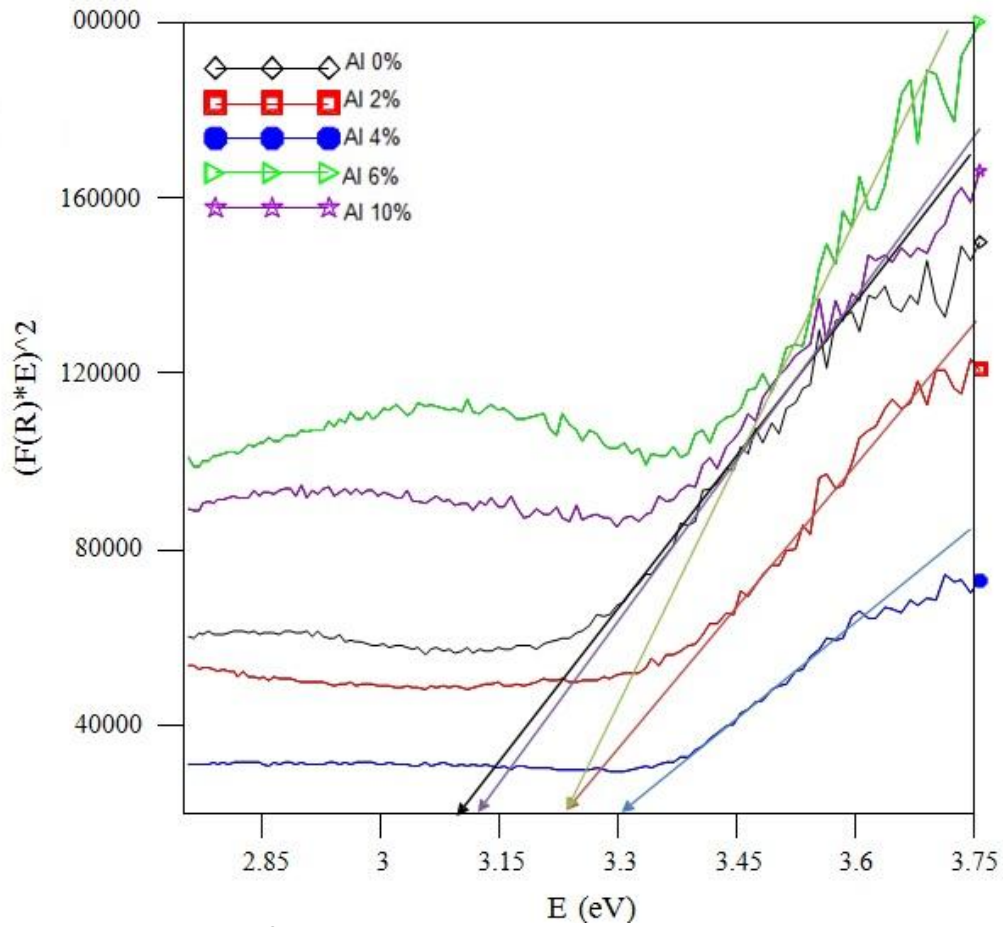
$F(R)$ grafiğine göre katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO nun UV soğurma kenarının 380-420 nm civarında olduğu görülür. UV soğurma kenarının, Al konsantrasyonu 0' dan 4 %' e artarken mavi ışığa kaydığı görülür yani dalga boyu

azalır. Al konsantrasyonu 6' dan 10 % 'a arttıkça soğurma kenarı yüksek dalga boyu bölgesine kayar.

Optik bant aralığı (E_g), Kubelka-Munk fonksiyonunun karesinin enerjiye karşı grafiği çizilerek hesaplanabilir. Bu hesaplamalara göre hazırladığımız tüm örneklerin direkt bant aralığına sahip olduğu bulundu. Eğrinin lineer kısmının x eksenini kestiği değer bize filmlerin optik bant aralığını verir.



Şekil 4.4. $7.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin $F(R)*E^2$ nin E ye karşı grafiği (1.5 ve 4.5 eV arası).



Şekil 4.5. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanmış ZnO:Al filmlerinin $F(R)*E)^2$ nin E'ye karşı grafiği (2.85 ve 3.75 eV arası).

Şekil 4.5 den görüldüğü gibi AZO ve ZnO ince filmlerin optik bant aralıkları sırasıyla 3.090, 3.225, 3.30, 3.225 ve 3.112 eV bulunmuştur.

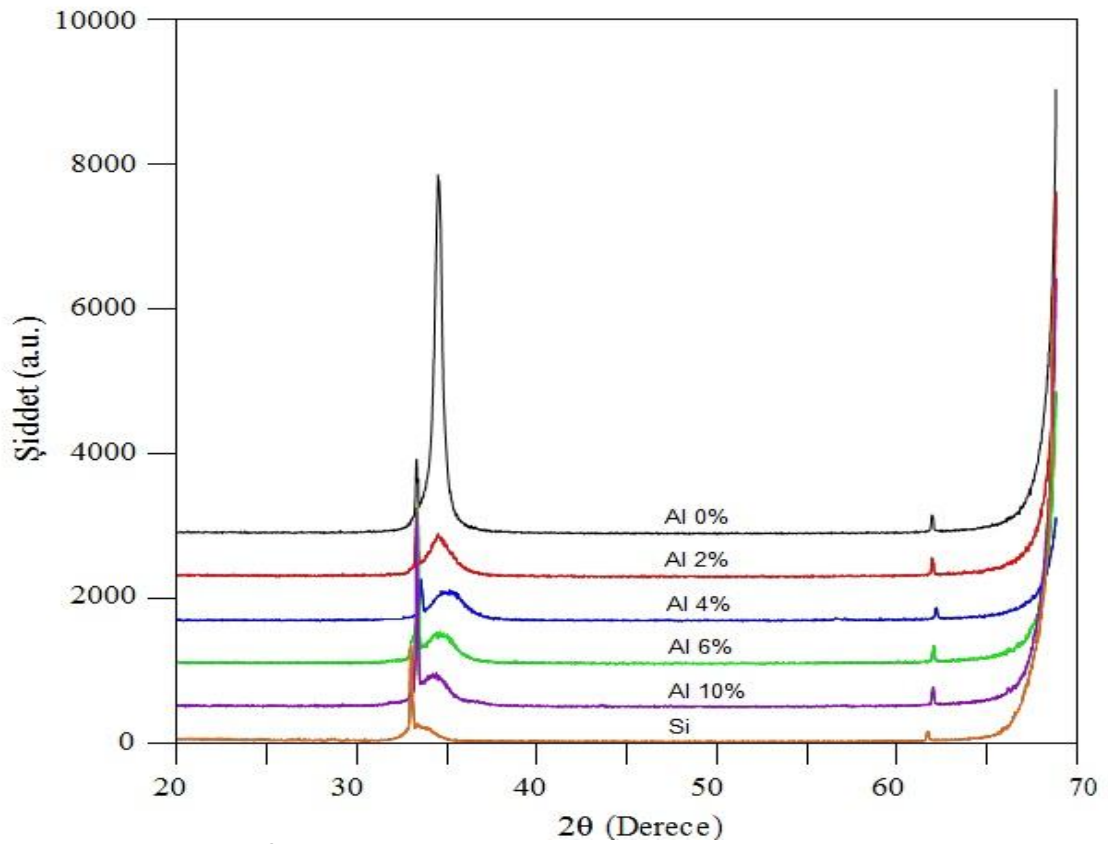
Al konsantrasyonu ZnO ince filmlerin optik özelliklerini etkiler. Enerji bant aralığının depolamaya bağlılığını bir kaç faktör etkileyebilir. Bu faktörlerden biride strestir (Vinodkumar ve ark, 2010). Al konsantrasyonu 0' dan 4 %' e arttıkça enerji bant aralığıda artıyor. Taşıyıcı yoğunluğu arttıkça E_g değerinde arttığı görüldü bu olay Burstein Moss etkisi olarak bilinir (Tomakin, 2012). Bant aralığı, Al konsantrasyonu 6'dan 10%' a arttıkça azalıyor. Fazlalık Al atomları tanecik sınırında birikir. Bu biriken Al atomları katkı olarak davranmazlar (Venkatachalm ve ark, 2008). Ayrıca taşıyıcı konsantrasyonunun artmasından dolayı, bant daralması etkisine de bağlı olabilir (Caglar ve ark, 2008). Bant aralığı, katkılı ZnO' nun

katkısız ZnO' ya göre daha geniştir. Bu durum Burstein Moss teorisine uygun olarak açıklanabilir (Wang ve ark, 2007).

4.2. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnO:Al İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

Sırasıyla, 20 kV ve 600 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 1×10^{-5} Torr taban basıncı ve 7.0×10^{-2} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında tutulan silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda Al ile depolanan ZnO:Al filmlerinin XRD desenleri Şekil 4.6 da gösterilmektedir.

Ölçümler için Cu K α ($\lambda = 1.54059$ Å) radyasyonlu Rigaku Miniflex XRD ölçüm sistemi kullanıldı.



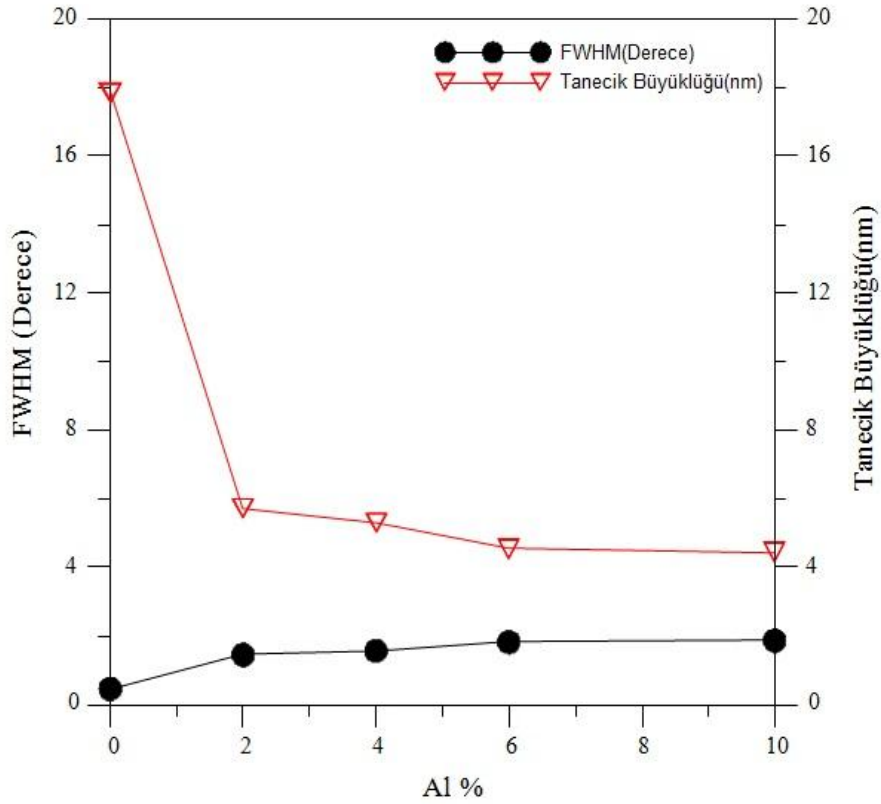
Şekil 4.6. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin XRD grafiği.

Tüm filmler (002) düzleminde c- eksenine yönelimine sahiptir, bu da filmlerin hekzagonal vürtzit kristal yapıda olduğunu gösterir. (002) pikinin şiddeti Al konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır. Depolama oranı arttıkça filmin kristalliliği bozulur. Kırınım pikinin pozisyonu, depolama oranı 0' dan 4% ' e arttıkça yavaşça yüksek açılara doğru kayar. Filmlerin kristal kalitesinde bu oranda azalır. Çizelge 4.1 de verildiği gibi piklerin FWHM (Yarı Maksimum Yükseklik Genişliği) değeri depolama konsantrasyonu arttıkça arttığı gözlemlendi. Elde edilen n tipi ZnO:Al ince filmlerin XRD kırınım desenlerinden, büyütme yönelimleri, tanecik büyüklükleri, düzlemler arası uzaklıkları hesaplanmıştır. Tanecik büyüklükleri Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Zhang ve ark, 2006).

Çizelge 4.1. Katkısız ve Al katkılı ZnO ince filmlerin yapısal karakteristiklerinin karşılaştırılması.

