

**Opto-elektronik Uygulamalarda Kullanılabilecek
Katkısız ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Üretilmesi**

Göksu Öföfoğlu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

EYLÜL 2014

**Production of Undoped and Al Doped ZnO Films
for Opto-electronic Applications**

Göksu Öföfoğlu

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

SEPTEMBER, 2014

**Opto-elektronik Uygulamalarda Kullanılabilecek Katkısız ve Al Katkılı ZnO
Filmlerinin Üretilmesi**

Göksu Öföfoğlu

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sema Kurtaran

**Bu Tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi BAP Komisyonu tarafından 201219022
no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.**

EYLÜL 2014

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Göksu ÖFÖFOĞLU'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “**Opto-elektronik Uygulamalarda Kullanılabilecek Katkısız ve Al Katkılı ZnO Filmlerinin Üretilmesi**” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Sema Kurtaran

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doc. Dr.Sema KURTARAN

Üye: Prof. Dr. Ferhunde ATAY

Üye : Doç. Dr. Evren TURAN

Üye : Doc. Dr. Sanem AYDOĞU

Üye : Yrd. Doc. Dr. Salih KÖSE

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ÖZET

Günümüzde teknolojik araştırmalar; maliyeti düşük, iyi kalitede ve lüminesans verimi iyileştirilmiş alternatif ZnO yarıiletken filmleri üzerine odaklanmış durumdadır. Bu çalışmada, farklı oranlarda Al katkılı ZnO filmlerinin üretilmesi ve elde edilen filmlerin elektrik, optik, yapısal, yüzeysel ve lüminesans özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, ZnO filmleri diğer pek çok üretim yöntemi ile kıyaslandığında daha ekonomik ve uygulaması kolay olan ultrasonik kimyasal püskürtme yöntemi ile $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında ve üç farklı Al katkı oranında üretilmiştir. ZnO:Al filmlerinin kristal yapısı ve tercihli yönelimleri gibi yapısal özellikleri, x-ışını toz kırınım tekniği kullanılarak incelenmiştir. ZnO:Al filmlerinin kalınlıkları ve optik sabitleri Spektroskopik Elipsometri ile belirlenmiştir. UV-VIS spektrofotometre cihazı ile filmlerin geçirgenlik ve soğurma spektrumları alınmıştır ve optik bant aralıkları hesaplanmıştır. Filmlerin yüzey morfolojileri atomik kuvvet mikroskobu ile ve lüminesans özellikleri ise Floresans Spektrometre Cihazı ile incelenmiştir. Sonuç olarak, ekonomik ve kolay olarak üretilebilen ZnO:Al filmlerinin opto-elektronik uygulamalarda kullanım potansiyeli araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: ZnO, Ultrasonik kimyasal püskürtme, Saydam iletken oksit, x-ışını kırınımı, Spektroskopik elipsometre, Optik özellikler, Atomik kuvvet mikroskobu, Fotolüminesans.

SUMMARY

Today, technological investigations are focused on ZnO semiconducting films with low cost, good quality and having improved luminescence efficiency. In this work, production and electrical, optical, surface, structural and luminescent characterization of Al doped ZnO films has been aimed. With respect to this aim, ZnO films have been deposited at $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ substrate temperature by Ultrasonic Spray Pyrolysis technique which is economic and feasible when compared to other various deposition techniques. Structural properties of ZnO films such as crystalline structure and preferential orientation have been investigated by x-ray powder diffraction technique. Thicknesses and optical constants of ZnO:Al films have been determined by spectroscopic ellipsometry. Transmittance and absorbance spectra have been taken by UV-VIS spectrophotometer and optical band gap values have been calculated. Surface morphology of the films has been investigated by atomic force microscopy and luminescent properties have been examined by fluorescence spectrometer. Finally, application potential of ZnO:Al films in opto-electronic applications has been investigated.

Keywords: ZnO:Al, Ultrasonic spray pyrolysis, Transparent conducting oxide, x-ray diffraction, Spectroscopic ellipsometry, Optical properties, Atomic force microscope, Photoluminescence, Electrical Properties.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın gerçekleşmesi süresince bilimsel katkıları ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve öğrencisi olmaktan onur duyduğum, her anlamda destek olan ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen, değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Sema Kurtaran'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite eğitimim ve çalışmalarım süresince yardımlarını ve desteğini hissettiğim değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. İdris Akyüz ve Sayın Prof. Dr. Ferhunde ATAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince yardımlarını ve desteğini gördüğüm saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE' ye teşekkür ederim.

Yaşamım ve eğitim hayatım boyunca yanımda olan aileme, özellikle maddi manevi büyük desteğini gördüğüm, yaşantımın her döneminde her türlü başarımın arkasında emekleri olan, sevgili ananeme ve sevgili anneme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Amaç	5
2. YARIİLETKENLER VE İNCE FİLM TEKNOLOJİSİ	6
2.1. Yarıiletkenler	6
2.2. Yarıiletken İnce Filmler	8
2.3. Çinko Oksit Filmleri	9
3. YARIİLETKEN FİMLERİN ELDE EDİLMESİ	12
3.1. Kimyasal Püskürtme Tekniği	12
3.2. UKP Tekniğine Etki Eden Parametreler	14
4. YARIİLETKEN FİMLERİN KARAKTERİZASYONU	18
4.1. Yarıiletken Filmlerin Yapısal Özellikleri	18
4.1.1. X-ışını kırınımı	18
4.1.2. X-ışını tüpü	19

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1.3. Bragg yasası	20
4.1.4. X-ışını toz kırınım tekniği.....	22
4.2. Yarıiletken Filmlerin Optik Özellikleri	26
4.2.1. Işığın yarıiletkenle etkileşmesi	26
4.2.2. Temel soğurma olayı	29
4.2.3. Bantlar arası elektronik geçişler	30
4.2.4. Spektroskopik elipsometre tekniği	32
4.2.5. Elipsometre çalışma prensibi.....	35
4.3. Yarıiletken Filmlerin Yüzey Özellikleri.....	39
4.3.1. Atomik kuvvet mikroskobu	39
4.4. Yarıiletken Filmlerin Elektriksel Özellikleri.....	45
4.4.1. Bir yarıiletken malzemenin elektriksel özellikleri	47
4.4.2. Dört uç tekniği.....	49
4.5. Yarıiletken Filmlerin Lüminesans Özellikleri.....	51
4.5.1. Fotolüminesans analizi	52
4.5.2. PL çalışma prensibi	53
4.5.3. Fotolüminesans spektroskopisinin uygulamaları	54
4.5.4. Fotolüminesans spektroskopisinin avantajları	56
5. ZnO:Al FİMLERİNİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU	57
5.1. ZnO:Al Filmlerinin Üretim Parametreleri ve Deneyin Yapılışı.....	57
5.2. ZnO:Al Filmlerinin Yapısal Özellikleri	60
5.3. ZnO:Al Filmlerinin Optiksel Özellikleri.....	63
5.4. AZO Filmlerinin Yüzeysel Özellikleri.....	71
5.5. AZO Filmlerinin Elektriksel Özellikleri	74
5.6. AZO Filmlerinin Lüminesans Özellikleri	76

İÇİNDEKİLER (Devam)**Sayfa**

6. SONUÇ VE TARTIŞMA	81
6.1. Sonuçlar.....	81
6.2. Tartışma.....	84
KAYNAKLAR DİZİNİ	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Kaynak çözeltilerin hacimleri ve üretilen filmlerin kodları	59
5.2. AZO filmlerinin XRD desenlerine ait veriler ve yapısal parametreleri	62
5.3. AZO filmlerinin kalınlıkları (d) ve modelleme parametreleri	68
5.4. AZO filmlerinin optik bant aralığı değerleri	71
5.5. AZO filmlerinin R_q ve R_a değerleri	74
5.6. AZO filmlerinin öz direnç değerleri	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Hegzagonal yapıdaki ZnO bileşiği	10
3.1. Püskürtme yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ile püskürtme konisinin şematik gösterimi	16
4.1. X-ışını elde etmekte kullanılan Röntgen tüpü	20
4.2. Bir Kristalde X-ışını Kırınımı	21
4.3. Yansıma ve geçiş geometrili kırınım metrelerin şekilsel gösterimi	22
4.4. X-ışınları toz difraktometresi	23
4.5. Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli ışınım	26
4.6. Yarıiletkenlerde temel soğurma spektrumu	29
4.7. Yarıiletkenlerde direkt soğurma olayları.....	31
4.8. Yarıiletkenlerde indirekt soğurma olayları.....	32
4.9. Doğrusal kutuplanmış ışık.....	34
4.10. Dairesel kutuplanmış ışık	34
4.11. Eliptik kutuplanmış ışık.....	35
4.12. Elipsometri ölçümünün fiziksel geometrisi.....	36
4.13. Atomik Kuvvet Mikroskobunda temel görüntü alma mekanizması	41
4.14. Atomik kuvvet mikroskobunda uç-numune etkileşmesi	42
4.15. Dört uç tekniği ile öz direnç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi.....	50
4.16. Fotoluminesans ölçüm sisteminin şematik gösterimi.....	54
5.1. UKP sisteminin sisteminin resmi	57
5.2. AZO filmlerinin XRD desenleri.....	61
5.3 PHE 102 Spektroskopik Elipsometre cihazı	63
5.4. UV-VIS 2550 Spektrofotometre cihazının fotoğrafı.....	64
5.5. AZO filmlerinin Δ spektrumları	66

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.6. AZO filmlerinin geçirgenlik spektrumları	69
5.7. AZO filmlerinin $(\alpha h \nu)^2 \sim h \nu$ değişim grafikleri.....	70
5.8. Park System XE-100 Atomik Kuvvet Mikroskobu cihazının fotoğrafı	72
5.9. AZO filmlerin üç boyutlu AKM görüntüleri.....	73
5.10. Keithley 2601A LUCAS Labs PRO4 cihazının fotoğrafı	75
5.11. LS55 Fluorescence Spectrometer cihazının fotoğrafı	77
5.12. AZO filmlerinin PL spektrumları.....	78

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
XRD	X-ışını kırınımı
ASTM	American Society for Testing Materials
2θ	Kırınım açısı
β	Yarı pik genişliği
D	Tane büyüklüğü
θ	Bragg açısı
λ	Dalgaboyu
$\langle e \rangle$	Makro gerilme
d	Düzlemler arası mesafe, Tabaka kalınlığı
d_0	Deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arasındaki mesafe
Ψ, Δ	Elipsometrik parametreler
R_p	Gelme düzlemine paralel polarize olan yansıma genliğinin büyüklüğü
R_s	Gelme düzlemine dik polarize olan yansıma genliğinin büyüklüğü
A_n, B_n, C_n	Cauchy parametreleri

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
$k(\lambda)$	Sönüm katsayısı
A_k, B_k	Urbach parametreleri
$h\nu$	Foton enerjisi
EDS	Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi
E_d	Donör enerji seviyesi
T	Mutlak sıcaklık
T_t	Tükenme sıcaklığı
T_h	Has iletme geçiş sıcaklığı
σ	Elektriksel iletkenlik
E_a	Aktivasyon enerjisi
E_t	Donör gibi davranan tuzak enerji seviyesi
n	Kırılma indisi, Taşıyıcı yoğunluğu
k	Boltzmann sabiti
ρ	Elektriksel özdirenç

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
E_g	Yasak enerji aralığı
α	Lineer soğurma katsayısı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
PL	Fotoluminesans
$n(\lambda)$	Kırılma indisi fonksiyonu
Ω	Ohm

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

İnsanoğlu evrimsel sürecini tamamladığı son yüz bin yıllık süreç içerisinde önce kendisini anlamaya çalışmış ve bu nedenle ‘insan nedir?’, ‘nereden geldik?’, ‘nereye gidiyoruz?’ gibi sorular sorarak daha sonra çevresini anlamaya çalışmıştır. Tarihsel süreçteki insanın kendisini anlamasına yönelik bu yaklaşımlar zamanla bu soruları doğaya ve insanın çevresinde olan olayları anlamaya yöneltmiştir. Yerleşik hayata geçildikten sonra insanoğlu etrafında olan biten doğa olaylarına karşı büyük ilgi göstermiştir. Anlamlandıramadığı doğa olaylarına karşı geliştirdiği mitsel ve tinsel argümanlar, binlerce yıllık düşünsel gelişim sürecinde değişikliğe uğrayarak, bilimin ve felsefenin temellerini atmış ve doğanın anlaşılabilmesi için her şeyden önce, maddenin ne olduğu ve nasıl işlediğinin açıklığa kavuşturulması gerektiğini anlamıştır. Bu oluşum içerisinde maddenin en küçük yapıtaşının atomlar olduğu ve John Dalton ile Rutherford’un geliştirdiği modeller sayesinde elektron kavramına kadar ulaşılmış ve modern bilim sayesinde atom altı parçacıkların aslında tüm evrenin işleyişine yön verdiği gerçeği ile yüzleşip fizik bilimi büyük oranda bu yöne kaymıştır. Günümüzde de madde ve enerji-ışık arasındaki etkileşimlerin anlaşılmasına yönelik çalışmalar geleceğimizi tayin etmek adına büyük önem teşkil etmektedir. Böylelikle insanlığın gelişimi ve merakı en yakın ilişkide olduğu madde dünyasına kaymış ve insan maddeyi araştırır duruma gelmiştir.

İnsanoğlunun yüzyıllar boyu devam eden bu merakı sayesinde madde, teknoloji alanında uygulama olanakları bularak yerini *malzeme* kavramına bırakmıştır. Günümüz teknolojisi yeni malzemelerin elde edilmesi ve mevcut malzemelerdeki gelişmelerden önemli derecede etkilenmektedir çünkü insanlığı derinden etkileyecek gelişmelerin yaşanacağı alanlardan birisi malzeme bilimidir. Malzemenin uygulama alanlarından en önemlilerinden birini yarıiletkenler ve *yarıiletken teknolojisi* oluşturmaktadır.

Yarıiletken tarihinde ilk göze çarpan olay 1947 yılında Bell laboratuvarında transistörün bulunması ve 12 yıl sonra Teksas Instruments tarafından entegre devrelerin üretilmesidir. Bilim ve teknoloji alanındaki bu atılımlar elektronik alanında bir devrim yaratmıştır. İkinci dünya savaşından sonra ise elektronik endüstrisinde hafif, az yer kaplayacak, güvenilir ve ucuz cihazlara ihtiyaç doğmuştur. Bu ihtiyaç teknolojiyi minyatürleşmeye doğru itmiş ve elektronik cihazlarda hacimce küçülmeler meydana gelmiştir. Bu andan itibaren araştırmalar daha küçük, daha hızlı, daha ucuz entegre devre yapımına yönelmiştir. Yarıiletken elemanlar bu küçülmede önemli bir rol üstlenmiştir. Teknolojik alandaki bu hızlı gelişmeler, kendisiyle beraber enerji problemini ve diğer sorunları da beraberinde getirmiştir. Özellikle 70'li yıllarda patlak veren petrol krizi ile fosil kaynaklı enerjilerin tükenebilir olduğu gözler önüne serilmiş ve 80'li yılların sonunda nükleer santrallerin çevreye verdiği olumsuz etkilerin fark edilmesi sonucunda çalışmalar yeni enerji kaynakları bulmaya yönelmiştir. Çevre faktörü göz önünde tutularak sürekli bir enerji kaynağı olan güneş pilleri üzerinde yapılan çalışmalar, yarıiletken ince filmlerinin gelişmesini sağlamıştır. Günümüzde, yarıiletken teknolojisinde mikro elektronik aygıtların küçülme süreci en uç noktalara ulaşmış ve artık nano-elektronik aygıtların üretilmesi konularında araştırmaların yapılmasına neden olmuştur. Aygıtların küçülmesiyle makroskobik dünyadan tamamen farklı fiziksel kuralların çalıştığı kuantum mekaniği dünyasına geçilmektedir. Kuantum mekaniğine dayanan bu yeni entegre devre teknolojisi ile tek elektron aygıtların yapımı mümkün olabilecektir. Yarıiletken elemanlar boyut bakımından küçük yapıldığı gibi üstün karakteristik özelliklere de sahiptir. Gelecekte de teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici unsurlarından birini yine yarıiletken teknolojisi oluşturacaktır.