	$2\theta (^{\circ})$	$d \text{ (nm)}$	$c \text{ (nm)}$	FWHM ($^{\circ}$)	$D \text{ (nm)}$
ZnO 0 at. %	34.44	0.2601	0.5202	0.466	17.85
Al 2 at. %	34.53	0.2595	0.5190	1.452	5.732
Al 4 at. %	35.00	0.2561	0.5122	1.571	5.304
Al 6 at. %	34.55	0.2593	0.5186	1.830	4.546
Al 10 at. %	34.22	0.2617	0.5234	1.868	4.451

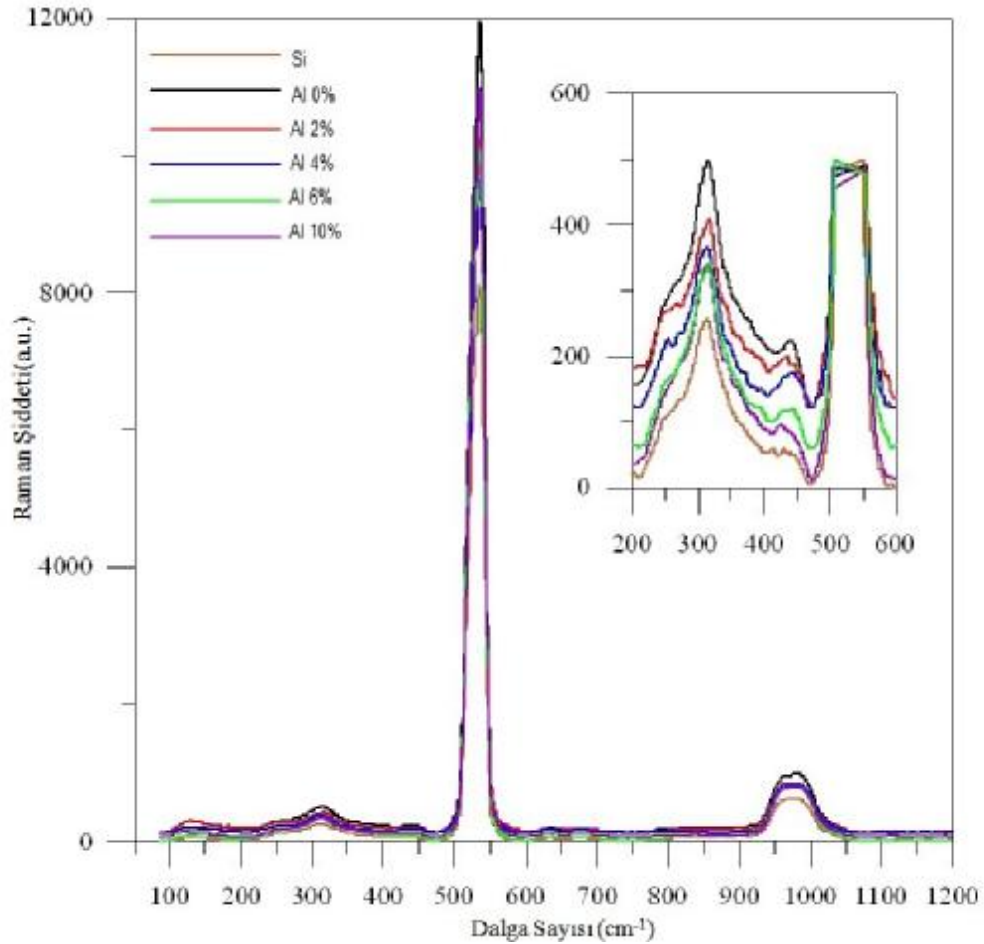
Alüminyum konsantrasyonunun artması kristal boyutunun azalmasına ve filmlerin kristalliliğinin bozulmasına neden olur. Tanecik büyüklüğü depolama miktarı arttıkça azalır bu da örgü stresinin arttığını gösterir (Sarkar ve ark, 2012). Bu durum aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.7. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin FWHM ve tanecik büyüklüğü (D) değişimi grafiği.

4.2.1. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnO:Al İnce Filmlerin Raman Özelliklerinin Belirlenmesi

Sırasıyla, 20 kV ve 600 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 1×10^{-5} Torr taban basıncı ve 7.0×10^{-2} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında tutulan silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda Al ile depolanan ZnO:Al filmlerinin ve Raman spektrumları Şekil 4.8 de gösterilmektedir. Bu spektrumlar Bruker Senterra marka 5mW gücünde ve 532nm dalga boylu lazer kullanılarak elde edildi.



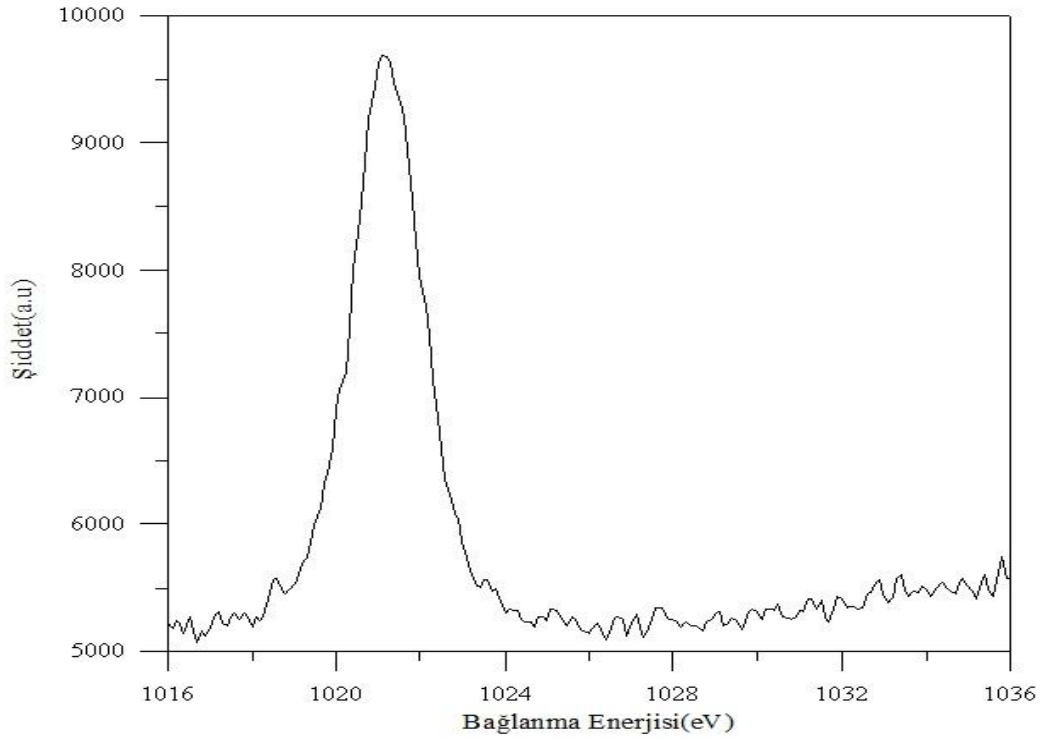
Şekil 4.8. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin Raman grafiği.

Tüm örnekler için 439cm^{-1} civarında tek mod gözlemlendi. Bu mod hekzagonal vürtzit yapıda olan ZnO' nun E2(high) moduna uyar (Zhang ve ark, 2004; Chen ve ark, 2008). Depolama konsantrasyonunun artması E2(high) pikinin FWHM' sinin genişlemesine neden olur ve bu genişlemede pikin şiddetinde azalmaya yol açar. Bunun nedeni Al iyonlarının ZnO örgüsüne katılması ile Zn'nin pozisyonunda Al ile yer değiştirmesiyle açıklanabilir.

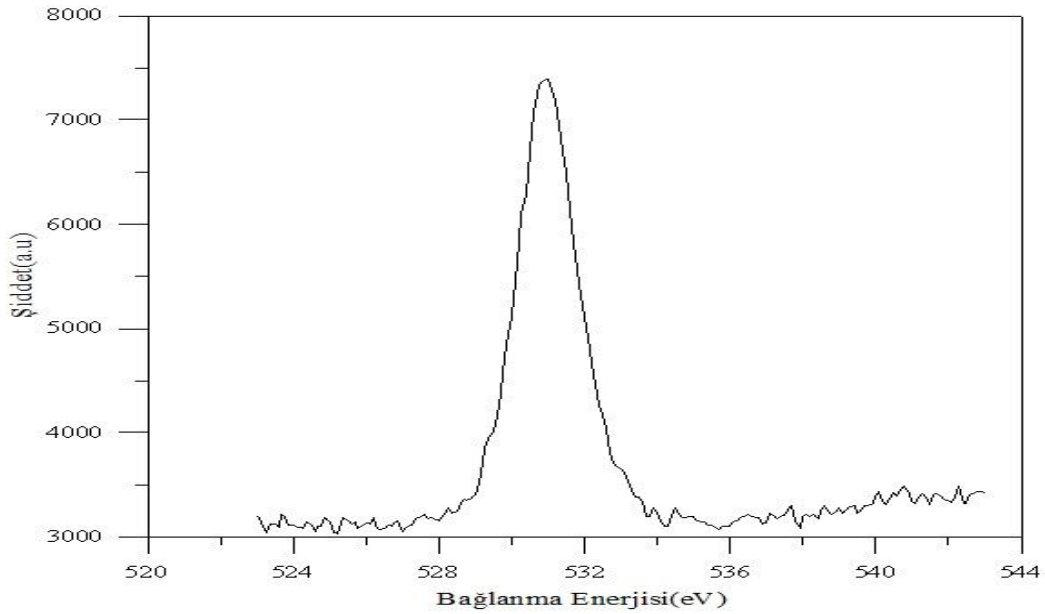
4.2.2. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnO:Al İnce Filmlerin XPS Özelliklerinin Belirlenmesi

Sırasıyla, 20 kV ve 600 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 1×10^{-5} Torr taban basıncı ve 7.0×10^{-2} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında tutulan silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda Al ile depolanan ZnO:Al filmlerinin XPS ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merlab' da PHI 5000 VersaProbe marka X-ışın foto yayılım spektrometresi ile Al K_{α} radyasyon kaynağı ile ($h\nu=1486.6$ eV) yarı dairesel bir analizör ile detekte edildi. Sonuçlar XPSPEAK41 programı kullanılarak lineer düzeltme ve Gaussian fitleri kullanılarak analiz edildi.

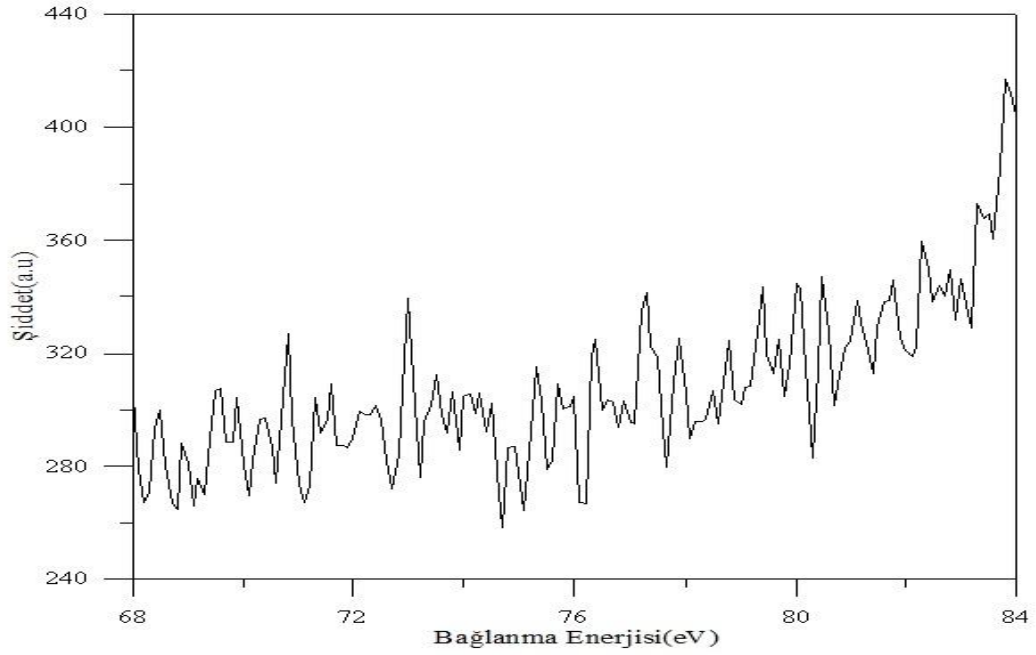
XPS analizi ile elde edilen ince filmlerin kimyasal bileşenleri hakkında bilgi elde edilmiştir. Filmlerdeki Al varlığı XPS analizi ile doğrulanmıştır. XPS analizi ile Zn2p, O1s ve Al2p kor (çekirdek) seviye spektrumları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Kalibrasyon işlemi, karbon C1s pikinin bağlanma enerjisi baz alınarak yapılmaktadır.



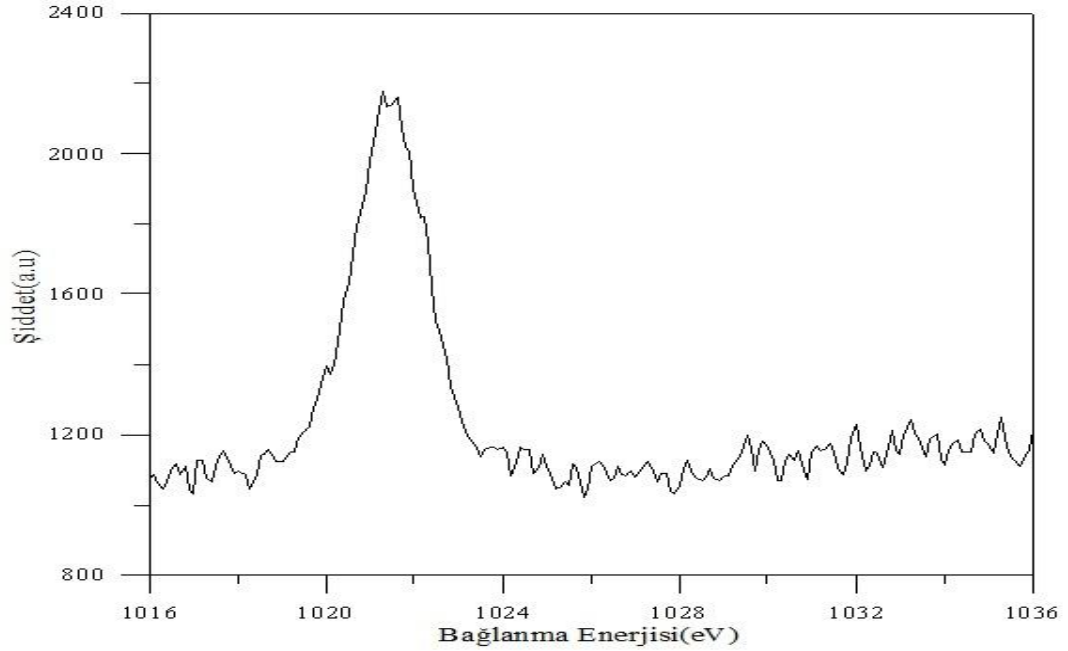
Şekil 4.9. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan katkısız ZnO:Al' nin Zn2p bölgesi.



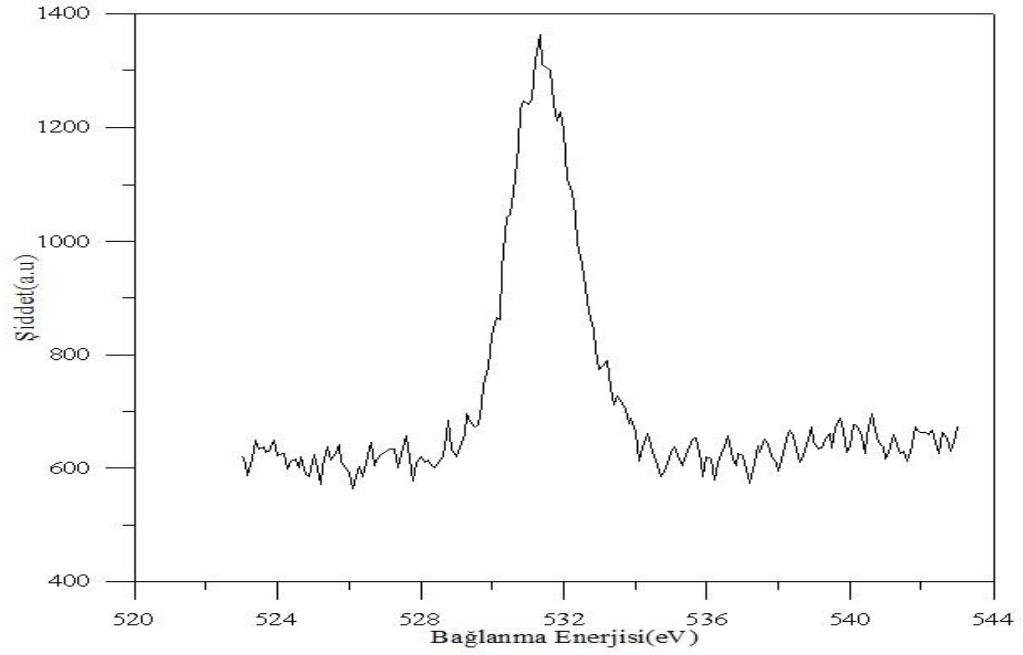
Şekil 4.10. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan katkısız ZnO:Al' nin O1s bölgesi.



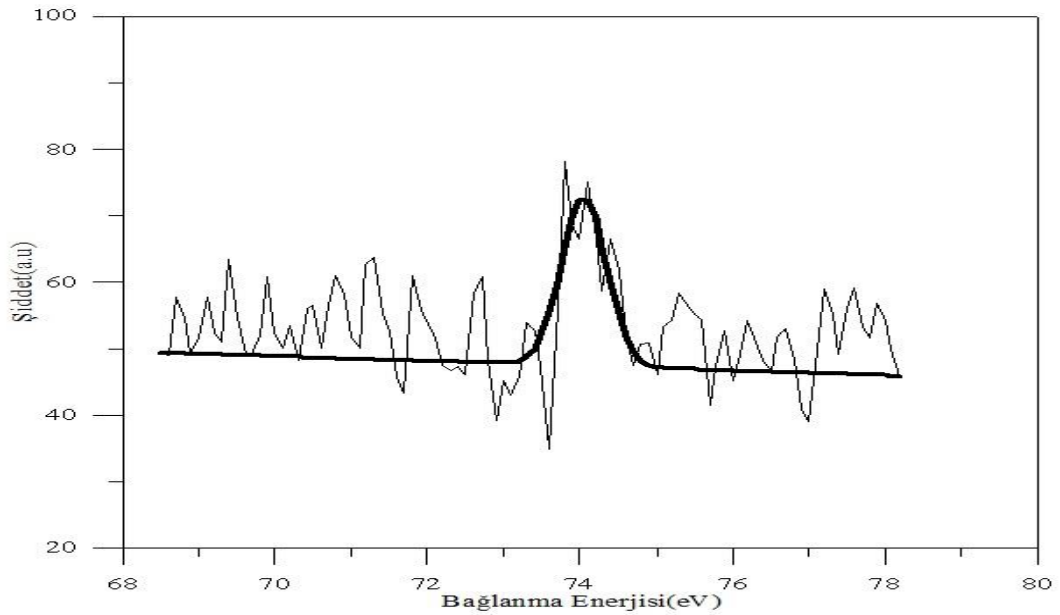
Şekil 4.11. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan katkısız ZnO:Al' nin Al2p bölgesi.



Şekil 4.12. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan 10% katkılı ZnO:Al' nin Zn2p bölgesi.



Şekil 4.13. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan 10% katkılı ZnO:Al' nin O1s bölgesi.



Şekil 4.14. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan 10% katkılı ZnO:Al' nin Al2p bölgesi.

Çizelge 4.2. Katkısız ve 10% Al katkılı ZnO ince filmlerin bağlanma enerjisi

Filmin Özelliği	Bağlanma enerjisi pik pozisyonları (eV)		
	Zn2p(2p _{3/2})	O1s	Al2p
0 % Al	1021.8	531.8	-----
10 % Al	1021.6	531.3	74.1

Katkısız ZnO:Al bileşiği için, Zn 2p (Zn 2p_{1/2}, Zn 2p_{3/2}) ve O 1s bölgeleri için farklı çalışmaların sonuçları yer almaktadır. ZnO bileşiği için, Zn 2p (Zn 2p_{1/2}, Zn 2p_{3/2}) ve O 1s bölgeleri tarandığında doğal formundaki bağlanma enerjilerinin değerleri sırasıyla 1044.9, 1021.8 ve 543.1 eV olarak bilinmektedir (Thompson ve ark, 2001; Kara, 2013).

Çizelge 4.2 de Zn2p, O1s ve Al2p pik pozisyonları görülmektedir. Her bir pik pozisyonunu yapılan ZnO için önceki XPS çalışmalarıyla kıyaslanabilir.

Metalik olmayan Zn için bağlanma enerjisinin 1021.5 eV olduğunu rapor etmişlerdir. Yüksek alt taban sıcaklıklarında depolanan ZnO ince filmlerin oksitlenme düzeylerinde bile metalik çinkonun varlığını göstermişlerdir (Mass ve ark, 2003).

Bu çalışmada, Zn 2p_{3/2} bölgesi için bağlanma enerjileri 1021.8-1021.6 eV pik pozisyonunda bulunmuştur. Zn 2p_{3/2} pik pozisyonu 1021.8±0.2 eV değerinde belirlendi. Bu da balk yapıdaki ZnO'nun değerinden daha büyüktür. Bu kayma ise Zn-O bağındaki çinkonun pozitif yüklenmesinden Zn²⁺ formundan kaynaklanmaktadır.

O1s bölgesi için birçok araştırmacının bağlanma enerjilerine ait pik pozisyonları ile ilgili çalışmaları bulunmaktadır. O1s bölgesinde 530.8 eV bağlanma

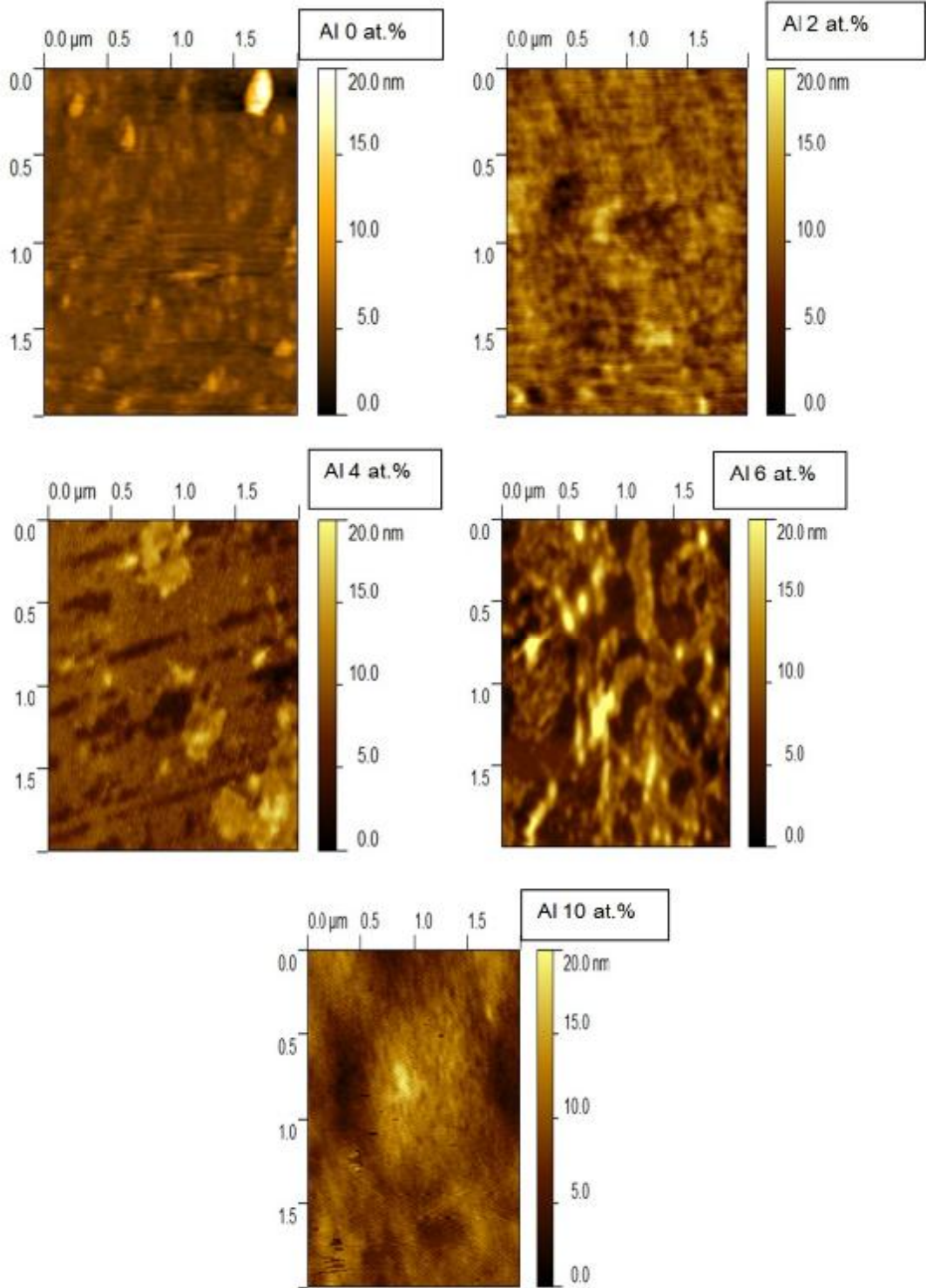
enerjisine ait pik normal hekzagonal vürtzit ZnO yapısındaki oksijen iyonlarının varlığından ve 533 eV'deki pik ise ZnO matrisindeki oksijen kusur bölgelerindeki O^{2-} den kaynaklanmaktadır (Wei ve ark, 2006; Kara, 2013) . Diğer bir grup ise 530 eV'lik bağlanma enerjisine ait pikin O-Zn bağına ait olduğunu söylemektedir. Daha yüksek enerjide bulunan piklerin (531.5, 532 ve 533 eV) ise OH ve/veya H_2O türleri gibi hidro oksitlerin varlığına işaret olduğu belirtilmiştir (Meng ve ark, 1993).