Yarıiletken teknolojisinde önemli bir yere sahip olan ince filmlerin üretim avantajları;

- i. Hacimli malzemelerde olmayan ölçüde saf malzeme elde edilmesi,
- ii. Atomik büyütme dolayısıyla filme özgü malzeme özelliklerinin eldesi ve bu özelliklerin kontrol edilebilmesi,
- iii. Küçük geometrilerin üç boyutta oluşturulabilmesi ve homojenliğin kontrol edilebilmesi,

- iv. Ardişik iŖlemlere imkan vermesi, böylece çok katlı ve çok deęiŖik özelliklerde film elde edilebilmesi,
- v. Kalınlık, kristal yönlenmesi ve çok katlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkileri ve diğer boyut etkilerinin kontrol edilebilmesi,
- vi. Kaliteli malzemededen tasarruf sağlanması.
- vii. Hızlı, kolay kullanılabilir, endüstriyel ve ekonomik bir teknoloji olması sayılabilir (Demirci, 2006).

Bu avantajlara bağlı olarak ince filmler, çok katmanlı üretildiklerinde hacim özelliklerinden tamamen farklı bir Ŗekilde, yeni malzemeler gibi davrandıklarından elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler. Yüksek eksiton enerjisine sahip olmaları nedeniyle ıŖık üretme verimi diğer yüksek enerji aralıklı yarıiletkenlerden fazladır. Bu nedenle gösterge panellerde, LED ve lazerlerde kullanılma potansiyeline sahiptirler (Tozlu, 2011). In_2S_3 , CdS ve üçlü bileŖik yarıiletken ince filmler, gaz sensörleri, ıŖık yayan diyotlar, optik fiberler ve foto-elektrokimyasal gneŖ pillerinde, yakın UV' den yakın kırmızı altı bölgeye kadar pek çok amaçlı kullanılabilen geniŖ ve dar bant geçiren optik filtrelerin üretiminde ve gneŖ pillerinde, gerilim düzenleyici olarak yüksek gerilim veya dŖk akım elektronik uygulamalarda, savunma sanayinin ihtiyaı olan gece grŖ sistemlerinde, ısıl kameralarda, eŖitli aynalar ve özellikle enerji tüketimini azaltmakta kullanılan mimari camlarda (Tozlu, 2011), elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken/süperiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, devre elemanı yapımında, optiksel özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, giriŖim filtrelerinde, optiksel disklerde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karŖı korumada, sensörlerde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada (Sönmezoğlu vd., 2012) ayrıca yasak enerji aralıklarının geniŖ bir bölgeyi kapsamından dolayı kızılötesi (Infrared) detektörlerin görüntü sistemleri, yüksek enerjili radyasyon detektörleri, televizyon kamera tüplerindeki fotoiletken görüntü detektörleri, gneŖ pilleri, lazerler, elektrolüminesans diyotların teknolojisinde ve bilimsel alıŖmalarda oldukça fazla kullanılmaktadırlar (Demirci, 2006).

Kullanılan yarıiletken ince filmlerin optik, elektrik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi teknoloji açısından büyük önem arz etmektedir. Ayrıca bir ince filmin nanokristal büyüklüğü, malzemenin bant yapısını etkilediği için, malzemeyi oluşturan parçacıkların yeterince küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına neden olmaktadır (Sönmezoğlu vd., 2012). Bu nedenlerle yarıiletken ince filmler son yirmi yıl içerisinde oldukça cazip hale gelmişlerdir.

İnce film teknolojisinde en önemli malzemelerden biri saydam iletken oksit (SİO) malzemelerdir. Görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve yüksek elektriksel iletkenlik değerine sahip ince filmlere *saydam iletken oksit* adı verilir. Saydam iletken oksitler (Çinko Oksit (ZnO), İndiyum Tin Oksit (ITO), Kadmiyum Oksit (CdO)) son birkaç yıldır çok fazla ilgilenilen materyaller içerisinde yer almıştır. Bu materyaller, geçirgen ve iletken özelliklerinin her ikisine de sahip olmalarından dolayı endüstriyel ve bilimsel araştırmalarda çok geniş uygulamalara sahiptir (Özgür vd, 2005). Günümüzde ise özellikle güneş pillerindeki uygulamalarda, LED, ısı yansıtıcılar, foto termal dönüşüm sistem gaz sensörleri, optik pozisyon sensörleri gibi uygulamalarda SİO filmlerinin kullanımı önemli bir yer tutmaktadır. SİO filmleri farklı opto-elektronik uygulamalarda ucuz ve sağlam oldukları için giderek artan kullanıma sahiptirler. Son zamanlarda çinko oksit (ZnO) ince filmler yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin iyi sonuç vermesinden dolayı ümit verici oksit materyaller olarak ortaya çıkmışlardır (Nunes, et al., 1999).

SİO malzemeler arasında ZnO filmleri sahip oldukları optik ve elektriksel özellikleriyle beraber yüksek kimyasal ve mekanik kararlılıkları ve doğada çok miktarda bulunması ve dolayısıyla maliyetlerinin diğer oksit filmlere göre nispeten ucuz olması nedeniyle en öne çıkanlardan biridir (Nunes, et al., 1999).

Katkısız ZnO ince filmleri; güneş pili camlarında, gaz algılayıcılarında, yüzey ses dalga devrelerinde ve düz panel göstergelerinde elektronik ve opto-elektronik devre aygıtı olarak kullanılmakta (Natsume and Sakata, 2000) ve SİO filmleri arasında öne çıkmaktadırlar.

n-tipi saydam iletken oksit ince filmler, görünür bölgede optiksel geçirgenliği ile geniş bant aralıklı yarıiletkenlerdir. Bu filmler elektronik ve opto-elektronikte gaz sensörleri, ekranlarda geçirgen elektrot, ısıtmalı aynalarda ve güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılmaktadır (Lee and Park, 2004).

Al katkılı ZnO filmlerin saydam iletkenlik, ferromanyetizma, yarıiletkenler, pizoelektrik ve güneş pilleri gibi çeşitli uygulamaları vardır. Bu filmler düşük sıcaklıkta düşük özdirenç ve iyi optiksel bant aralığına ayrıca görünür bölgede geçirgen özelliğe sahiptirler (Bao, et.al., 2008). SiO₂ lar arasında Al katkılı ZnO filmler yüksek iletkenliğe sahip ve ucuz maliyetli olması bakımından göze çarpmaktadır (Benhaoua et al., 2014).

1.2. Amaç

Bu çalışmada amacımız; ZnO yarıiletken filmlerini araştırma/geliştirme çalışmaları için uygun olan, düşük maliyeti ve geniş alanlara çöktürme imkanı sağlamasıyla ön plana çıkan ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretmek ve fiziksel özelliklerini detaylı bir biçimde incelemektir. Bu amaç doğrultusunda; ZnO filmleri içerisine farklı oranlarda (%2, %4 ve %6) Al elementini katkılanarak ZnO:Al filmlerini üretmektir. Elde edilen yarıiletken filmlerin oda sıcaklığındaki optik absorpsiyonlarından yasak enerji aralıkları, x-ışını kırınım desenlerinden kristal yapısı, yüzey özellikleri ve elektriksel özellikleri gibi fiziksel niceliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2

YARIİLETKENLER VE İNCE FİLM TEKNOLOJİSİ

2.1. Yarıiletkenler

Malzemeler elektriği iletme durumlarına göre yalıtkanlar, iletkenler, yarıiletkenler olarak üçe ayrılır. Bu farklı özelliklerin ortaya çıkmasının nedeni, katıyı oluşturan atomların dış yörüngelerindeki elektron sayısı, kristal yapıdan gelen periyodiklik ve Pauli ilkesidir. Elektronlar için bu üç kuantum fiziksel olgu sonucu, enerji bantları, yasak enerji aralığı ve Fermi düzeyi oluşur. Fermi düzeyinin bant içindeki yerine veya yasak enerji bölgesine düşmesi hallerinde de farklı elektriksel özellikler gözlenir (Baysal, 2008).

Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği oda sıcaklığında yalıtkanlara göre daha iyi, iletkenlere göre daha zayıftır. Yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran en belirgin özellik, sıcaklık arttıkça iletkenliğin artmasıdır. İletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Oda sıcaklığında, metallerin özdirençleri 10^{-8} - 10^{-6} Ωcm arasında, yarıiletkenlerin özdirençleri 10^{-3} - 10^9 Ωcm arasında yalıtkanların özdirençleri ise 10^9 Ωcm ve üzeri arasında değişmektedir. Bu sınırlar keskin olmamakla birlikte özdirençleri 10^9 Ωcm ' den büyük olan maddelere yalıtkan denilir (Kittle, 1996).

Yarıiletkenlerin özdirençleri sıcaklık, optiksel uyarılma ve içerisine yerleştirilen katkı maddesi ile büyük ölçüde değiştirilebilir. Elektriksel özelliklerindeki bu çeşitlilik ve değişim elektronik aygıt tasarlanmasında yarıiletkenleri önemli kılmaktadır (Gökgöz, 2010).

Elektronlar en düşük enerjilerden yukarıya doğru enerji seviyelerini doldururlar fakat bir katıda atomların dalga özelliklerinden dolayı bazı enerji seviyeleri yasaklanmıştır. Kristal yapıda bantlar oluştuğundan sonra bantlar arası elektron geçişleri Pauli ilkesini ve istatistiksel dengeyi sağlayıncaya kadar devam eder. Değerlik bandı ile iletim bandı aralığına yasak enerji aralığı (E_g) denir. $T=0$ K' de tam dolu olan seviyeye

valans bandı denir. Valans bandındaki elektronlar iletme katılmazlar. Valans bandının üstündeki ilk boş seviyeye *iletim bandı* denir (Gökgöz, 2010).

Katıların enerji bant teoremine göre, valans bandı tamamen dolu ve iletim bandı tamamen boş olan katılara *yalıtkanlar* adı verilir. Yalıtkanlarda bu iki bant arasındaki yasak enerji aralığının geniş olması nedeniyle, oda sıcaklığında elektronların valans bandından iletim bandına geçmeleri olanaksızdır. Valans ve iletim bantları üst üste binen katılara ise *iletkenler* adı verilir. Tüm metaller bu gruba girerler. Valans ve iletim bantları arasındaki yasak enerji aralığı yalıtkanlarda olduğu kadar geniş olmayan katılara da *yarıiletkenler* adı verilir.

Yarıiletkenlerde mutlak sıfır sıcaklığında ($T=0K$) yarıiletkenin bütün elektronları valans bandında olduğu için elektriksel iletim gözlenmez. Bu sıcaklıkta yarıiletken mükemmel bir yalıtkan gibi davranır. Sıcaklık $T=0K$ 'den itibaren yükseltirse elektronlar termal enerjiyle yasak enerji aralığını geçerek, iletim bandına geçerler. Böylece iletim bandında elektronlar ve valans bandında ise holler, bir elektrik alan uygulandığında elektriksel iletme katkıda bulunurlar. Bu durum yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklıkla artması özelliğini açıklar (Dinek, 2006).

Yalıtkanlar için yasak enerji aralığı $E_g \geq 4eV$ yarıiletkenler için ise $0 < E_g \leq 4eV$ dir. Buradaki $4 eV$ değeri yaklaşık olarak alınan bir değerdir ve keskin bir sınırı belirtmez. Yarıiletkenler bant aralıklarına göre sınıflandırıldığında, yaklaşık olarak $0.5 eV$ 'in altında bir bant aralığına sahip yarıiletkenler *dar bant aralıklı yarıiletkenler* olarak adlandırılır. $2 eV$ ve $4 eV$ arasında bant aralığına sahip malzemeler ise *geniş-bant aralıklı yarıiletkenler* olarak adlandırılır (Klingshirn, 1997).

Atom yapılarına göre yarıiletkenler tipik (elementer) yarıiletkenler ve bileşik yarıiletkenler olmak üzere ikiye ayrılır. Periyodik tablonun en yaygın yarıiletken malzemelerin bulunduğu kısım III. Grup (B, Al, Ga, In), IV.Grup (C Si, Ge) ve V. Grup(P, As, Sb) elementleridir. Özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletkenler, tek cins atomdan meydana gelmiş olan ve periyodik tablonun IV. grubunda bulunan Ge ve Si tipik yarıiletkenleridir. Silisyum, büyük bir farkla, entegre devrelerde kullanılan en yaygın yarıiletken malzemedir. IV. grupta olan elmas yapıdaki karbon yalıtkanıdır ($E_g=5.5eV$). III-V bileşikleri de yarıiletkenlerin diğer

önemli bir sınıfını oluştururlar. Bu bileşikler periyodik tablonun üçüncü ve beşinci grup elementlerinin iki elementli bileşikler oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle elde edilirler. Bu gruba InSb, GaAs, GaP ve InAs örnek verilebilir. III-V bileşikleri kübik yapıda kristallenirler, bağlanma tipi de ağırlıklı olarak kovalenttir. Diğer bir grup yarıiletkenleri ise II-VI bileşikleri oluştururlar. II-VI bileşiklerinde bağlanma iyonik ve kovalenttir. Bu bileşikler hem kübik hem de hegzagonal yapıda kristallenirler. Bu grubun bileşiklerine CdO, ZnO, CdS, ZnS, CdZnS ve CdSSe örnek verilebilir. Ayrıca üç elementli bileşik yarıiletkenler de oluşturulabilir. Bu şekilde bileşiğe belirli miktarlarda farklı bir elementin katkılanmasıyla oluşturulan alaşım yarıiletkenlere örnek olarak $Al_xGa_{1-x}As$ verilebilir, burada x alt indisi en düşük atomik numaralı elementin yüzdesini gösterir. Malzeme özellikleri seçildiğinde esneklik sunan daha karmaşık yarıiletkenler de oluşturulabilir.

Yarıiletkenlerin tipi iletim bandındaki elektronların ve değerlik bandındaki hollerin yoğunluklarına bakılarak belirlenir. İletim bandındaki elektron yoğunluğu değerlik bandındaki hol yoğunluğuna eşit ise bu yarıiletkenlere has, eşit değilse has olmayan yarıiletken denir (McKelvey, 1966). Uygun bir malzemeyle bir yalıtkanın katkılanması sonucunda n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler elde edilir. Donör konsantrasyonu daha yüksek olan malzemelere n-tipi, akseptör konsantrasyonu daha yüksek olan malzemelere ise p-tipi denir.

2.2. Yarıiletken İnce Filmler

Yarıiletken filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, filmi destekleyerek filmin oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan yarıiletken malzemelerdir (Bilgin, 2003).

Yarıiletken ince filmler, elde edilme yöntemlerine ve kullanılan materyallere göre genel olarak üç grupta toplanmaktadır. Bu gruplar; homoepitaksiyel filmler, heteroepitaksiyel filmler ve polikristal filmlerdir. İnce dilim alttaşlar üzerinde tek kristal yarıiletken tabakaların büyütülmesini içeren sürece *epitaksi* denilmektedir.

Homoepitaksiyel filmler, tek kristal film üzerine aynı materyalden tekrar büyütme ile oluşturulur. Si alttaş üzerine Si (Si/Si), GaAs üzerine GaAs büyütülmesi (GaAs/GaAs). *Heteroepitaksiyel filmler*, farklı materyallerden yapılmış tek kristal taban üzerine aynı kristalden film büyütülmesidir. Örnek olarak GaAs üzerine büyütülmüş $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ verilebilir. *Polikristal filmler*, genellikle amorf tabanlar (cam, NaCl gibi) üzerine film oluşturmazdır. ZnO ve CdS örnek olarak verilebilir. Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel filmler genellikle 1 μm kalınlıktan daha büyüktürler. Polikristal filmler ise genellikle 1 μm ' den daha az kalınlıkta olup, bunlara *ince filmler* adı verilir (Atay, 2001).