Bu çalışmada, iki örnek içinde O1s bölgesinde sırasıyla 531.8 ve 531.3 eV bağlanma enerjisine sahip pik pozisyonları gözlenmiştir. Bu pikler ZnO:Al yapısındaki O-H bandına ve/veya H_2O türleri gibi hidro oksitlerin varlığına işaret eder.

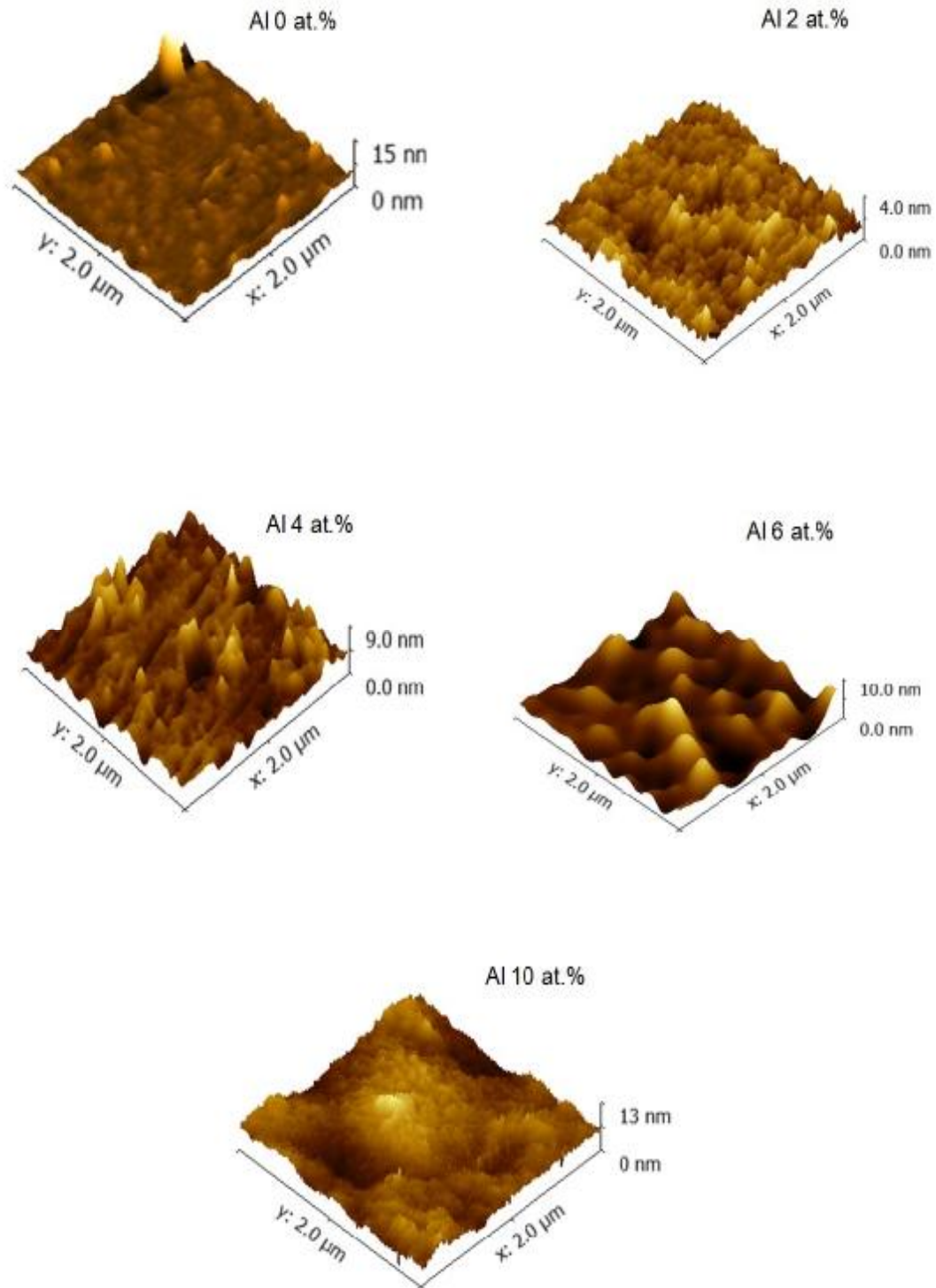
Al2p kor seviyesinin XPS spektrumu 74.1 eV da merkezlenmiştir. Bu pik pozisyonu karakteristik Al_2O_3 sitokiyometrisine bağlanabilir (Tüzemen ve ark, 2013). Al metaline ait olan 72.7 ± 0.06 pik değeri gözlenmemiştir (Li ve ark, 2009).

4.3. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnO:Al İnce Filmlerin Yüzey Görüntülerinin İncelenmesi

Sırasıyla, 20 kV ve 600 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 1×10^{-5} Torr taban basıncı ve 7.0×10^{-2} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında tutulan silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda Al ile depolanan ZnO:Al filmlerinin AFM ölçümleri yapılmıştır. Yüzey morfolojilerindeki değişimi belirlemek için, aşağıdaki şekiller incelendiğinde yüzey görüntüleri ve pürüzlülük parametreleri tartışılmıştır. Şekiller sırasıyla 2D (2 boyut) ve 3D (3 boyut) olarak verildi.



Şekil 4.15. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin AFM (2D) grafiği.



Şekil 4.16. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin AFM (3D) grafiği.

Katkısız ve katkılı filmlerin yüzey özellikleri, onların optiksel ve elektriksel özellikleri üzerinde önemli rol oynar. Aşağıdaki çizelgede görüldüğü gibi Al konsantrasyonunun artmasıyla birlikte RMS pürüzlülük değerinde arttığı bulunmuştur.

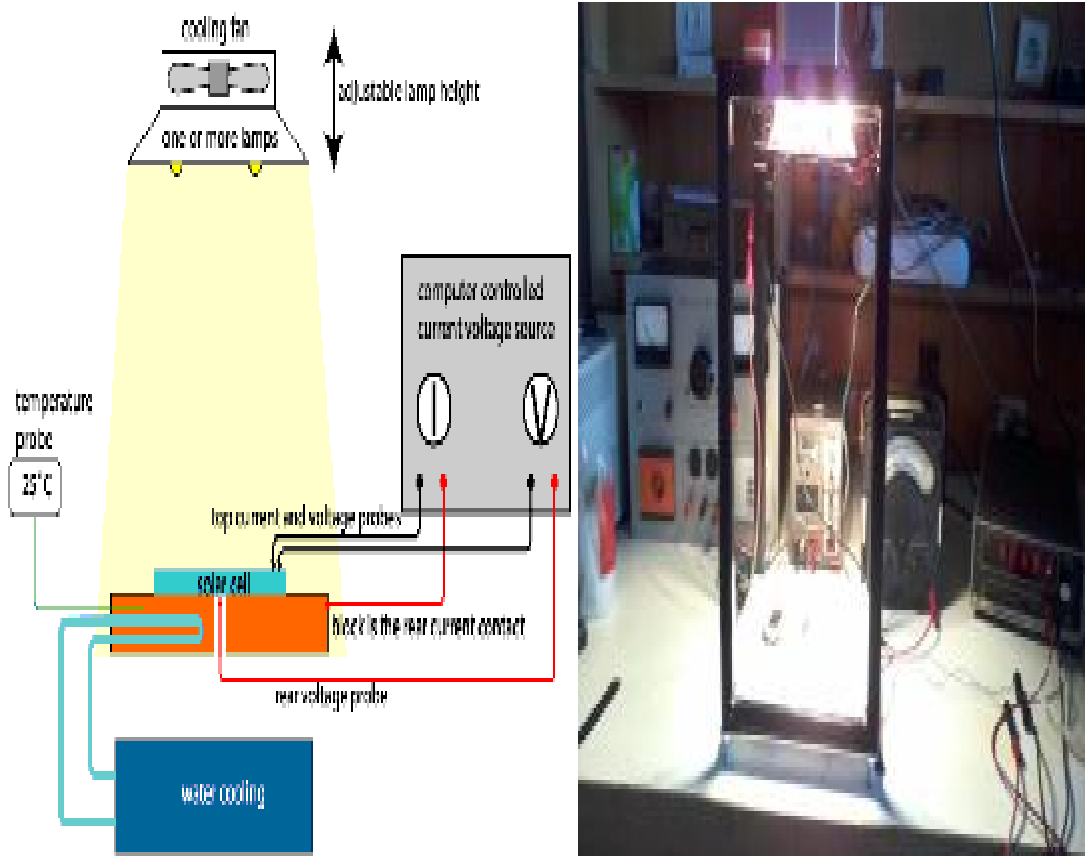
Çizelge 4.3. Katkısız ve Al katlı ZnO filmlerin RMS değerleri

	R_q (nm)	R_a (nm)
Al 0 at. %	0.77	0.53
Al 2 at. %	0.86	0.62
Al 4 at. %	0.91	0.70
Al 6 at. %	1.68	1.29
Al 10 at. %	2.06	1.72

Bunun sonucunda büyüme yüzeyinin pürüzsüzlüğü Al katkılama miktarının artmasıyla azalır. Katkılanmamış ZnO ince filmler Al katkılanmış filmlerden daha pürüzsüzdür. Bu durum tanecik büyüklükleri ile de ilgilidir. Tanecik büyüklüğü azalırken, tanecikler arası sınırlarının artmasına neden olur bu da yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olur.

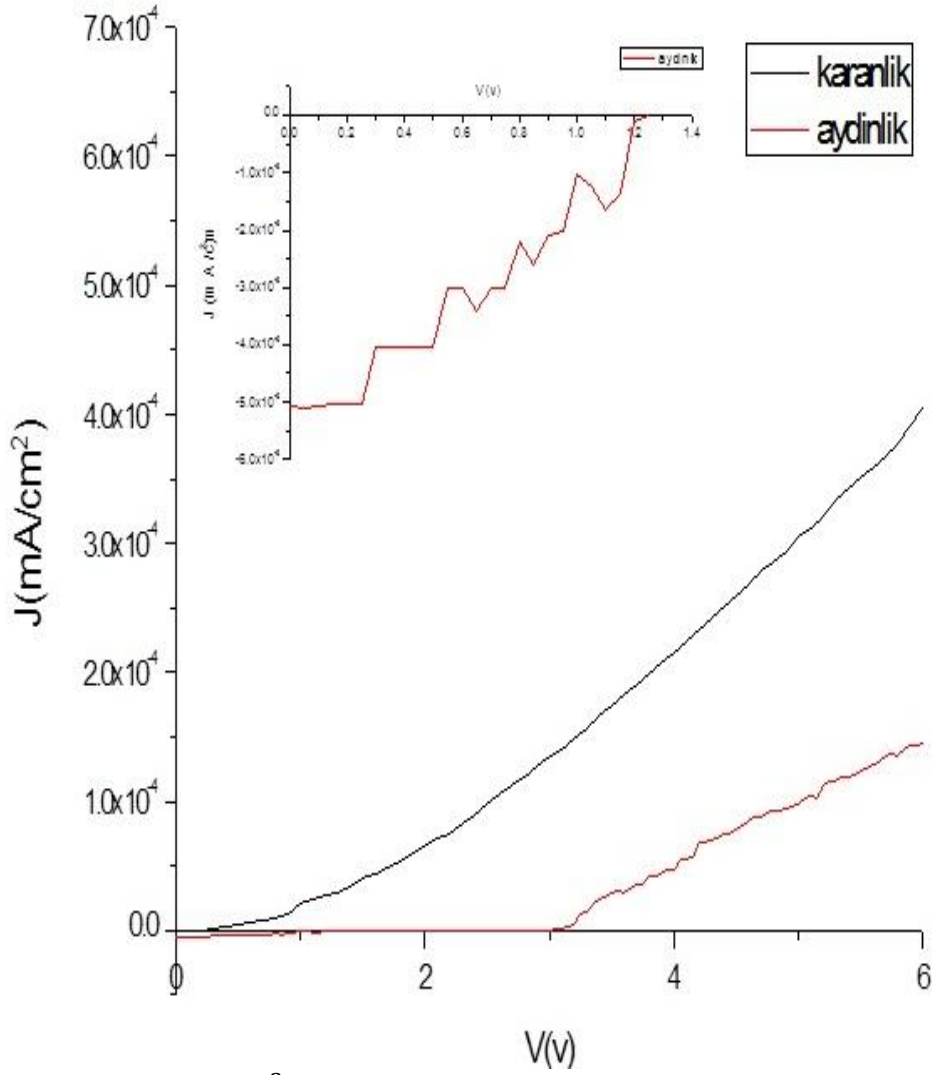
4.4. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnO:Al İnce Filmlerin Fotovoltaik Özelliklerinin Belirlenmesi

Sırasıyla, 20 kV ve 600 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 1×10^{-5} Torr taban basıncı ve 7.0×10^{-2} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında tutulan silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda Al ile depolanan ZnO:Al filmlerinin fotovoltaik ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği bölümünde aşağıdaki şekilde verilen düzenek kurularak gerçekleştirilmiştir.

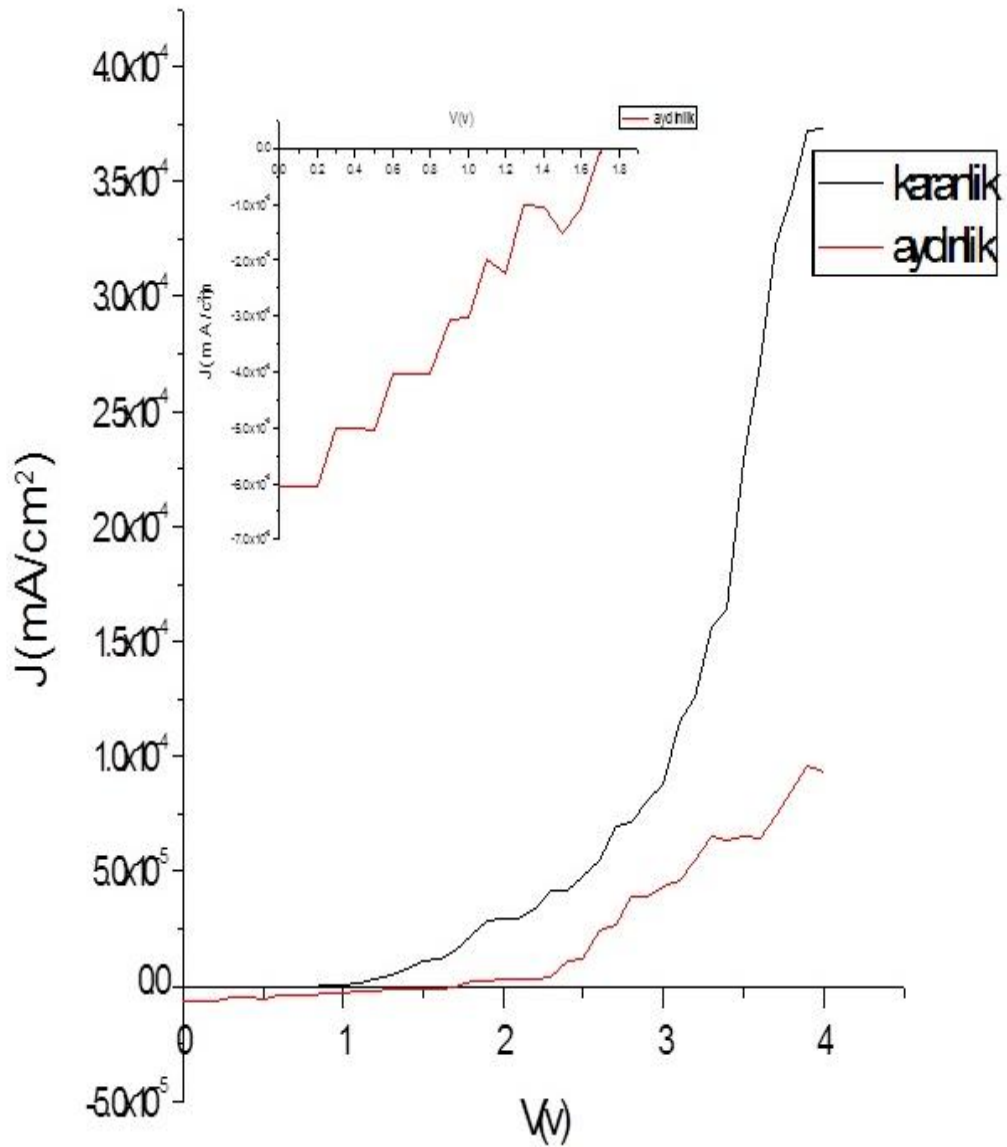


Şekil 4.17. Fotovoltaik ölçümünde kullanılan devre şeması ve düzeneği.

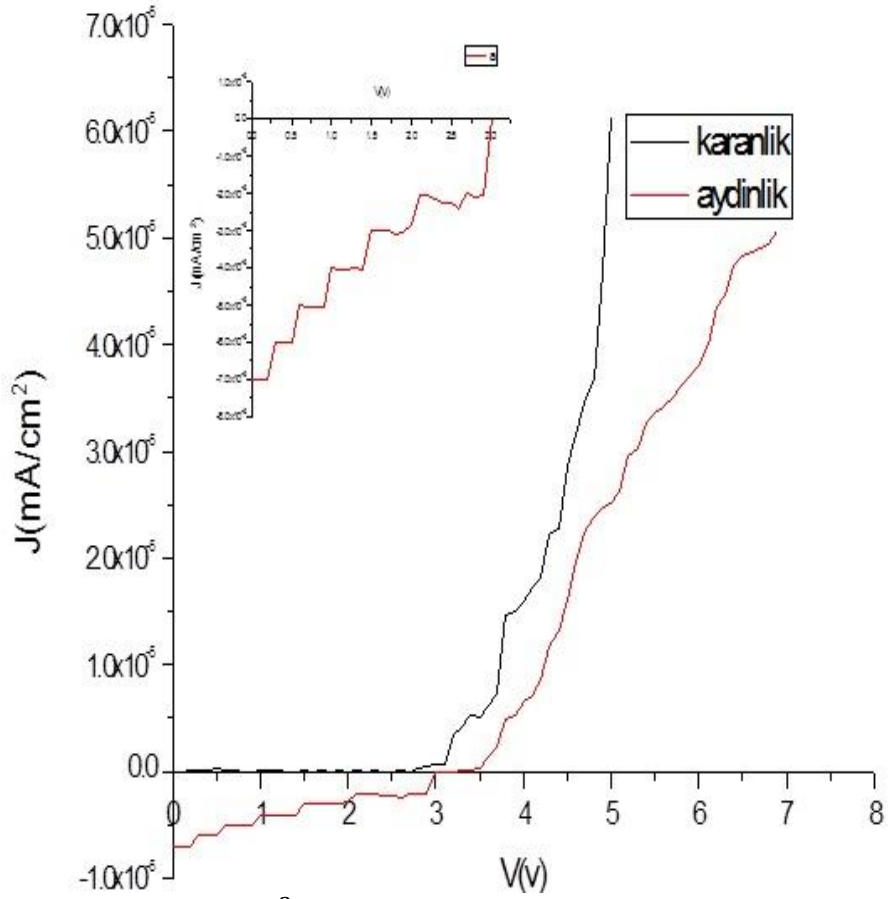
Pillerdeki I-V grafikleri hem karanlıkta hem de 350 W Halojen lamba kullanarak güneş simülatöründe aydınlık ortamda ölçülmüştür. Aşağıdaki şekillerden görüldüğü gibi karanlık ortamda elde edilen filmlerin I-V grafikleri ZnO'nun karakteristik diyot eğrilerini göstermektedir. Filmlerin Halojen lamba altındaki I-V grafikleri ise I_{SC} ve V_{OC} değerlerine sahip karakteristik güneş pili eğrilerini göstermektedir.



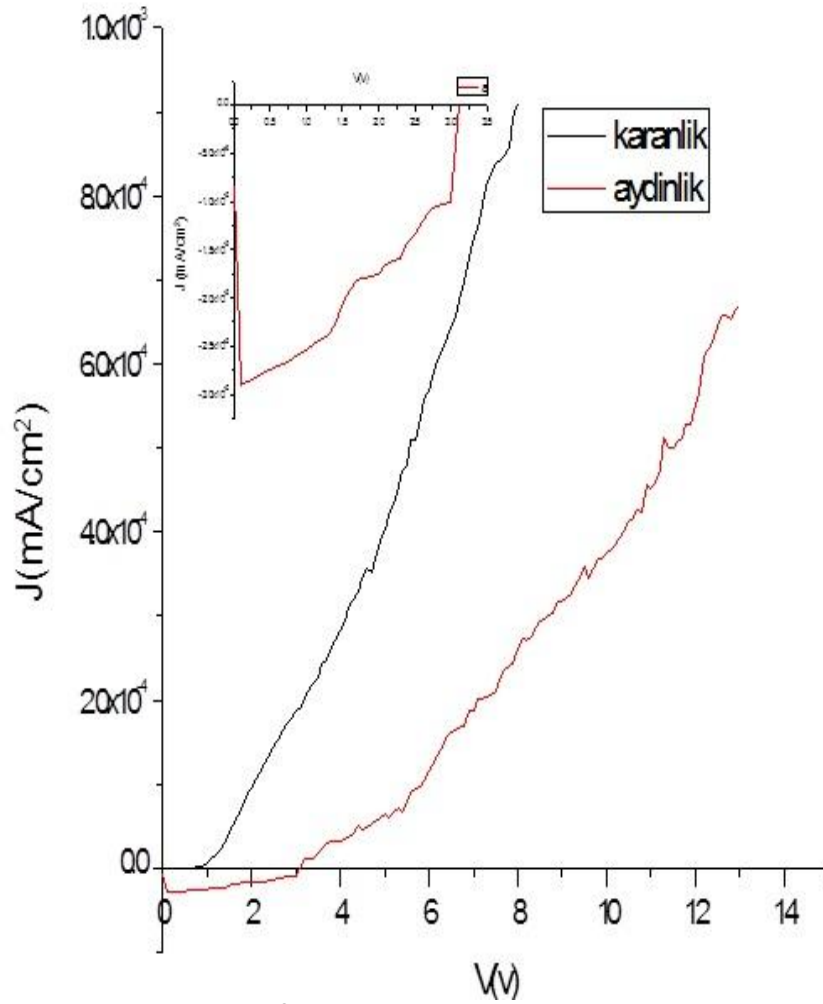
Şekil 4.18. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine depolanan katkısız ZnO' nun karanlıkta ve aydınlıkta J-V grafiği.



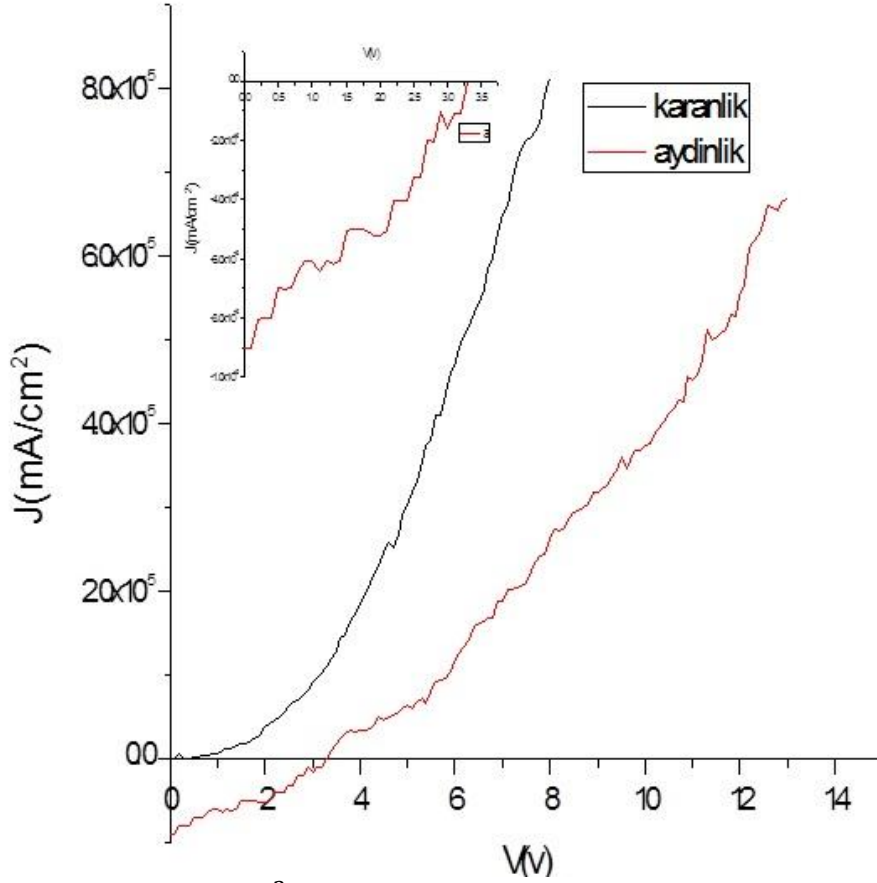
Şekil 4.19. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine depolanan 2% Al katkılı ZnO' nun karanlıkta ve aydınlıkta J-V grafiği.



Şekil 4.20. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine depolanan 4% Al katkılı ZnO' nun karanlıkta ve aydınlıkta J-V grafiği.