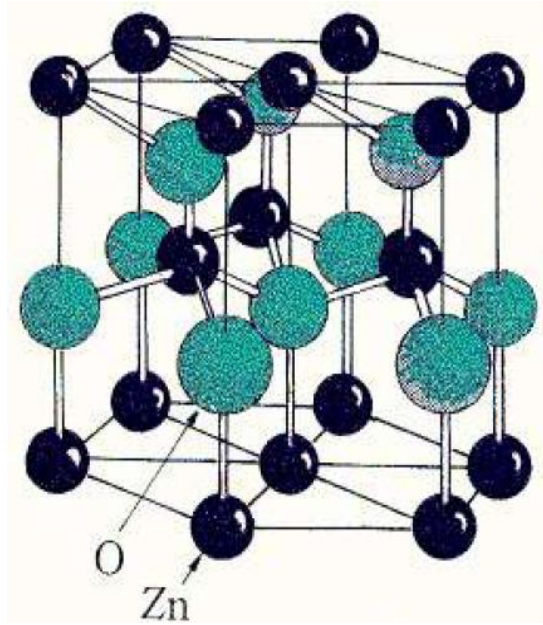
Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel yöntemle elde edilen ince filmler, gelişmiş teknoloji gerektirmesi nedeniyle maliyeti oldukça yüksektir. Polikristal filmler daha düşük maliyetli yöntemlerle elde edilirler. Polikristal filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerine büyütülebilen, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken foto-detektörler gibi birçok uygulama alanı olan, basit ve değişik yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir (Sze, 1981). Bu nedenle polikristal filmler akademik araştırmalarda da yaygın olarak kullanılırlar.

2.3. Çinko Oksit Filmleri

ZnO bileşiği elektromanyetik spektrumun geniş bir aralığında yüksek geçirgenliğinden (görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenlik) dolayı saydam bir malzeme olarak davranış gösterir. Bu nedenle saydam iletken oksit sınıfına girmektedir. ZnO' nun UV-VIS spektrumu verimli (keskin) bir soğurum kenarına sahiptir. ZnO bileşiği 10^{-3} – 10^{+2} Ωcm bölgesinde bir elektriksel özdirence sahiptir (Demirci, 2006; Özbayraktar, 2006).

Periyodik tablonun II. grubuna ait olan çinko ve VI. grubuna ait olan oksijenden oluşan ve II-VI grubu yarıiletken olarak adlandırılan ZnO doğal haliyle yer kabuğunda mineral çinko taşı olarak bulunmaktadır (Çelik, 2005). Çinkonun doğada bol miktarda bulunması ve ucuz bir malzeme oluşu çinko oksit ince filmlerin maliyetini düşürmektedir (Lee and Park, 2004; Djelloul and Aida, 2010). Ticari olarak kullanılan

ZnO' nun çoğu sentetik olarak üretilmektedir (Erdoğan, 2010). ZnO, hegzagonal wurtzite yapı, kübik çinko sülfür yapı ve nadiren kübik kaya tuzu yapıda kristalleşebilir. ZnO bileşiği çoğunlukla Şekil 2.1'de verilen hegzagonal wurtzite yapıda kristallenmektedir ve örgü sabitleri $a=3.24982 \text{ \AA}$ ve $c = 5.20661 \text{ \AA}$ ' dur (Hardnegel, et al., 1995). ZnO ince filmlerinin oda sıcaklığında direkt bant aralığı $\sim 3,37 \text{ eV}$ olup yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir (Zhao, et al.,2005). Saf ZnO renksiz ve geçirendir (Erdoğan, 2010).



Şekil 2.1. Hegzagonal yapıdaki ZnO bileşiği (Söyleyici, 2011).

Saydam iletken oksit olan ZnO bu tipik özelliklerinden dolayı başta güneş pilleri olmak üzere, kimyasal sensörlerde, elektro-lüminesans aygıtlarda, Schottky diyotlarında yansıtıcı aynalarda, yüksek frekanslı yüzey aygıtlarında, UV dedektör, LD'ler, LED'ler gibi optiksel aygıtlarda, piezoelektrik bir malzeme olmasından dolayı yüzey ses dalga (SAW) aygıtlarında ve ultra yüksek frekans elektro transistorlerinde kullanılabilen çok geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Bunlara ek olarak ZnO' nun yüksek kimyasal, ısıl (termal) ve mekanik kararlılığa sahip olması kullanım alanlarını genişletmektedir (Bacaksız, et al., 2010; Özbayraktar, 2006; Çelik, 2005).

Katkısız ZnO genellikle n-tipi karaktere sahiptir. Katkısız ZnO' da n-tipi iletkenliğin stokiometriden sapmadan dolayı meydana geldiği ileri sürülmektedir. Araya sıkışmış oksijen ve çinko eksiklikleri olası akseptör düzeyleri yaratabilmesine karşın, serbest yük taşıyıcılar oksijen boşlukları ve interstitial (aradurum) çinko ile bağlantılı olarak donör düzeylerden kaynaklanır. Hazırlama metodu ne olursa olsun, bütün katkısız ZnO iletken filmler uzun vadede kararsız elektrik özelliklere sahiptirler. Bu durum oksijenin kimyasal olarak adsorbsiyon olması ve sonra da desorbsiyon olması nedeniyle ZnO filmlerinin yüzey iletkenliğinde değişiklik meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bu sebeple ZnO ince film içerisine hidrojen girmesi olasıdır (Özbayraktar, 2006). İletkenlik temelde farklı konumdaki Zn atomlarının fazlalığından kaynaklanmaktadır. Oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda iletkenlik, verici (donör) seviyesindeki kusur ve safsızlık atomlarının elektronlarının ısısal hareketleri nedeniyle meydana gelmektedir (Natsume, et al., 2000).

ZnO iletken bir malzemedir ve filmlerinin elektrik özellikleri büyük ölçüde kaplama metoduna, katkılandırmaya, ısıtma işlemi (tavlama) ve oksijenin kimyasal absorpsiyonuna bağlıdır (Demirci, 2006). Bu etmenlerle elektrik özellikleri kontrol edilebildiği gibi ZnO'nun birçok özelliğinin de gelişmesi sağlanır. Ancak ZnO ince filmlerin düşük iletkenliğinden dolayı yaygın olarak kullanıldığı gaz algılayıcılarında filmlerin herhangi bir ısı işlemine (tavlama) ve katkılandırmaya maruz kalması istenilmez. Çünkü bu işlemler ZnO ince filmlerin iletkenliğinin artmasına neden olur (Ristov, et al., 1987).

ZnO filmlerinin yapılarına uygun elementlerin katkılanması ile yüksek elektriksel iletkenlik gösterirler (Ergin, et al., 2009). ZnO ince filmlerini Al, B, In, Ga gibi III. grup elementleri ile kontrollü olarak katkılandırmak mümkündür. Düşük öz dirençli ZnO ince filmler geçirgen omik kontaklar olarak kullanılabilirler (Özbayraktar, 2006). ZnO' ya Al katkılanması ile elde edilen ZnO:Al ince filmlerinin fotovoltaik uygulamalarda saydam iletken oksit olarak kullanılabilmesi bir avantajdır. Al ve Zn elementlerinin her ikisi de doğada bol bulunmaları, toksik etki göstermemeleri ve düşük maliyetli olmaları nedeniyle bilimsel araştırmalarda tercih edilir (Bacaksız, et al., 2010).

BÖLÜM 3

YARIİLETKEN FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ

ZnO ince filmler 1 nm' den birkaç μm ' ye kadar uzanan kalınlık bölgesinde çoğunlukla depolama yoluyla elde edilebilmektedirler. Günümüzde kullanılan pek çok ince film depolama tekniği vardır. Bunlar istenilen özellik ve kalitede ince film üretimi yapılabilmesi için çeşitli sınıflara ayrılmışlardır. İnce filmlerin üretilmesinde moleküler demet epitaksi (moleküler beam epitaxy, MBE), püskürtme (sputtering), elektron demet buharlaştırma (electron beam evaporation), kimyasal buhar biriktirme (chemical vapor deposition) gibi vakum gerektiren teknikler ve elektro-depozisyon, kimyasal püskürtme (spray pyrolysis), kimyasal banyo depolama (chemical bath deposition) vakum gerektirmeyen teknikler kullanılmaktadır (Kaipeng, et al., 2008; Ergin, et al., 2009; Lee and Park, 2004; Ceylan, 2012; Ristov et al., 1987).

3.1. Kimyasal Püskürtme Tekniği

Kimyasal püskürtme tekniği ince film şeklindeki malzemelerin tekniğidir. Kimyasal püskürtme; spray pyrolysis, çözelti püskürtme veya sıcak püskürtme yöntemi olarak da adlandırılmaktadır. Katı filmler kimyasal reaksiyonlar sonucunda tabanlar üzerinde oluştuğu için bu teknik kimyasal bir teknik olarak bilinir. Püskürtme metodu kullanılarak ince film oluşumunun prensibi hazırlanan sulu çözeltinin mesela metal bir tuz çözeltisinin karıştırılarak ısıtılmış bir altlık üzerine, hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtme işleminden ibarettir. Damlacıklar, plaka şeklinde bir yapının üzerine yayılarak altlık yüzeyi üzerinde etki yaparlar ve termal (ısısal) ayrışmaya maruz kalırlar. Film, ısıtılmış altlık üzerindeki oksitlere dönüşerek üst üste binmiş metal tuz plakalarından oluşur. Bu yöntemle elde edilen filmler polikristal yapıda olup yüksek özdirence ve düşük mobiliteye sahiptir. Polikristallerin elde edilmesinde kullanılan yöntemler daha basit ve ucuzdur (spray pyrolysis yöntemi gibi). Polikristal filmler; güneş pilleri, lazerler, fotodedektörler, diyotlar gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir fakat polikristal verimliliği tek kristallere göre daha düşüktür.

Püskürtme yöntemi ile film elde etme çalışmaları 1940'lı yıllara dayanmaktadır. Bu yöntem ile ilgili yapılan ilk çalışmalar ikili bileşiklerle başlamıştır. Mochel 1951 yılında hava yardımıyla SnCl_2 çözeltisini püskürterek SnO_2 filmlerini elde etmiştir. 1960'lı yıllarda Chamberlin ve Skarman püskürtme yöntemiyle geniş yüzeyli CdS ve CdSe filmlerini elde etmişlerdir. Bazı yarıiletken filmlerin ışığa duyarlı olması, bunların güneş pili olarak üretilmesini gündeme getirmiş, Fahrenburch ve Bube tarafından püskürtme yöntemi ile ilk güneş pilleri CdS/CdTe yapılmıştır. 1970 yılından itibaren ise bu yöntemle üçlü, dördü ve beşli yarıiletken filmler elde edilmeye başlanmıştır (Zor, 1982; Fahrenbruch, 1977).

Kimyasal Püskürtme yöntemi yarıiletken ince film üretme teknikleri arasında en ekonomik ve pratik olanıdır. Bu yöntemin avantajları; enerji tüketiminin az olması, kısa sürede malzeme üretiminin sağlanabilmesi (film büyüme hızının yüksek olması), üretim işleminin adım adım takip edilebilmesi, geniş yüzeylere (cm^2 mertebesinde) film çöktürülebilmesi, üretilen malzeme özelliklerinin parametrelerin ayarlanması ile kontrol edilebilir ve değiştirilebilir olması ve farklı atom katkılanmasının basit olmasıdır. Kimyasal püskürtme tekniği bu avantajlarından dolayı son yıllarda çok kullanılan bir teknik olmuştur (Patil, 1999; Bacaksız, et al., 2010).

Kimyasal püskürtme tekniği, homojen kalınlıklı malzemelerin üretilmemesi, çöktürme hızının düşük olması, metal ve tek kristal ince filmlerinin elde edilememesi ve bu nedenle film kalitesinin düşük olması gibi dezavantajlara sahiptir. Kimyasal püskürtme tekniği ultrasonik püskürtme başlıklı bir parça eklenerek geliştirilebilir. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme (UKP) tekniği daha homojen ve düzgün kalınlıklı filmlerin üretilmesine olanak sağlamaktadır. UKP tekniği diğer birçok film hazırlama tekniklerinden farklı olarak, hem uygulanabilirlik olarak basit hem de malzeme fiyatları açısından maliyeti düşük olan bir tekniktir (Bilgin, et al., 2004). UKP tekniği, yüksek kalitede taban veya kimyasal gerektirmez. UKP tekniği geniş ölçekli üretimler için kullanılabilir (Ajayi, et al., 1997). Bu çok yönlü teknik kullanılarak çok tabakalı filmleri bile hazırlamak mümkündür (Perednis and Gauckler, 2004). Özellikle, oksitli film yapımında, ikili ve üçlü gruplardan oluşan filmlerde ve Cu içeren filmlerin elde edilmesinde kullanılır. Aynı zamanda son yıllarda süperiletken ince film yapımında bu

teknik başarıyla uygulanmaktadır (Kılınç, 2006). Püskürtme tekniği uzunca bir süre cam endüstrisinde ve güneş pili yapımında kullanılmıştır.

3.2. UKP Tekniğine Etki Eden Parametreler

Kimyasal püskürtme tekniğinde elde edilen yarıiletken malzemelerin fiziksel özelliklerini etkileyen deneysel parametreler; püskürtme çözeltisinin konsantrasyonu ve miktarı, taban sıcaklığı, püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, kullanılan katkı elementinin cinsi ve miktarı, püskürtme hızı ve zamanı, taşıyıcı gaz ve tabanın cinsidir. Bu deneysel parametrelerin değiştirilmesi ile yarıiletken malzemelerin kalınlığı, yasadaki enerji aralığı, elektrik ve optik özellikleri ve filmin kalitesi değiştirilebilir (Kırmızıgül, 2008; Mansur, 2007).

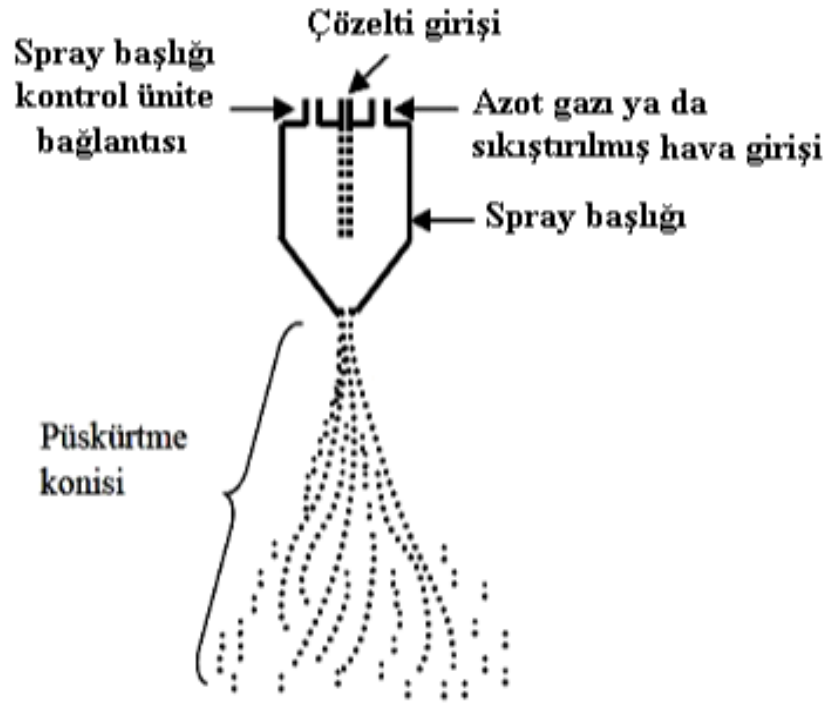
Başlangıç Çözeltisi: Kimyasal püskürtme tekniğinde başlangıç çözeltisi püskürtme başlığı kullanılarak atomize edilir ve ince damlacıklar halinde filtreli bir taşıyıcı gaz yardımı ile tabanlar üzerine püskürtülür. Başlangıç çözeltisi; filmin yapısını, saflığını ve uygulama alanını doğrudan ilgilendirir. Çözücü, tuz çeşidi, tuzun konsantrasyonu ve katkı maddeleri başlangıç çözeltisinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilediğinden filmin yapısı ve oluşan filmin özellikleri başlangıç çözeltisinin bileşenleri değiştirilerek farklılaştırılabilir.

Püskürtme Kabini: Üretim esnasında oluşan partikülleri ve yabancı maddeleri, oluşturulacak ince filmde uzak tutmak ve içeride oluşan zararlı gazların dışarıya çıkmasını engellemek amacıyla kullanılır. Boyutları 1x1x1 m ebatlarında olan, arası yalıtılmış çift katlı paslanmaz çelikten oluşan kübik bir bölmedir. Püskürtme odası içerisinde üretim esnasında oluşan boşaltma gazları, salyangoz fan kullanılarak, içi kısmen su dolu kapalı bir kaptan geçirilir ve bir boru ile temizlenmiş hava olarak dışarı atılır.

Püskürtme (Spray) Gazı: Çözeltinin atomize edilmesini sağlayan gaza püskürtme gazı denilmektedir. Püskürtme gazı olarak basınçlı hava ya da azot (N₂) gazı kullanılabilir. Püskürtme gazının basınç değerlerinin artırılması cam tabanların hızlı soğumasına, azaltılması da bozuk film oluşumuna sebep olmaktadır (Gürcan, 2006).

Püskürtme Başlığı: Püskürtme başlığı, diğer adıyla atomizer, birinden çözeltilinin diğerinden taşıyıcı gazın girdiği eş merkezli iki giriş ve başlangıç çözeltilisinin atomize edilerek tabanlar üzerine püskürtüldüğü eş merkezli iki çıkışa sahiptir. Püskürtme başlığı ile etkili bir atomizasyon sağlayabilmek için hava akış yoğunluğunun sıvının akış yoğunluğuna eşit veya daha küçük olması gerekmektedir. Akış hızında ani değişiklikler taban sıcaklığının kontrolünü zorlaştırmakta ve düşük olması ise atomize edilmiş damlacıkların tabana daha geç ulaşmalarında veya tabana ulaşmadan buharlaşmalarına neden olmaktadır. Ayrıca püskürtme hızının yüksek olması film kalınlığını arttırırken, düşük olması film kalınlığının azalmasına yol açmaktadır (Şendil, 2010). Püskürtme başlığının geometrisi; püskürtme yapısını, damlacıkların boyutunu ve püskürtme oranını önemli ölçüde etkiler ve bunun sonucunda elde edilen filmlerin oluşma kinetiği ile kalitesi belirlenir. Püskürtme ağzının geometrisinin zamanla aşınmadan dolayı bozulması söz konusu olabilir. Bu durumda püskürtme konisinin biçimi bozulur ve filmlerin fiziksel özellikleri olumsuz etkilenir (Köse; 1993). UKP tekniğinde püskürtme başlığı osilatör adı verilen bir güç vericisine bağlanır. Bu sayede belirli frekansta gönderilen ultrasonik dalgalar püskürtme çözeltilisinin daha iyi atomize olmasını sağlar. Böylece damlacık boyutu küçülür ve homojen dağılımlı kaliteli filmler üretilir.

Püskürtme Süresi: Püskürtme süresi üretilen filmlerin fiziksel özelliklerini ve kalitesini önemli derecede etkileyen bir üretim parametresidir. UKP tekniğinde püskürtme zamanının uzun veya kısa olmasına göre film kalınlıkları değişmektedir (Erdoğan, 2012).



Şekil 3.1. Püskürtme yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ile püskürtme konisinin şematik gösterimi (Arabacı, 2001).

Çözelti Akış Hızı: Elde edilecek filmlerin kalitesi açısından bu parametre oldukça önemlidir. Çözelti akış hızının artırılması gözenekli filmlerin oluşmasına, azaltılması ise enerji ve zaman kaybına neden olmuştur. Püskürtülecek çözeltilerin akış hızları, deneme yanılma yolu ile belirlenerek en uygun akış hızı bulunur. Etkili bir atomizasyon sağlayabilmek için; hava akış yoğunluğunun sıvının akış yoğunluğuna eşit ya da küçük olması gerekir. Çözelti akış hızını istenilen değerde tutmak için bir flowmetre kullanılır.

Taban Sıcaklığı: Taban sıcaklığı elektrik ısıtıcısı ile sağlanır. Taban sıcaklığının kontrolü ise; demir konstantan termo-çift (ısıl çift) ile yapılır. Taban sıcaklığının parametre olarak etkisi; filmlerin pürüzlenmesi, çatlaması, parçalanması ya da kristallenmesi şeklindedir. Sıcaklık arttırıldığında film yapısı çatlamış halden mikro-gözenekli yapıya dönebilir.

Tavlama: Malzemelerin fiziksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılan ısı işleme tavlama denir. Tavlama sıcaklığına göre numunenin elektriksel özdirencinde ve yasak enerji aralığında ne gibi değişiklikler olduğu gözlenir. Bu yöntem ince film üretiminden sonra, oluşan filmin yüzeyindeki zayıf bağlı atomlardan kurtulmak için uygulanır. Böylelikle elde edilen filmdeki kirliliği azaltır. Kullanılan malzemeye göre tavlama sıcaklığı belirlenir. Tavlama sıcaklığı; kullanılan malzemenin ve tabanın ergime sıcaklığından düşük olmalıdır. Tavlama esnasında filmde ısı etkisiyle yeniden kristalleşme oluşmamasına dikkat edilir.

BÖLÜM 4

YARIİLETKEN FİLMERİN KARAKTERİZASYONU

4.1. Yarıiletken Filmlerin Yapısal Özellikleri

Yarıiletken malzemelerin teknolojiye kullanım alanlarını belirlemek için yapısal özelliklerinin iyi bilinmesi gerekir. Kristal yapısı tayin edilmeyen bir maddenin fiziksel özellikleri tam olarak belirlenemez. Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım tekniklerini kullanmak gerekir.

4.1.1. X-Işını Kırınımı

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerin katıya özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği x-ışını kırınımıdır (Cullity, 1996).

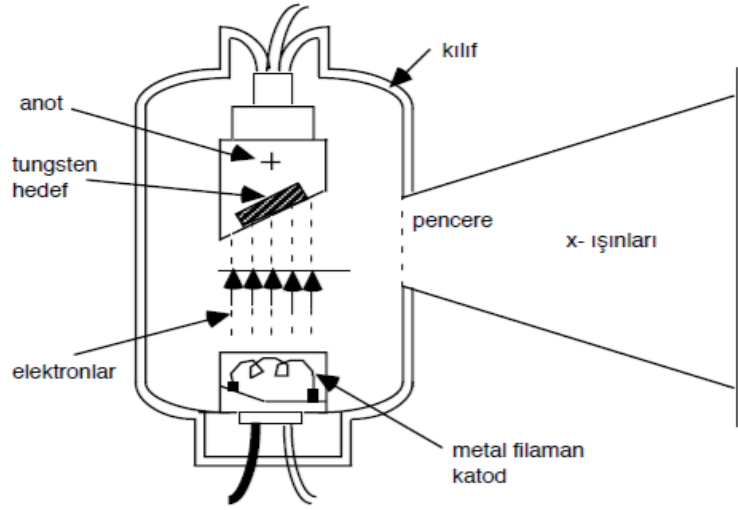
Günümüz görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturan ve tıp biliminde yeni bir çağ açan x-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiş ve Max van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri x-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir (Cullity, 1996).

Görünür ışık kullanılarak kristalin içyapısı hakkında bilgi edinilemez. Kristal yapıları inceleyebilmek için dalga boyları görünür ışığa göre çok daha küçük olan ve atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir olan elektromanyetik dalgalara ve madde dalgalarına ihtiyaç vardır. X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen ve dalga boyları, atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte olup yaklaşık olarak 0.1 Å ile 100 Å

arasında değişen kısa dalga boylu yüksek enerjili elektromanyetik dalgalardır (Smith, 1990). Kırınım deneyleri için yalnızca dalga boyu 2 Å-0.1 Å arasında olan kısa dalga boylu x-ışınları kullanılır. Bu x-ışınlarının dalga boyları, bir malzemedeki atomlar arası uzaklık ile aynı mertebede olduğu için, x-ışınları kırınım yöntemi, bir malzemedeki atomlar ve moleküllerin düzenlerini incelemenin en uygun yöntemidir. X-ışınları, malzemenin içine girebildiğinden malzemenin kristal ve iç yapısı hakkındaki bilgileri deneysel olarak görülebilir yapmaktadır (Cullity, 1996). Elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile mor ötesi ışınlar arasında yer alırlar. Bundan dolayı, kristal ve moleköl yapıları x-ışınlarına maruz kaldığında, yapıcı ve yıkıcı girişim gibi olgular gözlemlenebilmektedir (Bütün, 2007).

4.1.2. X-Işını Tüpü

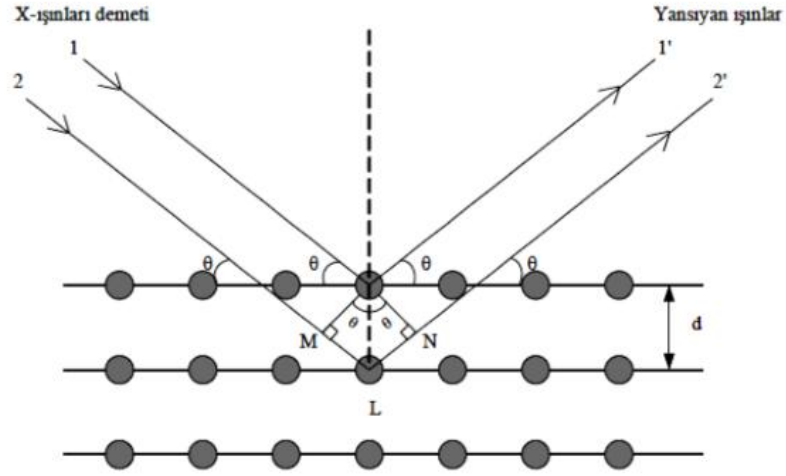
X-ışını tüpü yüksek voltajlı bir katot ışını tüpüdür. Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmuştur. Bir ucunda anot (pozitif elektrot), diğer ucunda katot (negatif elektrot) bulunur ve bunların her ikisi de lehimle sıkıca mühürlenmiştir. Katot, ısıtıldığında elektron salan tungsten materyalinden yapılmış bir flamandır. Anot, kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonundaki metal hedeften oluşur. Anot ve katot arasında yüksek voltaj uygulandığında katot flamanda elektron yayınlanır. Bu elektronlar yüksek gerilim altında anoda doğru hızlandırılır ve hedefe çarpmadan önce yüksek hızlara ulaşır. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak bir foton yayınlanır. Oluşan x-ışını demeti cam zarfın içindeki ince cam pencereden geçer. Bazı tüplerde tek dalga boylu x-ışını elde etmek için filtre kullanılır. Hareketli bir elektronun kinetik enerjisi vardır. Yüksek hıza sahip bir elektron tungstene çarpınca bir tungsten atomu ile çarpışır. Elektron durdurulana kadar birçok atomla çarpışmak zorunda kalabilir. Elektronun durdurulması sırasında kaybedilen kinetik enerjinin yüzde biri veya daha az kısmı x-ışını ışımasına, geri kalan kısmı ise ısı enerjisine dönüşür (Bütün, 2007).



Şekil 4.1. X-ışını elde etmekte kullanılan Röntgen tüpü (<http://www.slideshare.net/>).

4.1.3. Bragg Yasası

Bragg yasası, x-ışınları kırınımının temelidir. X-ışınları, atomların elektronları ile etkileşir. X-ışını fotonları elektronlar ile çarpıştığında bazı fotonlar geliş doğrultusundan saparlar. Eğer saçılan x-ışınlarının dalga boyları değişmemiş ise, buna esnek saçılma denir. Bu esnek saçılan x-ışınları, saçılma deneyinde ölçülen x-ışınlarıdır. Farklı atomlardan saçılan x-ışınları birbirleriyle etkileşir ve eğer bir kristalde olduğu gibi atomlar periyodik bir düzene sahipse, saçılan x-ışınları keskin bir etkileşme maksimumu (yansıma şiddeti) verecektir. Böylece kırınım deseninin ölçümü, bize bir malzemedeki atomların dağılımını bulmamıza izin verecektir. Bir x-ışını saçılma desenindeki yansıma şiddetleri, doğrudan atomlar arası uzaklıklar ile ilgilidir. Şekil 4.2' deki gibi iki boyutlu bir periyodik atom düzeni ile bir x-ışını demetinin etkileşmesini göz önüne alalım. Bu durumda kristal düzleminden yansıyan ışın, gelen ışın gibi düzlem ile aynı θ açısı yapacaktır. Paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar, yapıcı ya da yıkıcı girişimleri sonucu yol farkından dolayı, birbirlerini ya kuvvetlendirir ya da zayıflatırlar. Girişim yapıcı ise 1' nolu ve 2' nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalgaboylarının tam katlarına eşittir (Cullity, 1996; Dikici, 1993).



Şekil.4.2. Bir kristalde x-ışını kırınımı (Ladd and Palmer, 1978).

Düzlemler arası uzaklığı d olan düzlemler için, saçılmanın olma koşulu;

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

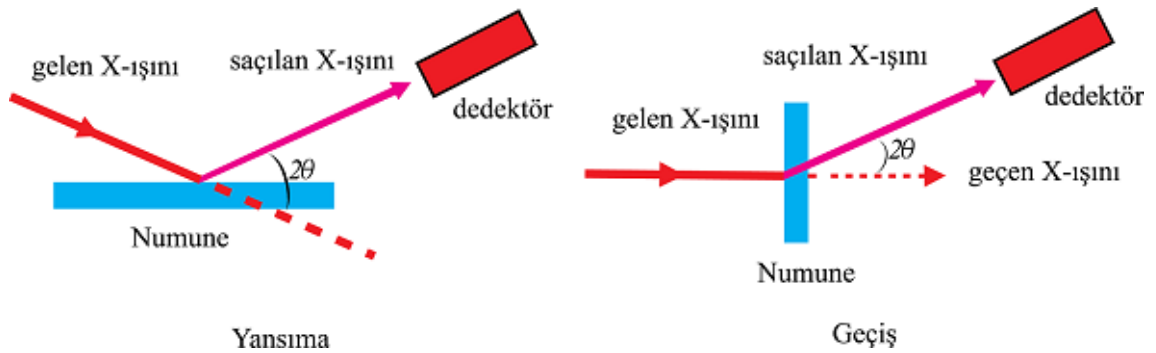
ile verilir. Bu eşitlik Bragg kanunu olarak bilinir ve bu yasa paralel örgü düzlemleri tarafından saçılan x-ışınlarının yapıcı girişimi için gerekli olan koşulu öngörür. Burada; λ : X-ışınının dalga boyu, θ : saçılma açısı, n : tam sayı, d : düzlemler arası uzaklıktır (Cullity, 1996).

Bragg yasası, kırınımın olabilmesi için λ ve θ ' nin uyumlu olmasını gerektirmektedir. Verilen herhangi üç boyutlu bir kristale rastgele bir açıyla çarpan λ dalga boylu tek renkli x-ışınları genellikle yansıtılamayacak dolayısıyla bir kırınım deseni oluşamayacaktır. Kırınımın oluşması için bir rastlantı gerekir ve bu rastlantıyı sağlamak için de ya dalga boyu ya da açının taranması gerekmektedir. λ ve θ ' nin değişme durumuna göre üç temel kırınım yöntemi vardır. Bunlar: 1. Laue Yöntemi (λ değişken, θ sabit), 2. Döner Kristal Yöntemi (λ sabit, θ değişken), 3. Toz Yöntemi (λ sabit, θ değişken) dir. Bu çalışmada kullanacağımız yöntem toz kristal yöntemidir (Ulutaş, 2009).