Şekil 4.21. $7.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine depolanan 6% Al katkılı ZnO' nun karanlıkta ve aydınlıkta J-V grafiği.



Şekil 4.22. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine depolanan 10% Al katkılı ZnO' nun karanlıkta ve aydınlıkta J-V grafiği.

Aşağıdaki çizelgede farklı depolama oranları için açık devre gerilimleri (V_{OC}) kısa devre akım (I_{SC}) değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.4. 7.0×10^{-2} Torr basınç ve 600 V ark voltajıyla silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda depolanan ZnO:Al filmlerinin V_{OC} ve I_{SC} derleri.

Örnek İsmi	Al konsantrasyonu (%)	V_{OC} (v)	I_{SC} (mA)x10 ⁻⁶
D15	0	1.25	5.08
D14	2	1.7	6.06
D16	4	3	7.01
D25	6	3.1	8.43
D27	10	3.3	9.00

Fotovoltaik etkinin heteroeklem arayüzeyine yakın p-Si deplezyon bölgesindeki ışık ile aktive edilmiş elektron üretiminden kaynaklandığı bilinmektedir. AZO film görünür bölgede yüksek düzeyde geçirgen ($T > 90\%$) olduğu bilinmekte ve bu durum görünür bölgedeki ışığın AZO filme girişine izin verir. AZO/p-Si heteroeklem için ışık ilk olarak p-Si tabaka altında soğurulmaktadır. Bu durum elektron-deşik çiftleri oluşturur. Bu çiftler ters öngerilim koşulları altında ışık akımı üretirler. AZO filmlerin yüksek taşıyıcı konsantrasyonu p-Si bölgesine yakın bir deplezyon bölgesi ve yapısal potansiyel bariyer oluşturur. UV fotonlar ilk olarak AZO tabakada soğurulurken ışık üretimi elektronlar deplezyon bölgesinde oluşan elektrik alandan dolayı AZO bölgeye pozitif elektroda doğru sürüklenir. Sonuç olarak, bu durum ters öngerilim arttıkça akımda artışa neden olur. Diğer taraftan p-Si yüzey AZO filmler içerisine girebilen elektronların kaynağını sağlar. Oluşan çift (elektron-deşik) akımı, birleşme ve üretim (rekombinasyon ve jenerasyon) ile silisyumun değerlik ve iletim bantları arasındaki yük değişiminden dolayı akar (Holloway ve ark, 2012; Bo ve ark, 2009).

Katkılı ve katkısız olarak hazırlanan filmler karanlıkta doğrultucu karakteristiği gösterdi. Halojen ışık aydınlatması altında (350 W) ise oluşturulan heteroeklemlerin tamamının açıkça bir fotovoltaiik etkiye sahip olduğu grafiklerde gösterilmiştir. Çizelgeyi incelediğimizde farklı Al konsantrasyonlu AZO/p-Si heteroeklemlerin açık devre voltajları ve kısa devre akımları görölmektedir. Al konsantrasyonunun artışıyla birlikte açık devre voltajı ve kısa devre akımlarının arttığı görölmüştür. Bu, fotovoltaiik etkisinin ZnO filmlerin içine Al atomlarının girişıyle arttırıldığını gösterir. Bu artış katkılama üzerine Al un Zn in yerine geçmesinden dolayı filmlerin dirençlerinde azalmaya bağlanabilir. Çünkü Al^{3+} , Zn^{2+} ile yerdeğıştirdiğinde buna bağlı olarak fazladan serbest yük taşıyıcıları üretilir bunun sonucunda da akım mekanizması arttırılır. Hall ölçümlerinden göröldüğü gibi katkısız filme göre taşıyıcı konsantrasyonu Al katkılama ile artmaktadır. Bundan dolayı heteroeklemlerdeki yapısal potansiyel, Al artışı ile yükselir. Buna göre açık devre voltajı da artmaktadır. Ayrıca yüksek yapısal potansiyel etkisi altındaki taşıyıcılar büyük kısa devre akımına neden olur (Ganesh ve ark, 2013; Zhang ve ark, 2010).

4.5. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnO:Al İnce Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Sırasıyla, 20 kV ve 600 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 1×10^{-5} Torr taban basıncı ve 7.0×10^{-2} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında tutulan silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda Al ile depolanan ZnO:Al filmlerinin elektriksel ölçümleri yapılmıştır. Elektriksel özellikleri için, ZnO ince filmlere indiyum kontaklar (kare şeklinde kesilen örneğin köşelerine) yapıldıktan sonra HMS-3000 Hall etkisi ölçüm sistemi kullanılarak ince filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu, mobilite, öz direnç, iletkenliği ve iletkenlik tipi belirlenmiştir. ZnO ince filmlerin Hall etkisi ölçümleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Elektriksel ölçümlerde, akım 1nA olarak seçilmiş ve 0.54 Tesla'lık sabit manyetik alan uygulanmıştır. Hall ölçümleri her bir örnek için ölçüm güvenliğini sağlama almak üzere bir kaç kere tekrarlanmıştır.

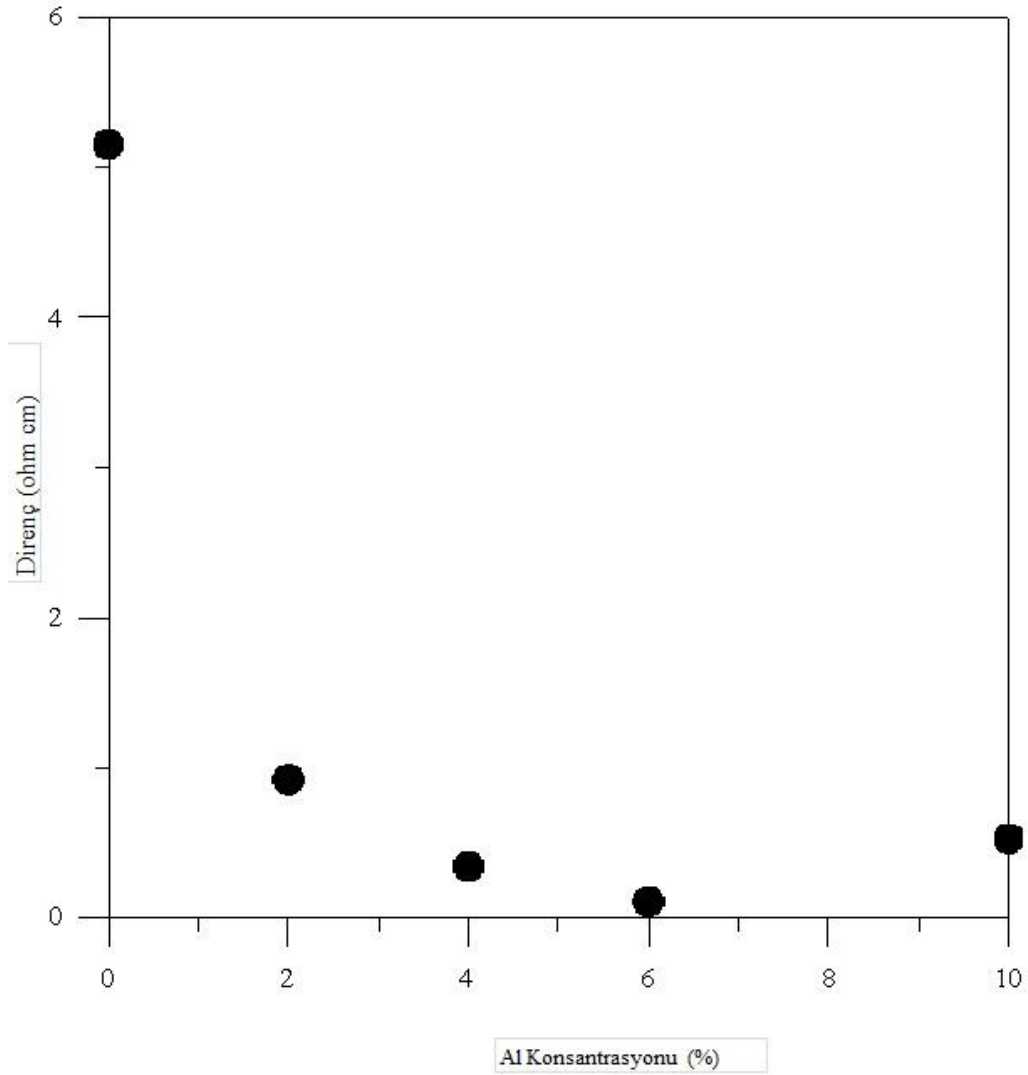
Aşağıdaki çizelgede Hall etkisi ölçüm sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.5. ZnO ince filmlerin Hall etkisi ölçüm sonuçları.

Örnek ismi	Taşıyıcı Kons. ($1/cm^3$)	Mobilite ($cm^2/V s$)	Direnç (ohm cm)	İletkenlik ($1/ohm cm$)	Taşıyıcı Tipi
Al 0%	3.803×10^{16}	31.8	5.153×10^0	1.941×10^{-1}	n
Al 2%	2.912×10^{17}	23.2	9.218×10^{-1}	1.085×10^0	n
Al 4%	5.050×10^{17}	35.9	3.436×10^{-1}	2.910×10^0	n
Al 6%	1.338×10^{18}	42.1	1.107×10^{-1}	9.030×10^0	n
Al 10%	2.495×10^{17}	43.7	5.287×10^{-1}	1.891×10^0	n

Çizelge 4.5 de görüldüğü gibi elektriksel özelliklerin Al katkılama miktarından etkilendiği görülmüştür. Katkılama miktarının 0 dan 10%' a değişmesi ile iletkenlik tipi değişmemiştir. Katkılama miktarı 0 dan 6% seviyesine artarken direnç (ρ) $5.153 \times 10^0 \Omega cm$ den $1.107 \times 10^{-1} \Omega cm$ ye azalmıştır. Aynı benzer etki Zhang ve arkadaşlarının sonuçlarındada gözlenmiştir.

Aşağıdaki şekilde farklı Al konsantrasyonlarına karşı dirençteki değişim gösterilmiştir.



Şekil 4.23. Farklı Al konsantrasyonuna karşı R(direnç) grafiği.

Katkılama miktarının 0 dan 6%' ya artmasıyla taşıyıcı konsantrasyonunun arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni: Al katkılama sonucu ortaya çıkan fazlalık donör (verici) elektronları ve oksijen boşluklarıdır (Tseng ve ark, 2013; Jianhua ve ark, 1992; Lee ve ark, 2009; Shukla ve ark, 2006). Al^{+3} iyonları ZnO filmlerdeki Zn^{+2} iyonlarının yerine geçer buda taşıyıcı konsantrasyonunda bir artışa ve dirençte azalmaya yol açar (Zhang ve ark, 2010; Lei ve ark, 2013).

6% Al konsantrasyonunda minimum bir değere ulaştıktan sonra, direnç 10% da arttığı gözlenmiştir. Al katkının fazlalığının taşıyıcı konsantrasyonunu azalttığı görülmüştür. Fazlalık Al atomları tanecik sınırında birikir. Bu biriken Al atomları katkı olarak davranmazlar (Venkatachalm ve ark, 2008).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada PFCVAD (Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama) sistemi ile ZnO:Al ince filmler oda sıcaklığında silisyum alttabanlar üzerine depolandı.

Elde edilen ZnO:Al ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için 175-3300 nm dalga boyuna sahip Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR Spektrofotometre ile ölçümler yapıldı. Sırasıyla, 20 kV ve 600 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 1×10^{-5} Torr taban basıncı ve 7.0×10^{-2} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında p tipi silisyum (Si(100)) alttaban üzerine depolanan ZnO:Al filmlerinin oda sıcaklığında ölçülen toplam ve dağınık yansıma eğrileri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2. de gösterilmektedir. Her iki grafikte de görüldüğü gibi ZnO:Al (AZO) ince filmi keskin bant kenarı soğurması göstermektedir. F(R) grafiğine göre katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO nun UV soğurma kenarının 380-420 nm civarında olduğu görüldü. UV soğurma kenarının, Al konsantrasyonu 0' dan 4 %' e artarken mavi ışığa kaydığı görülmüştür. Al konsantrasyonu 6' dan 10 % ' a arttıkça soğurma kenarı yüksek dalga boyu bölgesine kaydığı görüldü. Depolanan ZnO:Al ince filmlerinin optik bant aralıkları, sırasıyla, 3.090 eV, 3.225 eV, 3.30 eV, 3.225 eV ve 3.112 eV bulundu. Elde edilen optik bant aralıkları değerleri saf ZnO ile kıyaslandığında (~ 3.37 eV) daha düşük olduğu bulundu. Al konsantrasyonu 0' dan 4 %' e arttıkça enerji bant aralığı da artıyor. Taşıyıcı yoğunluğu arttıkça E_g değerinde arttığı görüldü. Al konsantrasyonu 6'dan 10%' a arttıkça azaldığı bulunmuştur.