4.1.4. X-Işını Toz Kırınım Tekniği

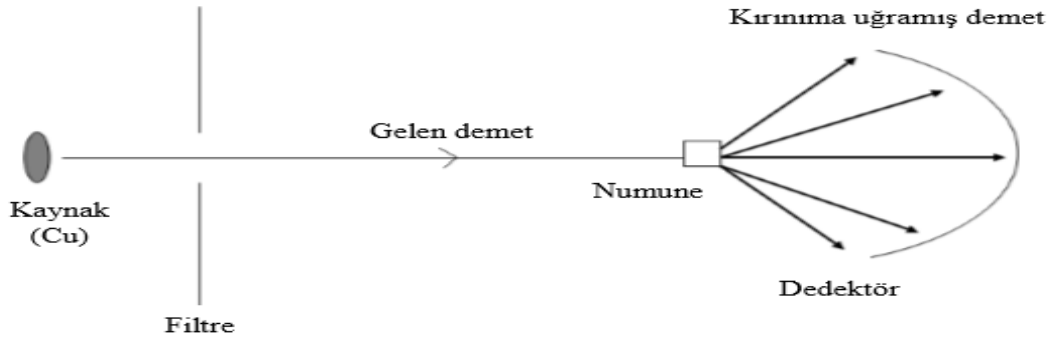
X-ışını toz kırınımı (XTK) malzemelerin kristal yapısını belirlemek için kullanılan en yaygın yöntemdir. İsminden de anlaşılacağı gibi, bu yöntemde toz örnekler kullanılır. Toz terimi, örnekteki kristallerin rastgele düzenlendiği anlamındadır. Toz bir kristalden iki boyutlu saçılma deseni alındığında, bu desen kristaldeki değişik d uzaklıklarına sahip düzlemlerden saçılmış yansıma şiddetlerini gösterir. Yansıma şiddetlerinin yerleri ve şiddetleri, malzemenin kristal yapısını belirlemek için kullanılır. Örneğin grafit ile elmasın ikisi de karbon atomlarından yapılmasına rağmen, grafitin saçılma deseni ile elmasın saçılma deseni birbirinden çok farklıdır. X-ışını kırınımı ile elde edilen desenler malzemenin karakteristik bir özelliğidir ve her malzeme için farklı bir kırınım deseni elde edilir. Yani x-ışını toz kırınım deseni her kristalin parmak izidir (Cullity 1978). X-ışını toz kırınım deseni Şekil 4.3' te görüldüğü gibi ya yansıma ya da geçiş geometrileri kullanılarak alınır. Toz örnekte kristaller rastgele dağılmış olduğu için, her iki yöntem de aynı deseni verecektir (Cullity, 1996).

X-ışını kırınım desenleri kalınlık, kimyasal bileşim, amorf, tek kristal ya da polikristal durum, kristalografik yönelim, örgü parametreleri ve tane büyüklüğü hakkında bilgi verebilmektedir (Murt and Gulner, 1969).



Şekil 4.3. Yansıma ve geçiş geometrili kırınım metrelerinin şekilsel gösterimi (Dinçer, 2005).

Modern x-ışını cihazlarında kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısı 2θ 'nın kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir. Desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir. X-ışını kırınım desenleri ASTM (American Society for Testing Materials) kartlarından yararlanılarak incelenir.



Şekil 4.4. X-ışınları toz difraktometresi.

Bir polikristal malzeme kristalografik yönelimleri birbirinden farklı olan tanelerden oluşur. Tanelerin yönelimleri bazı doğrultular için az sayıda ve bazı doğrultular için ise çok sayıda olabilir. Tanelerin yöneliminin en çok sayıda olduğu doğrultu *tercihli yönelim* olarak adlandırılır. X-ışınları kırınımı verilerinden yararlanılarak farklı kristalografik yönelimler belirlenebilir. Kristalin tercihli yönelimini belirlemek için yapılanma katsayısı TC (Texture coefficient) kullanılır. Tercihli yönelimleri belirlemek amacıyla yapılanma katsayısı TC için aşağıda verilen ifade kullanılarak Haris analizi gerçekleştirilir (Barrett and Massalski, 1980).

$$TC(h_i k_i l_i) = \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \right]^{-1} \quad (4.2)$$

Burada;

$I_0(h_i k_i l_i) = (h_i k_i l_i)$ düzleminin standart şiddetini,

$I(h_i k_i l_i) =$ aynı düzlemin gözlenen şiddetini,

$N =$ kırınım deseni üzerindeki piklerin toplam sayısını ifade eder.

Tercihli bir yönelme için $TC (h_i k_i l_i)$ değeri birden büyük olmalıdır (Nair et. Al., 1998; Connolly, 2003).

Büyük boyutlu tanelerin varlığında Bragg açısının tam ve kesin değerlerinde kırınım pikleri gözlenir. Ancak tane boyutu küçük ise net sonuç Bragg açısı etrafında kırınım piklerinin genişlemesidir. Küçük tanelerde Bragg açısından olan küçük sapmaların birbirini tam yok edememesi ile ilgili olan kırınım piklerindeki bu genişleme *parçacık boyutu genişlemesi* olarak bilinir. Bu kavram cihaza bağlı etkilerden kaynaklanan genişlemeden farklıdır. Çoğu durumda parçacık boyutu genişlemesi $1 \mu\text{m}$ ' den büyük tane boyutları için gözlenemeyecektir. XRD metodu kullanılarak ince filmlerin tanecik büyüklükleri aşağıda verilen Scherrer formülü kullanılarak hesaplanabilmektedir (Blakemore 1989). Bir kırınım pikinin genişlemesi (β), ortalama tane boyutuna (D) Scherrer formülü ile bağlıdır.

$$D = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.3)$$

Burada; $D =$ tane boyutu, $\beta =$ ilgili kristal yönü için yarı pik genişliği ve $\theta =$ Bragg açısıdır (Mamazza et. al., 2005). Kristal büyüklükleri doğrudan kristalin kalitesi hakkında bilgi verir ve XRD ile elde edilen kırınım pikinin yarı yükseklik pik genişliği ile ters orantılıdır (Blakemore 1989).

Bir malzemedeki deformasyon iki tip kırınım etkisine neden olabilir. Eğer deformasyon düzgün ise (çekme veya sıkışma) makro gerilme olarak adlandırılır ve desendeki kırınım piklerinde kaymaya neden olur. Bu durumda birim hücre mesafeleri

daha büyük ya da daha küçük olacaktır. Makro gerilme örgü parametrelerini değiştirerek piklerde kaymalara neden olur. Mikro gerilmeler çekme ve sıkışma kuvvetlerinin bir dağılımı ile oluşur ve kırınım piklerinde genişlemeye neden olur. Tanelerdeki mikro gerilme dislokasyonlar, boşluklar ve kesilmiş düzlemlerden kaynaklanabilir. Bu etki, gerilme olmamış pik pozisyonu etrafında dağılmış pikler ve kırınım desenindeki piklerde bir genişleme şeklinde görülür. X-ışını kırınım desenlerinde gözlenen piklerin pozisyonlarındaki hafif kaymalar sıkışmış veya genişlemiş örgü düzlemlerine sahip tanelerin bulunduğunu gösterir (Joseph et. al., 1999). Bu durum;

$$\langle e \rangle = \frac{d-d_0}{d_0} \quad (4.4)$$

denklemleri ile ifade edilir. Burada; $\langle e \rangle$ = malzemedeki makro gerilmeleri, d = deformasyon halinde düzlemler arası mesafeyi ve d_0 = deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arasındaki mesafeyi göstermektedir (Vigil et. al., 2001).

Dislokasyon yoğunluğu (δ), bir malzemenin belli bir kısmında (örneğin bir tanesinde) bulunan dislokasyonların sayısının bir ölçüsüdür. Dislokasyon çizgisel bir kusur olduğu için δ , dislokasyonun birim hacimdeki toplam uzunluğu olarak da tanımlanır. Yani birim alanı kesen dislokasyon çizgisi sayısıdır (<http://www.matter.org.uk>). Dislokasyon yoğunluğu Williamson ve Smallman tarafından verilen

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (4.5)$$

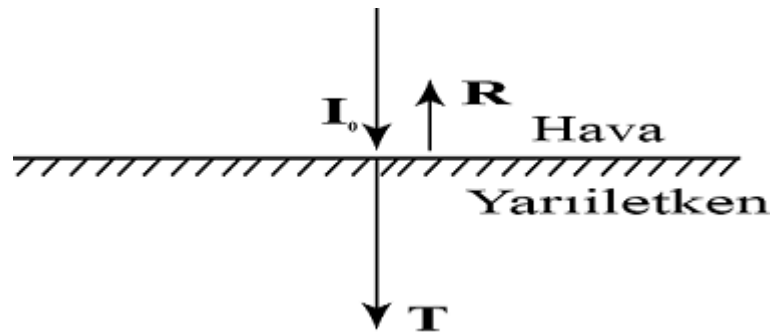
ifadesi kullanılarak hesaplanabilir. Minimum δ değeri için $n=1$ alınır. Küçük δ değerleri malzemenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir (Zhao et al., 2002).

4.2. Yarıiletken Filmlerin Optik Özellikleri

Işığın madde ile etkileşmesi farklı şekillerde meydana gelir. Işık bir maddeyle etkileştiği zaman maruz kaldığı değişimler maddenin optik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Yansıma, kırılma, geçirgenlik ve soğurma en çok bilinen optik özelliklerdir. Bu optik özelliklerin çoğu kırılma indisi ve sönüm katsayısı gibi önemli optik sabitlerle de ifade edilmiştir (Kasap and Capper, 2006).

4.2.1. Işığın Yarıiletkenle Etkileşmesi

Bir yarıiletken üzerine ışık düştüğünde farklı etkiler meydana gelebilir. Bu durumda bir elektron farklı geçiş mekanizmaları sergileyebilir. Şekil 4.5' deki gibi güneş ışınları yatay duran t kalınlıklı bir yarıiletken üzerine, λ dalgaboylu I_0 şiddetindeki bir ışık normal olarak gelsin. Gelen bu ışığın R kadarı geriye yansır, T kadarı yarıiletken içinden geçer ve A kadarı soğurulur.



Şekil 4.5. Bir yarıiletken üzerine gelen tek renkli ışınım (Engin, 1995).

Malzeme üzerine gönderilen fotonlar, bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyararak için yeterli enerjiye sahip değillerse, soğurulma yerine geçirilirler ve malzeme saydam olarak davranır. Geçirgenlik, geçen ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı olarak tanımlanır ve T ile temsil edilir. Bir fotonun soğurulması veya geçirilmesi;

fotonun enerjisine, yarıiletkenin yasak enerji aralığına ve atomların dizilişine bağlıdır (Ketenci, 2010).

Malzeme ile fotonların etkileşmesi sonucu meydana gelen diğer bir optik olay da yansımadır. Yansıma, malzeme yüzeyinden yansıyan ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı olarak tanımlanır ve R ile temsil edilir. Malzemenin yüzeyi düzgünse ve gelen fotonlar düşük bir enerjiye sahipse, fotonların bir kısmı malzeme yüzeyinden yansıtılır (Benramdane, et al., 1997).

Yarıiletken yüzeyine gelen ışığın şiddeti I_0 , sırası ile geçen, soğurulan ve yansıyan demetlerin I_T , I_A ve I_R şiddetlerinin toplamına eşit olacaktır (Smith, 1990).

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (4.6)$$

Bu eşitlik bir başka şekilde geçirgenlik (T), absorbans (A) ve yansıtırlık (R) cinsinden,

$$T + A + R = 1 \quad (4.7)$$

şeklinde ifade edilebilir. Yarıiletken üzerine gelen bütün ışın hem geçirilecek, hem soğurulacak hem de yansıtılacak olduğu için, bunların toplamı 1 değerini vermelidir.

Genel olarak soğurma, bir malzemenin içerisinde elektriksel yüklerin üzerine gelen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır. Yarıiletken malzemelerde fotonların soğurulması; temel soğurma, serbest yük taşıyıcılarının soğurması ve katkı atomlarının soğurması şeklinde sıralanabilir (Akaltun, 2006).

Soğurma, yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarına ve bant tiplerine ilişkin bilgileri en kesin ve en net biçimde veren bir yöntem olması nedeniyle önemli uygulama alanlarına sahiptir. Optik soğurma için Beer-Lambert yasasına göre, kalınlığı t olan bir

malzeme üzerine düşen I_0 şiddetindeki bir ışının malzemedan soğurulmadan geçen şiddeti,

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (4.8)$$

denklemleri ile ifade edilir (Pankove, 1971). Burada; I_0 = kristale düşen ışığın şiddetini, I = malzemeyi geçen ışığın şiddetini, α = lineer soğurma katsayısını, t = ışığın malzeme içerisinde aldığı yolu göstermektedir.

Dalga boyunun bir fonksiyonu olarak T ve R değerlerinin değişimi bilindiğinde lineer soğurma katsayısı (α) değeri belirlenebilir. Soğurma katsayısı uzunluktaki birim artışa karşılık gelen şiddetteki kesirsel azalmadır (Ezekoye and Okeke, 2005). Lineer soğurma katsayısı α ;

$$\alpha = 2.303 \frac{\log_{10}(I_0/I)}{t} \quad (4.9)$$

denklemleri ile verilir. Bilinen bir dalga boyunda bir yarıiletkenin optiksel soğurma katsayısı α ; optiksel geçirgenlik ve yansıma verileri kullanılarak hesaplanabilir (Essick and Mather, 1993). Lineer soğurma katsayısı; malzemenin yoğunluğuna, gelen ışığın dalga boyuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir (Smith, 1990).

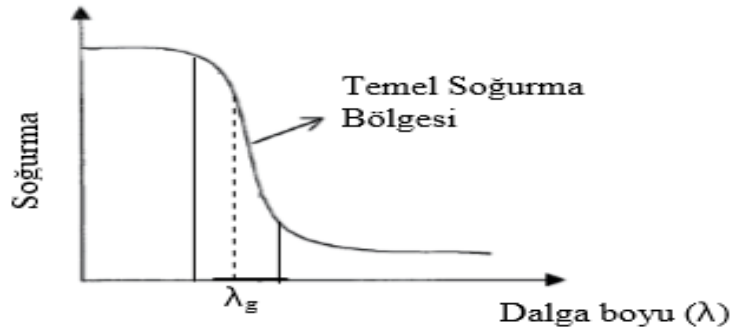
Görüldüğü gibi, malzemedan geçen ışığın şiddeti soğurma katsayısıyla üssel olarak azalmaktadır. Başka bir ifade ile soğurma katsayısının artması malzemedan geçen ışığın şiddetini azaltmaktadır (Özbaş, 1993). Soğurma katsayısının belirlenmesi, incelenen maddenin yasak enerji aralığının elde edilebilmesi açısından önem taşır. Bu amaçla;

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \quad (4.10)$$

şeklinde gösterilen *Urbach* kuralından faydalanılır. Burada n , $1/2$, 2 , $2/3$ ve 3 değerlerini alabilen ve aldığı değer itibariyle sırasıyla izinli ve yasaklanmış bantlar için kullanılan katsayıyı ifade etmektedir.

4.2.2. Temel Soğurma Olayı

Yarıiletken malzeme üzerine gönderilen bir foton, yarıiletkenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit veya daha büyük ($h\nu \geq E_g$) bir enerjiye sahipse, bu foton yarıiletkenin valans bandındaki bir elektron tarafından soğurularak uyarılır. Böylece valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer ve bu şekilde elektron- hol çiftleri oluşturulur. Bu olay *Temel soğurma olayı* olarak bilinir (Ketenci, 2010). Eğer yarıiletken malzeme üzerine gönderilen foton, yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçük ($h\nu < E_g$) ise, foton enerjisini yarıiletken atomlarına aktararak yarıiletkenin ısınmasına neden olarak yok olur (Güneri, 2009). Temel soğurma olayı Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil.4.6. Yarıiletkenlerde temel soğurma spektrumu (Akyüz, 2000).

Frekansı ν olan bir fotonun yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyu λ_g olarak ifade edilir ve

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} \quad (4.11)$$

formülü ile ifade edilir. Burada h ; plank sabitini ve c ; ışığın boşluktaki hızını ifade eder.