Sırasıyla, 20 kV ve 600 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 1×10^{-5} Torr taban basıncı ve 7.0×10^{-2} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında tutulan silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda Al ile depolanan ZnO:Al filmlerinin XRD desenleri Şekil 4.6 da gösterilmektedir. Ölçümler için Cu K α ($\lambda = 1.54059$ Å) radyasyonlu Rigaku Miniflex XRD ölçüm sistemi kullanıldı. Tüm filmler (002) düzleminde c- eksenine yönelimine sahiptir, bu da filmlerin hekzagonal vürtzit kristal yapıda olduğunu gösterir. (002) pikinin şiddeti Al konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır. Depolama oranı arttıkça filmin kristalliliği bozulduğu görüldü. Elde edilen n tipi ZnO:Al ince filmlerin XRD kırınım desenlerinden, büyütme

yönelimleri, tanecik büyüklükleri, düzlemler arası uzaklıkları hesaplanmıştır. Tanecik büyüklükleri Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Bu değerler çizelge 4.1’ de verilmiştir. Tanecik büyüklüğünün katkılama konsantrasyonu artıka azaldığı görüldü.

Sırasıyla, 20 kV ve 600 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 1×10^{-5} Torr taban basıncı ve 7.0×10^{-2} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında tutulan silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda Al ile depolanan ZnO:Al filmlerinin ve Raman spektrumları Şekil 4.8 de gösterilmektedir. Bu spektrumlar 5mW gücünde ve 532nm dalga boylu lazer kullanılarak elde edildi. Tüm örnekler için 439cm^{-1} civarında tek mod gözlemlendi. Bu mod hekzagonal würtzit yapıda olan ZnO’ nun E2(high) modudur. Depolama konsantrasyonunun artması E2(high) pikinin FWHM’ sinin genişlemesine neden olduğu görüldü ve bu genişlemede pikin şiddetinde azalmaya yol açmıştır.

Sırasıyla, 20 kV ve 600 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 1×10^{-5} Torr taban basıncı ve 7.0×10^{-2} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında tutulan silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda Al ile depolanan ZnO:Al filmlerinin XPS ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merlab’ da PHI 5000 VersaProbe marka X-ışın foto yayılım spektrometresi ile Al K_{α} radyasyon kaynağı ile ($h\nu=1486.6$ eV) yarı dairesel bir analizör ile detekte edildi. Sonuçlar XPSPEAK41 programı kullanılarak lineer düzeltme ve Gaussian fitleri kullanılarak analiz edildi. XPS analizi ile elde edilen ince filmlerin kimyasal bileşenleri hakkında bilgi elde edilmiştir. Filmlerdeki Al varlığı XPS analizi ile doğrulanmıştır. Çizelge 4.2 de Zn2p, O1s ve Al2p pik pozisyonları görülmektedir. Her bir pik pozisyonunu yapılan ZnO için önceki XPS çalışmalarıyla uyum göstermiştir. Bu çalışmada, Zn $2p_{3/2}$ bölgesi için bağlanma enerjileri 1021.8-1021.6 eV pik pozisyonunda bulunmuştur. Bu çalışmada, iki örnek içinde O1s bölgesinde sırasıyla 531.8 ve 531.3 eV bağlanma enerjisine sahip pik pozisyonları gözlenmiştir. Al2p kor seviyesinin XPS spektrumu bağlanma enerjisi bileşeni 74.4 eV da merkezlenmiştir. Tüm sonuçlar literatürdeki çalışmalarla uyum içindedir.

Sırasıyla, 20 kV ve 600 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 1×10^{-5} Torr taban basıncı ve 7.0×10^{-2} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında tutulan

silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda Al ile depolanan ZnO:Al filmlerinin AFM ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 4.3 de görüldüğü gibi Al konsantrasyonunun artmasıyla birlikte RMS pürüzlülük değerinde arttığı bulunmuştur. Bunun sonucunda büyüme yüzeyinin pürüzsüzlüğü Al katkılama miktarının artmasıyla azalır. Katkılanmamış ZnO ince filmler Al katkılanmış filmlerden daha pürüzsüzdür.

Sırasıyla, 20 kV ve 600 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 1×10^{-5} Torr taban basıncı ve 7.0×10^{-2} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında tutulan silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda Al ile depolanan ZnO:Al filmlerinin fotovoltaiik ölçümleri yapılmıştır. Pillerdeki I-V grafikleri hem karanlıkta hem de 350 W Halojen lamba kullanarak güneş simülatöründe aydınlık ortamda ölçülmüştür. I-V grafiklerinden görüldüğü gibi karanlık ortamda elde edilen filmlerin I-V grafikleri ZnO'nun karakteristik diyot eğrilerini göstermektedir. Filmlerin Halojen lamba altındaki I-V grafikleri ise I_{SC} ve V_{OC} değerlerine sahip karakteristik güneş pili eğrilerini göstermektedir. Çizelge 4.4 de farklı depolama oranları için açık devre gerilimleri (V_{OC}) kısa devre akım (I_{SC}) değerleri verilmiştir. Al konsantrasyonunun artışıyla birlikte açık devre voltajı ve kısa devre akımlarının arttığı görülmüştür.

Sırasıyla, 20 kV ve 600 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 1×10^{-5} Torr taban basıncı ve 7.0×10^{-2} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında tutulan silisyum alt tabanlar üzerine farklı konsantrasyonlarda Al ile depolanan ZnO:Al filmlerinin elektriksel ölçümleri yapılmıştır. Filmlerin elektriksel özelliklerini belirlemek üzere Hall ölçümleri yapılmıştır. Omik kontaklar kare şeklinde kesilmiş örneklerin dört köşesine indiyum metali lehimlenerek elde edilmişlerdir. Bütün örnekler üzerindeki kontaklar için, $I - V$ eğrilerine bakılarak lineerlik olduğu gözlenmiştir. Buradan da örnekler ve In arasında iyi omik kontak yapıldığı anlaşılmıştır. 7.0×10^{-2} Torr basınçta depolanan ZnO:Al filmlerinin n-tipi olduğu görülmüştür. Direnç değerleri literatürlerdeki saf ZnO ile karşılaştırıldığında daha düşük değerler bulunmuştur. Düşük sıcaklıklarda, iyonize olmuş safsızlıklar gibi kusurlardan saçılma baskın mekanizma olarak ortaya çıkar. Çizelge 4.5'den de görüldüğü gibi elektriksel özelliklerin Al katkılamadan etkilendiği görülmüştür.

Katkılama miktarı 0 dan 6% seviyesine artarken direnç (ρ) $5.153 \times 10^0 \Omega \text{ cm}$ den $1.107 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ ye azalmıştır. Katkılama miktarının 0 dan 6%' ya artmasıyla taşıyıcı konsantrasyonunun arttığı gözlenmiştir. Al katkının fazlalığının taşıyıcı konsantrasyonunu azalttığı görülmüştür.

Öneriler,

Filmlerin optiksel ve yapısal özelliğini daha iyi hale getirmek için alt taban ısıtılabilir bu sayede daha iyi özellikli ince filmler elde edilebilir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar silisyum alt tabana depolanan filmler için ölçülmüştür. Galyum Arsenür gibi daha farklı alt tabanlarda çalışarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılabilir. Bu sayede daha iyi özellikli filmler yapılabilir.

Daha farklı katkılama malzemeleri kullanılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılabilir.

Sonuç olarak sistem bütünüyle optimize edilip daha iyi üretim koşulları sağlandıktan sonra, LEDs, LDs (Lazer Diyot), güneş enerjisi hücreleri, OLEDs' ler için anot elektrodu, daha gelişmiş dokunmatik ekranlar gibi aygıt tasarımları yapılabilecektir.

KAYNAKLAR

- ALİ, J. M., 2013. Fotovoltaik ZnO:Ge nanokompozit ince filmlerin hazırlanması ve fiziksel özelliklerinin araştırılması. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 1-84.
- ANDERS, A., LİM, S. H. N., YU, K. M., ANDERSSON, J., ROSÉN, J., MCFARLAND, M., BROWN, J., 2010. High quality ZnO:Al transparent conducting oxide films synthesized by pulsed filtered cathodic arc deposition. Thin Solid Films, 518(2010): 3313-3319.
- ANONYMOUS, 2010. Fen ve Mühendislik Bilimleri için Enstrümental Analiz.
- AYADI, B. Z., MAHDHI, H., DJESSAS, K., GAUFFIER, J. L., MİR, L. E., ALAYA, S., 2014. Sputtered Al-doped ZnO transparent conducting thin films suitable for silicon solar cells. Thin Solid Films, 553(2014): 123-126.
- BASU, P. K., 1997. Theory of Optical Processes in Semiconductors Bulk and Microstructures. Oxford University Press Inc., New York ,USA, 448s.
- BAŞER, G., 2011. a-Si:H/c-Si heteroeklemlerinin elektronik ve optik özelliklerinin incelenmesi ve güneş pili üretimi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 1-104.
- BO, H., QUAN, M. Z., JİNG, X., LEİ, Z., SHENG, N. Z., FENG, L., CHENG, S., LİNG, S., YUE, Z. C., SHAN, Y. Z., TİNG, Y. Y., 2009. Caharacterization of AZO/p-Si heterojunction prepared by DC maghetron sputtering. Materalials Science in Semiconductor Processing, 12(2009): 248-252.
- BOXMAN, R. L., SANDERS, D. M., ve MARTİN, P. J, 1995. Handbook of Vacuum Ark Science andTechnology Fundamentals and Application. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey ,USA, 742s.
- CAGLAR, M. ILICAN, S., CAGLAR, Y., YAKUPHANOGLU, F., 2008. J Mater Sci: Mater Electron 19, 704 (2008).
- CAO, W., ZHENG, Y., Lİ, Z., WRZESNIEWSKI, E., HAMMOND, W. T., XUE, J., 2012. Flexible organic solar cells using an oxide/metal/oxide trilayer as transparent electrode. Organic Electronics, 13(2012): 2221-2228.

- CHEN, K. J., FANG, T. H., HUNG, F. Y., Jİ, L. W., CHANG, S. J., YOUNG, S. J., HSİAO, Y. J., 2008. Applied Surface Science 254, 5791 (2008).
- CHOİ, B. G., KİM, I. H., KİM, D. H., LEE, K. S., LEE, T. S., CHEONG, B., BAİK, Y.-J., KİM, W. M., 2005. Electrical, optical and structural properties of transparent and conducting ZnO thin films doped with Al and F by rf magnetron sputter. Journal of the European Ceramic Society, 25(2005): 2161-2165.
- ÇETİNÖRGÜ, E., 2007. Investigation of structural, optical and electrical characteristics of ZnO-SnO₂ thin films deposited by filtered vacuum arc deposition system. Ç.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 1-299.
- ÇÖREKÇİ, S., 2008. Grup III-V bileşik yarıiletkenlerde AFM yüzey karakterizasyonu. Gazi. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 1-103.
- DİNG, J. J., CHEN, H. X., MA, S. Y., 2010. The Al-doping and post-annealing treatment effects on the structural and optical properties of ZnO:Al thin films deposited on Si substrate. Applied Surface Science, 256(2010): 4304-4309.
- DİNG, J. J., MA, S. Y., CHEN, H. X., SHİ, X. F., ZHOU, T. T., MAO, L. M., 2009. Influence of Al-doping on the structure and optical properties of ZnO films. Physica B, 404(2009): 2439-2443.
- ERDOĞAN, N. H., 2010. P- tipi çinko oksit (ZnO) yarıiletken ince filminin atmalı katodik vakum ark depolama yöntemi ile elde edilmesi ve karakterizasyonu. Ç.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 1-189.
- FERNÁNDEZ, S., BOLLERO, A., NARANJO, F. B., ABRİL, O., GANDÍA, J. J., 2014. Optimization of ZnO:Al based back reflectors for applications in thin film flexible solar cells. Vacuum, 99(2014): 56-61.
- FOX, M., 2001. Optical Properties of Solids. Oxford University Press Inc., 1-8.
- GANESH, E. P., DNYANESHWAR, D. K., VİSHWAS B. G., GOTAN, H. J., 2012. Preparation and Characterization of SnO₂ Nanoparticles by Hydrothermal Route. Int. NanoLett, 2:1(2012): 46-51.
- GANESH, T., RAJESH, S., XAVİER, F. P., 2013. Effect of Al dopant concentration on structural, optical and photoconducting properties in nanostructured zinc

- oxide thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(2013): 295-302.
- GENG, S., ZHANG, S., ONISHI, H., 2002. XPS Applications in Thin Films Research. *Materials Technology*, 17(4):234-240.
- GHOSH, A., DESHPANDE, N. G. , GUDAGE, Y. G., JOSHI, R. A., SAGADE, A. A. , PHASE, D. M. , ve SHARMA, Ramphal, 2009. Effect of annealing on structural and optical properties of zinc oxide thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 469: 56–60.
- GOLDSMITH, S., 2006. Filtered vacuum arc deposition of undoped and doped ZnO thin films: Electrical, optical, and structural properties. *Surface and Coatings Technology*, 201(2006): 3993-3999.
- GONTIJO, L. C., CUNHA, A. G., NASCENTE, P. A. P., 2012. Electrical, optical, and structural properties of thin films with tri-layers of AZO/ZnMgO/AZO grown by filtered vacuum arc deposition. *Materials Science and Engineering B*, 177(2012): 1783-1787.
- GUILLÉN, C., HERRERO, J., 2006. Optical, electrical and structural characteristics
- HOLLOWAY, T., MUNDLE, R., DONDAPATI, H., BAHOURA, M., PRADHAN, A. K., 2012. Aligned Al:ZnO nanorods on Si with different barrier layers for optoelectronic applications. *Chemical Physics Letters*, 534(2012): 48-53.
- HONSBURG, C., BOWDEN, S., 2014. PVCDROM. <http://www.pveducation.org/pvcdrom/introduction>.
- HSU, F. H., WANG, N. F., TSAI, Y. Z., HOUNG, M. P., 2012. A novel Al and Y codoped ZnO/n-Si heterojunction solar cells fabricated by pulsed laser deposition. *Solar Energy*, 86(2012): 3146-3152.
- KARA, K., 2013. PFCVAD sistemi ile üretilen n ve p tipi ZnO ince filmlerin fotoiletkenlik özelliklerinin karşılaştırılması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 1-133.
- KASAP, S. O., 1999. *Optoelectronics and Photonics; Principles and Practices*. Prentice Hall.