Yarıiletkenlerin absorpsiyon spektrumlarında büyük λ değerlerinden λ_g eşik değerlerine yaklaştıkça absorpsiyonda çok hızlı bir artış meydana gelmekte ve daha sonra absorpsiyon sabit bir biçimde devam etmektedir. Yarıiletkenler λ_g den daha büyük dalga boylu fotonlar için geçirgen ve daha küçük dalga boyları için kuvvetli bir soğurma özelliği göstermektedirler. Bu iki bölgeyi ayıran sınıra temel absorpsiyon kenarı (sınırı) adı verilmektedir (Köse, 1993). Temel soğurma, değerlik bandından iletim bandına bir elektronun, banttan banda veya eksiton geçişlerine karşılık gelir. Temel soğurma kendini soğurma spektrumundaki hızlı artışla belli eder ve bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemede kullanılır (Gündoğmuş, 2006).

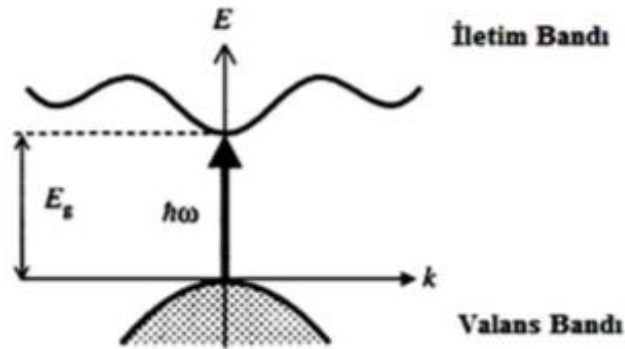
4.2.3. Bantlar Arası Elektronik Geçişler

Yarıiletken materyallerde absorblanan ışık valans bandındaki bir elektronu iletim bandına şu iki yoldan birisiyle çıkarabilir. Bunlar direkt ve indirekt geçişlerdir. Bu geçişler genel olarak kristal haldeki yarıiletkenlerde görülür. Kristallerin direkt ya da indirekt geçiş yapma özellikleri kullanım amaçlarında önem kazanmaktadır. İletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerindeyse geçişler direkt olmaktadır ($\Delta \vec{k} = 0$). Valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük olan bir fotonu soğurması gerekir. Bu durumda elektron valans bandından iletim bandına geçer ve valans bandında bir hol oluşur. Soğurulan fotonun dalga vektörü küçük olduğu için, direkt geçiş k değerinde bir değişikliğe yol açmaz. Direkt geçişlerde hem enerji hem momentum korunur.

Bir yarıiletkende absorpsiyon katsayısı α , gelen fotonun enerjisine

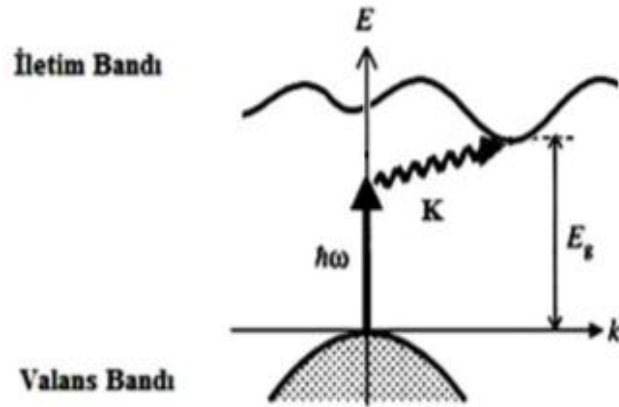
$$\alpha n_0 h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \quad (n_0=1) \quad (4.12)$$

ifadesiyle bağlıdır. İfadedeki n_0 kırılma indisi, n ise belirli değerler alan bir sabittir. Direkt geçişli bir yarıiletken malzemede $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ karşılık çizilen grafiğinin lineer kısmının enerji eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletken malzemenin bant aralığını verir.



Şekil 4.7. Yarıiletkenlerde direkt soğurma olayları (Fox, 2001).

Yarıiletkenin valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu enerji-momentum uzayında çakışmıyorsa yani aynı k değerine karşılık gelmiyorsa ($\Delta \vec{k} \neq 0$) geçişler indirekt olmaktadır. Geçişte valans bandındaki bir elektronun iletim bandına çıkabilmesi için fotonun yanında bir fononun soğurulması veya salınması gerekir. İndirekt geçişlerde enerji ve momentum korunur. Ancak burada momentum korunabilmesi için ya kristale bir fonon aktarılır ya da kristalden bir fonon soğurulur (Özbaş, 1993).



Şekil 4.8. Yarıiletkenlerde indirekt soğurma olayları (Fox, 2001).

4.2.4. Spektroskopik Elipsometre Tekniği:

Dairesel kutuplanmış ışığın elde edilmesiyle başlayan teknolojik gelişmeler, ışık kırılması ile ilgili 19. yüzyılda Fresnel tarafından geliştirilen formüllerle ilerleyerek elipsometrenin hayata geçirilmesinde rol almıştır. Bu gelişmelerin sonucu olarak, 1960'lı yıllarda, yüzey fizikokimyasının özelliklerinin bilinmesiyle silikon teknolojisinin gelişmesi sağlanmış, daha küçük elektronik sistemlerin oluşturulması için yol açılmıştır (Uğuz, 2010).

Elipsometre, ışığın bir malzemedan geçmesi veya yansması sırasında kutuplanmasında meydana gelen değişiklikleri temel alarak, katıların optik özelliklerini, tek ya da çok katmanlı filmlerin optik özelliklerini ve filmlerin kalınlığı ölçme tekniğidir. Elipsometre, gerek teoride gerekse uygulamada kesin sonuç veren, duyarlı ve ölçümü yapılan örneğe zarar vermeyen bir analitik yöntemdir (Uğuz, 2010).

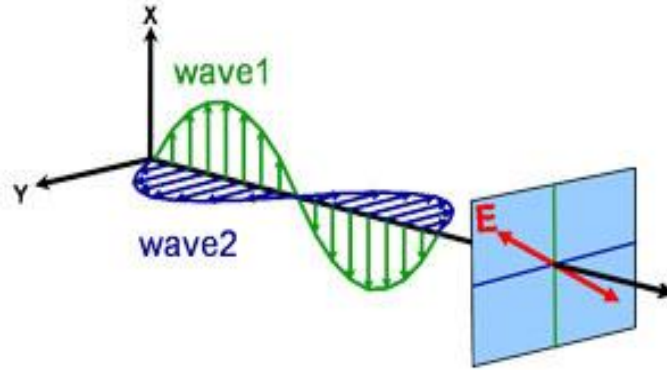
Elipsometre, ışığın bir malzemedan geçmesi veya yansması sırasında kutuplanmasında (polarizasyon) oluşan değişikliği ölçer. Kutuplanmadaki değişim genlik oranı Ψ ve faz değişimi Δ ile ifade edilir. Elde edilen veriler her bir malzemenin

optik özelliklerine ve ölçülen filmin kalınlığına bağlıdır. Böylelikle spektroskopik elipsometre film kalınlığı tayininde ve malzemelerin optik sabitlerinin (n , k) belirlenmesinde ve mikroyapı malzeme özelliklerini bulmakta kullanılan optik tekniklerden biridir. Bu teknik ile ince filmler ve alttaş üzerinde büyütülmüş çok katlı tabakalı ince filmler ölçülebilir. Bu teknikle çok katlı tabakalı katı malzemeler, sıvılar ve gaz plazmaları ile temas halinde iken karakterize edilebilirler. Elipsometre ile farklı malzeme grupları için katkılanma oranının, yüzey pürüzlülüğünün, alaşım konsantrasyonunun, kristalleşme derecesinin belirlenmesinde ve ara yüzeydeki değişimlerin modellenmesi için ve malzemenin optik sabitlerine etki eden diğer özellikler gibi birçok özellik incelenebilir (Karatay, 2011).

Ayrıca değişken açılı spektroskopik elipsometri çok kullanışlı bir tekniktir. Çünkü yüzeye dokunmadan ölçüm alır, zarar vermez ve vakum gerektirmez (Karatay, 2011).

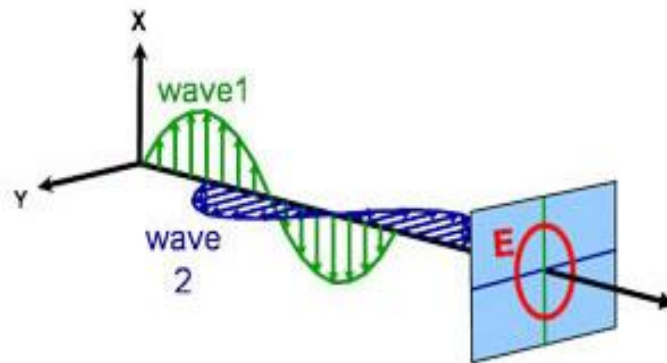
Işık uzayda yol alan bir elektromanyetik dalga olarak tanımlanabilir. Yani uzayda salınan manyetik ve elektrik alanların birleşimi olarak düşünülebilir. Ancak elipsometre için sadece elektrik alan salınımının incelenmesi yeterlidir.

Bir elektromanyetik dalganın elektrik alanının yönü daima ilerleme yönüne dik yöndedir. Bu sayede z yönünde ilerleyen bir elektromanyetik dalga x ve y bileşenleri cinsinden tanımlanabilir. Işığın x ve y bileşenleri ve fazı tamamen rastgele olduğu durumda ışığa *kutuplanmamış ışık* denir. Her noktasında belirli bir yönelim ve şekil gösteren ışığa ise *kutuplanmış ışık* denir. Kutuplanmış ışık doğrusal, dairesel ve eliptik olarak üç grupta incelenebilir. Elektrik alanının x ve y bileşenleri aynı fazda olan ışık *doğrusal kutuplanmış ışıktır* (Şekil 4.9).



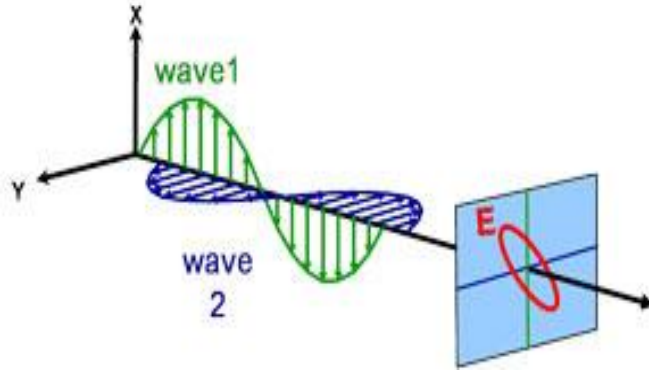
Şekil 4.9. Doğrusal kutuplanmış ışık (Uğuz, 2011).

Elektrik alanın x ve y bileşenleri aynı büyüklükte, aralarında 90° faz farkı olan ışık *dairesel kutuplu ışıktır* (Şekil 4.10)



Şekil 4.10. Dairesel kutuplanmış ışık (Uğuz, 2011).

Elektrik alanın x ve y bileşenlerinin büyüklüğü ve faz farkı rastgele bir değere sahip olan ışık ise *eliptik kutuplanmış ışıktır*. (Şekil 4.11)

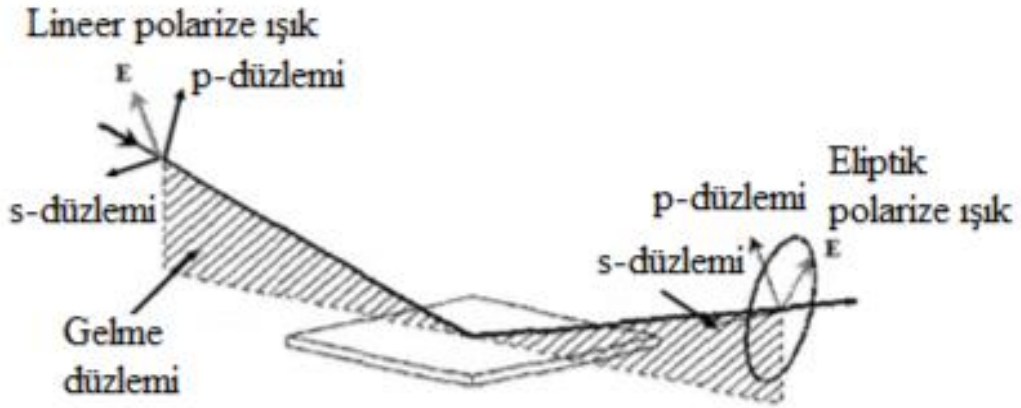


Şekil 4.11. Eliptik kutuplanmış ışık (Uğuz, 2011).

Elipsometre cihazında malzeme üzerine gönderilen doğrusal kutuplanmış ışık malzeme ile etkileştikten sonra eliptik kutuplanmış ışığa dönüşür (Uğuz, 2011).

4.2.5 Elipsometre Çalışma Prensibi

Kutuplu ışık demeti malzemeden yansır ve yansıyan ışın kutuplanma durumu için analiz edilir. Kutuplanmadaki ölçülen değişim malzemenin özelliklerini ortaya çıkarmakta kullanılır. Gelen ışın demetinin elektrik alanı (çizgisel kutuplu ışık) iki düzlemdeki (s ve p) vektör bileşenlerine ayrılabilir (Şekil 4.12). Eğer elektrik alan vektörü, geliş düzlemine paralel ise p kutuplanması, dik ise s kutuplanması olarak adlandırılır (Karatay, 2011).



Şekil 4.12. Elipsometri ölçümünün fiziksel geometrisi (Karatay, 2011).

P-düzlemi gelen ve geçen ışın demetini içerir, s- düzlemi ise bu düzleme diktir. Doğrusal kutuplanmış ışık kompensatör ile dairesel kutuplu ışığa çevrilir. Örnek yüzeyinden yansıyan ışık demetinin elektrik alanı aynı şekilde p-düzlemi ile s-düzlemi bileşenlerine ayrılır. Yansıyan ışık tipik olarak eliptik kutuplanmıştır. Bu nedenle ölçüm düzeneğinin adı elipsometre olarak adlandırılmıştır. Kutuplanmış yansıyan ışık kutupluluk durumu için analiz edilir. Kutuplanmadaki ölçülen değişim malzemenin özelliklerini ortaya çıkarmakta kullanılır (Karatay, 2011; Uğuz, 2010).

Elektromanyetik dalganın kutuplanma durumu, elipsometrik parametreler olarak bilinen ψ ve Δ değerleri ile verilir. Bu değerler, gelme düzlemine paralel kutuplanmış olan kompleks yansımaya katsayısı \tilde{R}_p ve dik polarize olan kompleks yansımaya katsayısı \tilde{R}_s ile aşağıdaki şekilde bağlantılıdır,

$$\rho = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \tan \psi e^{i\Delta} = f(n_f, n_c, \phi, d, \lambda, k) \quad (4.13)$$

Burada ρ = Kompleks yansımaya katsayısı oranı, n_f ve n_c = filmin ve camın (alttaşın) kırılma indisleri, ϕ = ışığın gelme açısı, d = malzeme kalınlığı, λ = ışığın dalga boyu, k = sönüm katsayısı bir fonksiyonudur. Kompleks yansımaya katsayılarının genlik ve fazın (R_p , R_s) değerine oranı elipsometrik ψ parametresinin ifadesini verir.

$$\tan \psi = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} \quad (4.14)$$

\tilde{R}_p ile \tilde{R}_s arasındaki faz farkı ise ikinci elipsometrik parametre olan Δ değerini verir. Böylece Δ terimi, ölçümleri çok hassas hale getiren faz bilgileri içerir. Elipsometrik parametrelerle Frensel katsayıları arasında ilişki kurulabilir. Elipsometrik parametreler direkt olarak elipsometreden okunan büyüklükler değildir. Elipsometre üzerinden okunan R_p ve R_s değerlerinden elipsometrik parametreler ψ ve Δ ya geçiş yapabilmek için kullanılan çeşitli hesap teknikleri vardır. Ψ ve Δ terimlerinden kırılma indisi veya kalınlık gibi parametrelerin elde edilebilmesi için incelenecek yapı hakkında bilgi veren bir optik model tanımlamak gerekir. Bu optik model yüzeye ait n , k ve d gibi teorik bilgileri içerir. Optik modeldeki bilinmeyen parametrelerden kalınlık ve model parametreleri değiştirilerek deneysel verilere en uygun olana yaklaşılmaya çalışılır. Regresyon algoritmaları deneysel veri ile model arasındaki farkı en aza indirmek için kullanılır. Film kalınlığını ve optik sabitleri belirlemek için, ölçülen değerler ve teorik model arasında en iyi uyum (fitting) sağlanmalıdır (Legaya, et al., 2007). Bu amaçla en çok kullanılan model Cauchy modelidir. Cauchy modeli malzemenin geçirgen olduğu bölgede kullanılan bir modeldir. Kırılma indisi için Cauchy denklemi;

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (4.15)$$

şeklinde verilir. Burada A_n , B_n ve C_n modelde kullanılan Cauchy parametreleridir. Sönüm katsayısının sıfır olduğu bölgelerde Cauchy modelinin kullanımı uygundur. Ancak, spektrumda sönüm katsayısının sıfır olmadığı ve az da olsa soğurmanın olduğu bölgeler bulunabilir. Bu durumda Cauchy modeline sönüm katsayısını tanımlayan bir denklem eklemek gerekir. Bu denklem Urbach denklemi olarak bilinir. Urbach denklemi malzemenin az bir soğurmaya sahip olduğu bölgede sönüm katsayısını temsil eder ve;

$$k(\lambda) = A_k e^{B_k (E - E_b)} \quad (4.16)$$

ifadesi ile verilir. Burada A_k ve B_k Urbach parametreleridir. E ve E_b ise sırası ile gelen ışığın enerjisini ve bant kenarına karşılık gelen enerjiyi temsil eder ve;

$$E \approx \frac{1240}{\lambda} \quad \text{ve} \quad E_b \approx \frac{1240}{\lambda_b} \quad (4.17)$$

olarak verilir. Dalga boyu birimi nm ve enerji birimi de eV olarak alınır.