- KESİK, B., 2011. Elektron Siklotron Rezonans Mikrodalga Plazma (ECR-MP) Sistemi ile Yarıiletken Karbon Bileşiklerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Adana, 1-81.
- KİM, Y. S., TAİ, W. P., 2007. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process. *Applied Surface Science*, 253(2007): 4911-4916.
- KUBELKA, P., 1948. New contribution to the optics of intensely light-scattering materials. *Journal of the Optical Society of America*, 38(1948): 448-457.
- KUBELKA, P., MUNK, F., 1931. Reflection characteristics of paints. *Zeitschrift für Technische Physik*, 12(1931): 593-601.
- KUMAR, V., SINGH, N., KAPOOR, A., NTWAEABORWA, O. M., SWART, H. C., 2013. Fabrication and characterization of n-type aluminum-boron co-doped ZnO on p-type silicon (nAZB/p-Si) heterojunction diodes. *Materials Research Bulletin*, 48(2013): 4596-4600.
- KUSAYANAGİ, M., UCHİDA, A., OKA, N., JİA, J., NAKAMURA, S., SHİGESATO, Y., 2014. Al-doped ZnO films deposited on slightly reduced buffer layer by reactive dc unbalanced magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 555(2014): 93-99.
- LEE, H. W., LAU, S. P., WANG, Y.G., TSE, K. Y., HNG, H. H., TAY, B.K., 2004. Structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique. *Journal of Crystal Growth*, 268(2004): 596-601.
- Lİ, L., FANG, L., ZHOU, X. J., LİU, Z. Y., ZHAO, L., JİANG, S., 2009. X-ray photoelectron spectroscopy study and thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 173(2009) 7-11.
- LU, J. J., TSAİ, S. Y., LU, Y. M., LİN, T. C., GAN, K. J., 2009. Al-doping effect on structural, transport and optical properties of ZnO films by simultaneous RF and DC magnetron sputtering. *Solid State Communications*, 149(2009): 2177-2180.

- MALGAS, G. F., MOTAUNG, D. E., MHLONGO, G. H., NKOSI, S. S., MWAKIKUNGA, B. W., GOVENDOR, M., ARENDSE, C. J., MULLER, T. F. G., 2014. The influence of ZnO nanostructures on the structure, optical and photovoltaic properties of organic materials. *Thin Solid Films*, 555(2014): 100-106.
- MALINOVSKA, D. D., TZENOV, N., TZOLOV, M., VASSILEV, L., 1998. Optical and electrical properties of R.F. magnetron sputtered ZnO:Al thin films. *Materials Science and Engineering*, B52(1998): 59-62.
- MASS J., BHATTACHARYA, P., KATIYAR, R. S., 2003. Effect of High Substrate Temperature on Al-Doped ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Materials Science and Engineering*, 103:9-15.
- MENG, L., MOREIRA de SA, C. P., SANTOS, M. P., 1993. Study of the Structural Properties of ZnO Thin Films by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Applied Surface Science*, 78:57-61.
- MEYER, R. J., 1972. *Introduction to Classical and Modern Optics*. Prentice-Hall, 471- 478.
- MIAO, Y., YE, Z., XU, W., CHEN, F., ZHOU, X., ZHAO, B., ZHU, L., ve LU, J., 2006. p-Type conduction in phosphorus-doped ZnO thin films by MOCVD and thermal activation of the dopant. *Applied Surface Science*, 252: 7953–7956.
- MOTT, N. F., ve DAVIS E. A., 1979, *Electronic Process in Noncrystalline Materials*. Clarendon Press, Inc. Oxford, 273-274.
- of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at
- OURA, K., LIFSHITSI, V. G., SARANIN, A. A., ZOTOV, A. V., KATAYAMA, M., 2003. *Surface science*. Springer, Berlin, 166, 229, 378, 382.
- ÖZGÜR, Ü., ALİVOV, Ya. I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOĞAN, S., AVRUTİN, V., CHO, S. J., ve MORKOÇ, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices *Journal of applied physics* 98, 041301.
- PANKOVE, J. I., 1971. *Optical Process in Semiconductors*. Dover Publications, Inc. New York, 422s.

- RATCLIFF, E. L., SİGDEL, A. K., MACECH, M. R., NEBESNY, K., LEE, P. A., GİNLEY, D. S., ARMSTRONG, N. R., BERRY, J. J., 2012. Surface composition, work function, and electrochemical characteristics of gallium-doped zinc oxide. *Thin Solid Films*, 520(2012): 5652-5663.
- RIVIERE, J. C., MYHRA, S., 2009. *Handbook Surface and Interface Analysis Methods for Problem- Solving*. CRC Press, Second Edition. 651s.
- room temperature and annealed in air or vacuum. *Vacuum*, 84(2010):924-929.
- SARKAR, S., PATRA, S., BERA, S. K., PAUL, G. K., GHOSH, R., 2012. *Physica E* 46, 1 (2012).
- SCHUSTER, A., 1905. Radiation through a foggy atmosphere. *Astrophysical Journal*, 21(1905): 1-21.
- SHELKE, V., SONAWANE, B. K., BHOLE, M. P., PATİL, D. S., 2009. Effect of annealing temperature on the optical and electrical properties of aluminum doped ZnO films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(2009): 840-843.
- STREETMAN, Ben G. 2006. *Solid State Electronic Devices* (Nick Holonyak Jr., Editör) solid state electronic devices 6. baskı, pearson education Inc. Pearson Prentice Hall, pearson Education Inc. Upper Saddle River, New Jersey 07458, s.1-3.
- SZE, S. M. 2002. *Semiconductors Devices Physics and Technology* 2. Baskı, John Willey & Sons, inc. USA. S.48-54.
- ŞAFAK, H., 1989. İnce film CuxS/CdS güneş pilleri. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- ŞAHİN, H., 2011. ZnO bileşik yarıiletkeninin optik parametrelerinin incelenmesi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 1-67.
- ŞENADIM, E., 2007. ZnO ince filmlerinin eldesi ve aygıt üretimi için parametrelerinin optimizasyonu Ç.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 1-208.
- ŞİŞMAN, İ., 2006. CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au (111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi ile Karakterizasyonu, 201s.

- TAKCI, D. K., TUZEMEN, E. S., KARA, K., YILMAZ, S., ESEN, R., BAGLAYAN, O., 2014. Influence of Al concentration on structural and optical properties of Al-doped ZnO thin films. *J Mater Sci: Mater Electron*, x(2014): x-x.
- TAKEDA, H., SATO, Y., IWABUCHI, Y., YOSHIKAWA, M., SHIGESATO, Y., 2009. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO films deposited by hollow cathode gas flow sputtering. *Thin Solid Films*, 517(2009): 3048-3052.
- TAKEUCHI, K., ICHIMURA, M., ARAI, E., YAMAZAKI, Y., 2003. Solid Energy Materials. *Solar Cells*, 75, 427, (2003).
- TAY, B. K., ZHAO, Z. W., ve CHUA, D. H. C., 2006. Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique. *Materials Science and Engineering R* 52: 1–48.
- TERENCE, L. H., 2008. Short-Wave Infrared Diffuse Reflectance of Textile Materials. Office of Graduate Studie sCollege of Artsand Sciences Georgia State University, 2008.
- THOMPSON, A. C., ATTWOOD, D. T., GULLIKSON, E. M., HOWELLS, M. R., KORTRIGHT, J. B., ROBINSON, A. L., UNDERWOOD, J. H. KIM, K. J. KIRZ, J. LINDAU, I. PIANETTA, P. WINICK, H. WILLIAMS, G. P. SCOFIELD, J. H. VAUGHAN, D. 2001. Center for X-ray Optics and Advanced Light Source Lawrence Berkeley National Laboratory, X-ray data booklet.
- TOMAKIN, M., 2012. Superlattices Microstruct. 51, 372(2012).
- TUZEMEN, E. Ş., ŞAHİN, H., KARA, K., ELAGÖZ, S., ESEN, R., 2013. XRD, XPS, and optical characterizations of Al-doped ZnO film grown on GaAs substrate. *Turk J Phys*, (): 1-7.
- WAGNER, C. D., RIGGS, W. M., DAVIS, L. E., MOULDER, J. F., MUILENBERG, G. E., 1979. Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy. PerkinElmer Corporation, Elden Praire, MN, 50-51 (1979).
- WANG, C. Y., MA, S. Y., LI, F. M., CHEN, Y., XU, X. L., WANG, T., YANG, F. C., ZHAO, Q., LIU, J., ZHANG, X. L., LI, X. B., YANG, X. H., ZHU, J., 2014. The effect of Mg and Al co-doping on the structural and photoelectric

- properties of ZnO thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 17(2014): 27-32.
- WANG, M., LEE, K. E., HAHN, S. H., KİM, E. J., KİM, S., CHUNG, J. S., SHİN, E. W., PARK, C., 2007. *Materials Letters* 61, 1118 (2007).
- WANG, X. C., Bİ, W. M., DONG, S., CHEN, X. M., ve YANG, B. H., 2009. Microstructure and optical properties of N-incorporated polycrystalline ZnO films. *J. Alloys Compd.* 478: 507-512.
- WEI, X. Q., MAN, B. Y., Liu, M., Xue, C. S., Zhuang, H. Z., Yang, C., 2007. Blue Luminescent Centers and Microstructural Evaluation by XPS and Raman in ZnO Thin Films Annealed in Vacuum, N₂ and O₂. *Physica B*, 388:145-152.
- YAKUPHANOGLU, F., 2010. Electrical characterization and device characterization of ZnO micro ringshaped films by sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 507(2010): 184-189.
- YAN, Z., SONG, Z. T., LİU, W. L., WAN, Q., ZHANG, F. M., ve FENG, S. L., 2005. Optical and electrical properties of p-type zinc oxide thin films synthesized by ion beam assisted deposition. *Thin Solid Films*, 492: 203 – 206.
- ZHANG, W., LIU, Z., HAN, Y., FU, Z., 2010. Effect of doping concentration on photovoltaic property of ZnO:Al/Si hetterojunction. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 4:5(2010): 681-684.
- ZHANG, Y., DU, G., YANG, X., ZHAO, B., MA, Y., YANG, T., ONG, H. C., LİU, D., YANG, S., 2004. *Semicond. Sci. Technol.* 19, 755–758 (2004).
- ZHANG, Y., LİN, B., FU, Z., LİU, C., ve HAN, W., 2006. Strong ultraviolet emission and recitifying behavior of nanocrystalline ZnO films. *Opt. Mater.*, 28: 1192-1196.
- ZHİTOMİRSKY, V. N., ÇETİNÖRGÜ, E., ADLER, E., ROSENBERG, Y., BOXMAN, R. L., GOLDSMİTH, S., 2006. Filtered vacuum arc deposition of transparent conducting Al-doped ZnO films. *Thin Solid Films*, 515(2006): 885-890.

ZÌ-QIANG, X., HONG, D., YAN, L., HANG, C., 2006. Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9(2006): 132-135.

ÖZGEÇMİŞ

28 Temmuz 1982 yılında Adana da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise eğitimini Adana da tamamladıktan sonra 2001 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi fizik bölümüne girdi. 2005 yılında buradaki lisans eğitimini tamamlayarak 2008 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat fakültesi fizik bölümünde yüksek lisansa başladı. 2011 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat fakültesi fizik bölümünde doktora eğitimine başladı.