Özet olarak; spektroskopik elipsometre cihazı ile bir malzemenin kalınlığı ve optik sabitlerini belirlemek için; seçilen bir dalgaboyu aralığında ve gelme açısında ψ ve λ değerleri ölçülür. İncelenecek yapının bir optik modeli tanımlanarak bu modelin optik özellikleri tahmin edilir. Bu optik modelden deneysel verilere karşılık gelecek teorik veriler elde edilir ve daha sonra bu teorik ve deneysel veriler karşılaştırılır. Teorik ve deneysel verilerin uyumu için optik modelde film kalınlığı ve model parametreleri değiştirilir. Deneysel ve teorik veriler arasındaki uyum sağlandıktan sonra numunenin film kalınlığı, kırılma indisi ve sönüm katsayısı elde edilir.

4.3. Yarıiletken Filmlerin Yüzey Özellikleri

Günümüz teknolojisi yeni malzemelerin elde edilmesi ve mevcut malzemelerdeki gelişmelerden önemli derecede etkilenmektedir çünkü malzemelerin elektriksel ve optiksel parametreleri yüzey özellikleriyle önemli ölçüde ilişkilidir. Bu sebeple teknolojiye farklı kullanım alanları belirleyebilmek adına malzemelerin yüzey özellikleri hakkında daha fazla bilgi sağlamak gereklidir çünkü bir katının yüzeyi, genellikle kimyasal bileşim ve fiziksel özellikleri bakımından katının iç kısmından oldukça farklılık göstermektedir. Ancak insan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle bilimin birçok alanında ve ince film teknolojisinde malzemelerin yüzey özelliklerini inceleyebilmek adına malzemeler makroskobik ve mikroskobik tekniklerle incelenmektedir. Makroskobik inceleme optik mikroskop gibi düşük büyütme cihazlarıyla yapılır ve kısmen malzemelerin yapıları hakkında bilgi edinilebilir. Mikroskobik inceleme ise yüksek ayırt etme gücüne sahip elektron mikroskopları kullanılarak yüzey ayrıntılarını atomik boyutta incelemek mümkündür. Bu yolla çok küçük boyutlardaki parçacıklar ve ince tabakalar kapsamlı bir şekilde analiz edilebilir ve malzemenin yüzey özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi edinilebilir (Skoog, et al., 1998).

Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir. 1980' lerin başında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından Zürih'te geliştirilen Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) bu amaca hizmet eden cihazlardan biridir. Daha sonra Binnig, Quate ve Gerber, ilk Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM)' yi geliştirmiştir. Böylelikle ilk ticari AKM 1989 yılında piyasaya sürülmüştür (Binnig, et al., 1986).

4.3.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu

AKM, yüzeylerin iki veya üç boyutlu olarak mikrometre ve nanometre aralığında görüntülenmesini sağlayan ve numunenin büyüme şekli, yüzey pürüzlülüğü

ve yüzeyinde oluşabilecek yığılma ya da boşluk tipi kusurlar hakkında bilgi sağlayabilen çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı tünelleme mikroskopudur.

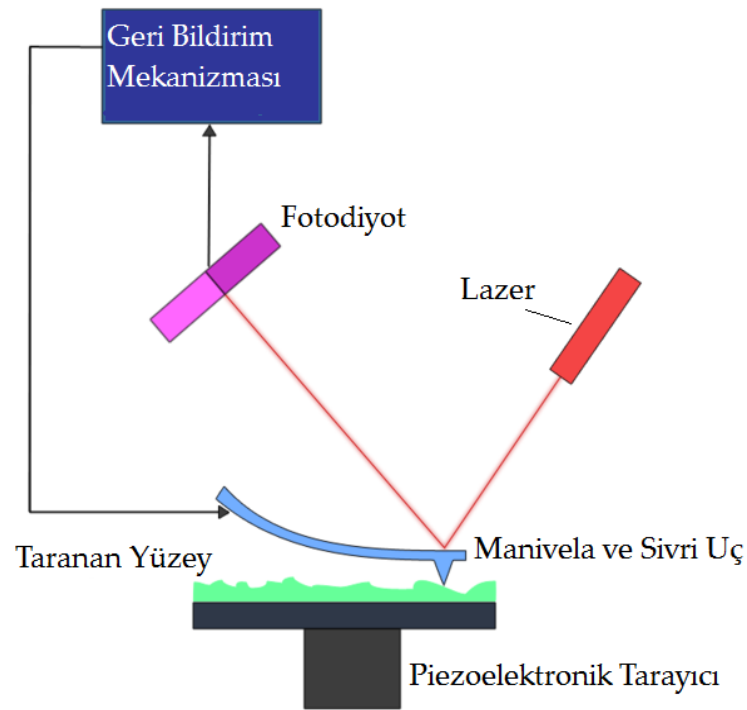
AKM kısımları arasında; atomik boyutlara kadar sivriltilmiş (bir-iki mikron uzunluğunda ve genelde 100 Å' dan daha az bir çapa sahip) keskin bir uç (tip, iğne, manileva) bulunur. Bu uç, 100-200 µm uzunluğunda kantilever (iğne tutucu) adı verilen bir yay üzerinde bulunmaktadır. Bu yay genellikle Silisyum veya Silisyum nitrit, uç ise silisyum, silisyum oksit veya silisyum nitrürden yapılır.

AKM' nin temel çalışma ilkesi, incelenen numune ile numune üzerine yerleştirilen uç arasında meydana gelen itici ve çekici kuvvetlerin tespit edilmesine dayanır (Çapan, 2008). Uç numune yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç-yüzey atomları arasındaki kuvvetler (10^{-11} - 10^{-6} N) hook yasasına göre yayın z-ekseni boyunca (yüzeye dik olarak) yukarı ve aşağı doğru eğilmesine ve sapmasına yol açar. Hook yasası; denge çubuğunun z mesafesi kadar yer değiştirmesi için uygulanan kuvvet (F) ve manivelanın yay sabiti (k) ile ifade edilir.

$$F = -kz \quad (4.18)$$

Yaydaki bu sapma sonucu uç üzerine yansıtılan lazer demetinin gelen ve yansıyan demetleri arasında bir optik yol farkı meydana gelmekte ve bu optik yol bir dedektör tarafından izlenmektedir (Çapan, 2008). Ölçülen bu sapmalar bir bilgisayar vasıtasıyla yüzey topoğrafyasının bir haritasını oluşturur. Duruma bağlı olarak ölçülen uç ve numune arasındaki etkileşim kuvvetlerine mekanik temas kuvveti, Wan der Waals kuvveti, kapiler kuvvetler, elektrostatik kuvvet, manyetik kuvvetler örnek olarak verilebilir. Kuvvetler ile birlikte, diğer başka özellikler eşzamanlı olarak özel tip algılama teknikleri ile ölçülebilir (Öznülür, 2007). Yüzeyin özellikleri, z yönünde hareket edebilen tarayıcı ve örneğin x-y doğrultularında hareket edebilmesini sağlayan piezoelektrik tarayıcı sayesinde üç farklı doğrultuda belirlenir. Böylelikle geri besleme

(feedback) mekanizması oluşturularak uç-numune mesafesi ayarlanır ve numunenin zarar görmesi engellenir.



Şekil 4.13. Atomik Kuvvet Mikroskopunda temel görüntü alma mekanizması.

<http://en.wikipedia.org>

AKM, uygulamaya bağlı olarak üç 3 farklı modda çalışabilmektedir. Bu görüntüleme modları;

- İğnenin yüzeye temas ettirilerek uygulandığı statik bir yöntem olan, temas (contact) modu
- İğnenin yüzeye temas etmediği ve dinamik bir yöntem olan, temassız (non-contact) mod

- İğnenin yüzeye vurularak uygulandığı ve dinamik bir yöntem olan, titreşim (tapping) modu

Bu üç görüntüleme modunda; Şekil.4.14'de görüldüğü gibi, uç ve numune yüzeyi arasındaki kuvvetler mesafeye bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 4.14. Atomik kuvvet mikroskobunda uç-numune etkileşmesi (Söyleyici, 2011).

Ucun numuneye yaklaştırıldığı ilk durumda uç, numune yüzeyi tarafından zayıf bir biçimde çekilir (eğrinin sağ tarafı). Uç-numune mesafesinin azalmasıyla bu çekim, uç ve numune yüzeylerindeki atomların elektron bulutlarının birbirlerini elektrostatik olarak itmeye başladığı mesafeye kadar artar. Mesafenin biraz daha azalması durumunda itici kuvvet artar ve net kuvvet kimyasal bağ uzunluğu mertebesinde (birkaç Å) bir mesafede sıfır olur. Bu noktada uç ile numune yüzeyi arasında fiziksel kontak başlar. Bundan sonraki daha yakın mesafelerde ise itici kuvvet baskındır (eğrinin sol tarafı). Birkaç 10Å mertebesindeki uç-numune ayrımlarında asıl etkileşme Van der Waals kuvveti adı verilen moleküller arası etkileşmedir. Aynı mesafelerde sıvı filmler

söz konusu olduğunda etkileşme kapiler ve adhezyon kuvvetleri kaynaklıdır. Daha uzun mesafelerde elektrostatik etkileşme kuvvetleri baskın hale gelirken, 1000 Å gibi mesafelerde manyetik kuvvetler etkisini gösterir.

Temaslı modda ölçüm alınırken uç ile numune birbirlerine birkaç Å mertebesinde uzaklıkta hafifçe temas edecek şekilde tutulur ve aralarındaki kuvvet nanonewton mertebesindeki sabit kalacak şekilde fiziksel kontakt yaparak ölçüm alınmaktadır. Uç üzerindeki kuvvet iticidir ve atomların birbirlerini çekip bir araya gelmelerini engelleyecek seviyededir. Yayın maruz kaldığı kuvvet 10^{-9} N mertebesinde dir. Bu kuvvet, yayın bir piezoelektrik parça ile numune yüzeyine doğru itilmesi sonucu oluşur (Oura, et al., 2003). Başta özellikle Van der Waals itme kuvvetlerinin etkili olduğu bu statik modda atomlar arası kuvvetlerden kaynaklanan yay sapmaları optik yöntemle belirlenir ve geri besleme sinyali olarak kullanılır. Yansıyan ışık demetlerinin arasındaki farklardan sapma miktarları belirlenir. Böylece yüzey topografisi geri besleme mekanizması tarafından kontrol edilen piezomalzeme sayesinde elde edilir. Numune yüzeyinin yakınlarında çekici kuvvetler çok etkili olabilir ve ucun yüzeye batmasına sebep olabilir. Özellikle biyolojik numuneler ve polimerler gibi yumuşak malzemelerde uç ile numune yüzeyinin hasar görmesi ve görüntünün bozulması gibi durumlar söz konusu olabilir (Öznülür, 2007). Bu yüzden, statik mod tüm kuvvetin itici olduğu kontakt bölgede yapılır. Bu nedenle bu tekniğe “kontakt mod” adı verilir. Uç ile yüzey arasındaki kuvvetin tarama süresince sabit bir sapma sağlayarak değişmez kalması sağlanır (Ketenci, 2010).

Titreşimli (tapping) mod ve temasız (non-contact) mod olarak adlandırılan dinamik yöntemler ise numune yüzeyinin hasar görmesini önlemek amacıyla geliştirilmiştir.

Temasız modda atomik kuvvetlerin (Van der Waals, elektrostatik, manyetik ve kapiler) varlığı ile yay aşağıya ve yukarıya eğilerek ucun numune yüzeyine dokunmadan numunenin topoğrafik görüntüsü oluşturulmaktadır. Temasız modda başlangıçta Van der Waals kuvvetleri etkin olmaktadır ve uç ile yüzey arasındaki mesafe 50-150 Å’ dur ve uç zayıf çekici kuvvetlere tabiidir. Bu çekici kuvvet temaslı moddaki kuvvetlerden daha zayıftır ve yüzey yükseklik değişimine daha az duyarlıdır.

Bu yüzden bu modda yüzey topografisini elde etmek için temaslı moddakinden farklı bir mekanizma kullanılır. Yay, altına monte edilen küçük bir piezo kristali kullanılarak, numune yüzeyine yakın bölgede (yaklaşık 10–100 Å) ve temel rezonans frekansına yaklaşık bir değerde (saniyede yüz bin defa) titreştirilir. Titreşim genliği, faz ve rezonans frekansı uç-numune etkileşme kuvvetleri nedeni ile değişir. Titreşimdeki bu değişiklikler numunenin karakteristiği hakkında bilgi verir (Öznülür, 2007). Temassız mod ile yapılan ölçümler dış titreşimlerden, uç ve yay kalitesinden çok etkilenir. Temassız mod ile alınan ölçümlerde numunenin iletken olmasına gerek yoktur (Oura, et al., 2003; Hembacher, 2003; Ketenci, 2010; Çapan, 2008).

Titreşim modunda uç numune yüzeyine sadece çok kısa sürelerde periyodik olarak temas edilip uzaklaştırılmaktadır. Yay rezonans frekansı civarında titreştirilmekte ve etkileşme kuvvetleri nedeniyle bu titreşimin genliği değişmektedir. Elektronik bir sistem ile numune üzerindeki yay yüksekliği kontrol edilmeye çalışılır, özetle titreşim modunda görüntüleme, numune yüzeyi-uç etkileşmesinden ortaya çıkan titreşim kontaktlarının etkisi kullanılır. Böylelikle numune yüzeyine daha az zarar verilebilir. Uç, sadece titreşimin çok küçük bir kısmında kontakt itici kuvvetlerini hisseder. Bu şekilde yüzey taraması temassız değildir. Bu modda yay basınç kuvveti daha azdır ve çabuk hasar gören yumuşak numunelerde kullanımı uygundur (polimerler, bio-organikler vb) (Çapan, 2008; Ketenci, 2010).

Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılarak birçok özellik hakkında bilgi edinilebilir. Bunlardan biri, örneğin yüzeyinin nasıl görüldüğü, yüzey üzerinde bulunan moleküler yapılar arasındaki ilişkiler ve sertlik, yansımaya gibi maddesel özellikler hakkında fikir edinilmesini sağlayan yüzey topografisidir. Diğer bir dal olan yüzey morfolojisi ise maddeyi oluşturan parçacıkların büyüklükleri ve şekli, bu parçacıkların birbirleriyle etkileşmeleri ile ilgili bilgi, yüzey etkileşim özellikleri, elektriksel yük, manyetiklik, nanomekanik özellikler; aşınma, korozyon, pürüzlendirme, sürtünme, kayganlaştırma, kaplama ve cilalama ile ilgili bilgileri sağlar. AKM tekniği kullanılarak iletken, yarıiletken ve manyetik özellik gösteren örneklerin yanı sıra polimer, seramik, alaşım, camsı materyaller, sentetik ve biyolojik membranlar gibi yalıtkan olan hemen hemen her türlü numune yüzeyi hakkında da morfolojik bilgi almak mümkündür. Ayrıca atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak örneği oluşturan

molekül ve elementlerin bileşimi, bunların relatif miktarları ve maddelerin erime noktaları ve sertliği gibi bazı maddesel özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. Bunların yanında atomların madde içinde nasıl düzenlendikleri, bu düzenler arasındaki ilişkiler ve örneği oluşturan maddelerin elektriksel özellikleri (örneğin iletkenlik) gibi kristalografik bilgi de veren AKM görüntüleri elde edilebilir (Dinç, 2007). AKM, özellikle gıda, çevre ve tıp teknolojileri başta olmak üzere elektronik, telekomünikasyon, biyomedikal, kimyasal, otomotiv, uzay- havacılık, ve enerji gibi alanları etkileyen geniş bir teknoloji aralığında proses ve malzeme problemlerini çözmek amacıyla kullanılmaktadır. İncelenen malzemeler, ince ve kalın film kaplamaları, seramikler, alaşımlar, camlar, sentetik ve biyolojik membranlar, metaller, polimerler ve yarı iletkenleri içermektedir. AKM sisteminin özellikle biyolojik moleküller arasında etkileşim kuvvetlerinin ölçülmesinde kullanımı ile ilgili literatürde oldukça fazla çalışma vardır (Stuart and Hlady, 1999).

4.4. Yarıiletken Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Şeffaf iletken oksit filmlerin elektriksel özellikleri onların en önemli fiziksel özelliklerinden biri olması sebebiyle SiO filmlerin iletkenliğini açıklayabilmek için elektriksel özellikler üzerine birçok araştırma yapılmaktadır. Film hazırlamada kullanılan metodlar ve taşıyıcının sıcaklığı ve yapısı, büyütme oranı, film kalınlığı, ilk kaplama ısıl işlem sıcaklığı, katkı türü ve konsantrasyonu gibi kaplama parametreleri iletkenliği etkileyen faktörlerdir (Hartnagel, et al., 1995). Yarıiletkenlerin karakteristik özellikleri genellikle ısıl uyarımlara, safsızlıklara, örgü kusurlarına ve saçılmalara bağlı olarak değişim gösterir.

Bütün yarıiletken oksit filmler n-tipi iletkenliğe sahiptir. Bu filmlerin yüksek iletkenliğe sahip olmalarının başlıca nedeni stokiometrik sapmadan kaynaklanmaktadır. Bu filmlerdeki iletkenlik elektronları, oksijen boşluklarıyla veya fazla metal iyonlarıyla birlikte donör seviyelerinden sağlanır. Bu donör seviyeleri kimyasal indirgenme ile kolayca sağlanır. Katkılama işlemi iletkenliği artırır (Hartnagel, et al., 1995).

Çinko oksit, II-VI grubu, geniş band aralıklı n-tipi bir yarıiletkenidir. Band aralığı oda sıcaklığında $E_g=3,2-3,3$ eV civarındadır. Katkısız çinko oksitte n-tipi iletkenlik, stokiometriden sapmadan kaynaklanır. Serbest yük taşıyıcıları, oksijen boşlukları ve kristal örgü arasındaki boşluklarda bulunan çinko ile birlikte sığ donör seviyelerinden kaynaklanır. Bununla birlikte kristal örgü arasındaki boşluklarda bulunan oksijen ve çinko eksikliği kusurları da olabilir ve akseptör durumları oluşturabilirler. Kaplama metoduna bakmaksızın bütün katkısız ZnO filmler uzun vadede stabil olmayan elektriksel özelliklere sahiptir. Stabillik oksijen kemisorpsiyonu ve desorpsiyonu altında ZnO filmin yüzey iletkenliğindeki değişikliklerle ilgilidir. Çinko oksit filmlerin elektriksel özellikleri, kaplama metodu, ısıl işlem ve oksijen kemisorpsiyonuna kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Birçok araştırmacı farklı metodlarla hazırlanmış katkılı ve katkısız ZnO filmlerin elektriksel özelliklerini incelemiştir (Musat, et al., 2004; Lee, et al., 2003; Jiwei, et al., 2000).

Katkılı çinko oksit filmlerin elektriksel özelliklerinde; Çinko oksit içinde yabancı oksitlerin veya diğer katkıların küçük bir oranı, özellikle yabancı atomların boyut ve değerlikleri çinko ve oksijen atomunkinden farklıysa, elektriksel özellikler ve yapıya duyarlı diğer özellikler üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bir teoriye göre tek değerlikli metal oksitlerin (lityum veya sodyum oksit gibi) eklenmesi oksijen boşluklarının artmasına; üç değerlikli metal oksitlerin (alüminyum oksit gibi) eklenmesi ise oksijen boşluklarının azalmasına sebep olur. ZnO filmlerinin alüminyum, galyum ve indiyum ile katılanmasının elektriksel özellikleri üzerindeki önemli etkileri literatürde vardır (Lee, et al., 2003; Chang, et al., 2000; Jimenez-Gonzalez, et al., 1998; Valle, et al., 2004; Fathollahi and Amini, 2001; Cheong, et al., 2002).

Birçok araştırmacı farklı tekniklerle hazırlanan alüminyum katkılı ZnO filmlerin yüksek iletkenlik gösterdiğini rapor etmektedir. Bu araştırmalara göre alüminyum katkılı ZnO filmler katkısız ZnO filmlerle karşılaştırılınca yüksek taşıyıcı konsantrasyonu ve düşük mobilitelere sahiptir. Alüminyum katkılı ZnO filmlerdeki yüksek taşıyıcı konsantrasyonu Zn^{+2} iyonlarının yerine geçen Al^{+3} iyonlarının katkısına ve ZnO örgüsünde örgü boşluklarında bulunan alüminyumlara bağlanabilir.

4.4.1. Bir Yarıiletken Malzemenin Elektriksel Özellikleri

Katı cisimler, elektriksel özdirençlerine göre üç guruba ayrılırlar; metaller (iletkenler : $\rho=10^{-6}-10^{-4} \Omega\text{cm}$), yalıtkanlar ($\rho \geq 10^{10} \Omega\text{cm}$) ve yarıiletkenler ($\rho=10^{-4}-10^{10} \Omega\text{cm}$). Bir cisimden diğeriine geçildiğinde özdirenç değerleri üst üste gelmekte olduğundan bu özdirenç kriterleri açık değildir. Metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların özdirenç kriterlerine göre ayırt edilmesi her zaman mümkün değildir çünkü yarıiletkenlerin özdirenci, bazı sıcaklık aralıklarında metallere, bazı sıcaklık aralıklarında ise (mutlak sifira yaklaşıldığında) yalıtkanlar benzer davranışlar sergileyebilir. Metaller ve yarıiletkenler arasındaki fark, özdirencin sıcaklıkla değişiminden daha açık bir şekilde görülebilir. Kimyasal olarak temiz metallerde özdirenç sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır (Caferov, 1998). Metallerde elektron konsantrasyonu çok yüksektir. ($n \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) ve sıcaklığa bağlı değildir bu nedenle metallerde sıcaklık arttıkça elektronların konsantrasyonu sabit kalırken mobiliteleri bir miktar azalır ve böylece metallerin özdirenci sıcaklıkla artar (Astam, 2006). Katkısız yarıiletkenlerin özdirenci ise metallerin aksine sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak azalır. Çünkü yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak artmaktadır.

Bir malzemenin özdirenci (ρ) elektriksel iletkenliğe (σ) şu şekilde bağlıdır.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu} \quad (4.19)$$

Burada, n: taşıyıcı konsantrasyonu, e: elektronun yükünün büyüklüğü ($e=1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$), μ : elektronların mobilitesidir.

Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğe hem valans bandındaki holler hem de iletim bandındaki elektronlar katkıda bulunur (Köse, 1993) ve bir yarıiletken malzemenin toplam iletkenliği,

$$\sigma = n e \mu_e + p e \mu_h \quad (4.20)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; n =elektronların konsantrasyonu, p =hollerin konsantrasyonu, μ_e =elektron mobilitesi, μ_h = hol mobilitesini göstermektedir.

Bir yarıiletkene elektrik alan uygulandığında, elektronlar elektrik alana zıt, holler ise elektrik alan yönünde hareket eder. Etkisi altında kaldığı elektrik alan sonucunda, elektronların ve hollerin sahip oldukları sürüklenme hızı uygulanan elektrik alan şiddetinin büyüklüğü ile doğru orantılı olur. Sürüklenme hızının, birim elektrik alan şiddetine oranı sabittir. Bu sabit mobiliteye eşit olup μ ile gösterilir. Bir yarıiletkenin serbest elektronların ve hollerin mobiliteleri;

$$\mu_e = \frac{e \tau_e}{m_e^*} \quad \text{ve} \quad \mu_h = \frac{e \tau_h}{m_h^*} \quad (4.21)$$

denklemleri ile verilir. Bu durumda mobilite, birim elektrik alan şiddeti başına düşen yüklü parçacığın sürati olarak tanımlanabilir. Burada τ_e ve τ_h sırası ile elektronların ve hollerin durulma zamanı olarak bilinir. Elektrik akım yoğunluğu ise elektronların ve hollerin akım yoğunluklarının toplamına eşittir (Hook and Hall, 1999). Mobilite, yarıiletkenin saflığına ve sıcaklığına bağlı olarak değişir. Yarıiletkenlerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler aracılığıyla sağlanır. Elektrik alan uygulanan bir yarıiletkende oluşan toplam akım yoğunluğu ise elektronların ve hollerin akım yoğunluklarının toplamına eşittir (Hook and Hall, 1999).

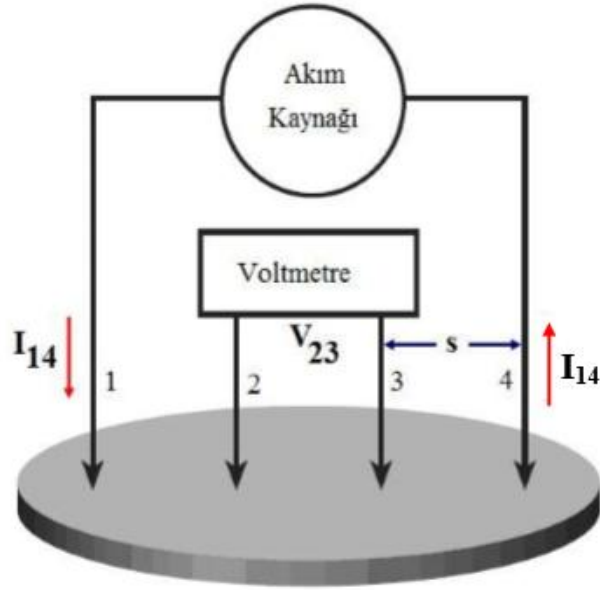
$$\vec{j} = (n e \mu_e + p e \mu_h) \vec{E} = \left(\frac{n e^2 \tau_e}{m_e^*} + \frac{p e^2 \tau_h}{m_h^*} \right) \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (4.22)$$

4.4.2. Dört Uç Tekniği

Yarıiletken malzemelerin öz direnç ölçümleri için en çok İki Uç, Dört Uç Tekniği ve Wan der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Numuneden akım geçerken, belli bir bölgesinde elektrik potansiyel farkı ölçümleri bu yöntemlerin temelidir. İki uç yöntemi ölçümleri için numune şeklinin düzgün dikdörtgen geometrik şeklinde ve sabit kesit alanına sahip olmalıdır. Dört uç tekniği ve Wan der Pauw yöntemlerinde kullanılan numunelerin şekli serbest olabilir. Numune şeklinin düzgünlüğüne ve kontakların tam omikliğine bu metodlarda gerek bulunmamaktadır (Ulutaş, 2009).

Dört uç tekniği, iki uç metoduna alternatif olarak geliştirilmiş bir tekniktir ve yarıiletkenlerin öz direnç ölçümlerinde en çok kullanılan metottur. Bu yöntem ilk olarak 1916 yılında Wenner tarafından, dünyanın öz direncini ölçmek amacıyla tasarlanmıştır ve bu ölçüm yöntemi Jeofizikte Wenner metodu olarak bilinir. Dört uç tekniği 1954 yılında Valdes tarafından yarıiletken silisyum öz direnç ölçümleri için kabul edilmiştir. Bu yöntemde uçlar genel olarak eşit aralıklarla düzenlenmiştir fakat daha farklı dizilimler de mümkündür (Dieter, 1999).

Dört uç tekniği metodu kullanmak için, numunenin en az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutları, kontaklar sisteminin boyutlarından daha büyük olmalıdır. Bu ölçümlerde küçük alanlı dört kontak, numunenin düzlemsel yüzeyinde yerleşmektedir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. Dört uç tekniği ile öz direnç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi (Dieter, 1999).

Dört uç tekniğinde uçlardan ikisi akım kaynağı olarak, diğer ikisi ise gerilimi ölçmede kullanılır. Gerilim farkını ölçmek için kullanılan tellerden akım geçmeyeceği için bu teller üzerinde ve bağlantı ara yüzeyleri üzerinde gerilim düşmesi olmayacaktır. Bu uçlardan elde edilecek gerilim farkı sadece numuneden akım geçmesi nedeniyle oluşacak gerilim farkıdır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta gerilimin ölçüldüğü bu 2 ve 3 numaralı uçlar arasındaki numune direncinin gerilim değerini ölçen cihazın iç direncine göre çok küçük olması gerektiğidir. Aksi durumda ölçüm cihazından da akım geçeceği için cihaz ve numune paralel bağlı iki direnç gibi çalışacaktır. Bu durum, ölçümün hatalı olmasına yol açar ki yalıtkan olan numunelerde direnç çok büyük olduğundan daha dikkatli olunması gerekir (Yılmaz, 2008).

Şekil 4.15' de elektriksel öz direnç ölçümünde kullanılan dört uç tekniğinin şematik gösterimi verilmektedir. Bir akım kaynağı yardımıyla iki dış (1 ve 4) kontakta küçük bir (μA - mA) akım (I_{14}) geçirilir ve diğer iki iç (2 ve 3) kontak arasındaki potansiyel fark (V_{23}) ölçülür. Birbirinden eşit uzaklıkta (s) oluşturulan dört uç ölçüm düzeneği kullanıldığında, malzemenin öz direnci,

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} d k \quad (4.23)$$

bağıntısıyla verilir. Burada ρ = özdirenç, V = ölçülen gerilim, I = uygulanan akım, d = malzeme kalınlığı ve k = malzeme geometrisine bağlı düzeltme faktörüdür. Burada k ; kenar etkileri, kalınlık etkileri ve uç yerleştirme etkileri gibi düzeltmeleri yapar (Dieter, 1999).

4.5. Yarıiletken Filmlerin Lüminesans Özellikleri

Güneş ışığı ve yapay olarak elde edilen ışık yaşamımızın vazgeçilmez bir parçasıdır. Bunun sonucunda da madde ve ışık etkileşimi kaçınılmaz bir olgudur. Bu olgunun açıklanması yıllardır bilim adamları tarafından araştırılmaktadır. Bu araştırmaların sonuçlarından birisi de lüminesans olarak bilinen bir olgunun ortaya çıkmış olmasıdır.

Doğada ve çevremizde karşılaştığımız floresan lambalar, ateş böcekleri, yeşil floresans proteinleri sayesinde ışık saçan deniz anaları, denizde yakamoz oluşumu gibi sıkça karşılaştığımız bir çok durum lüminesans etkinin bir sonucudur. Herhangi bir cins enerji sağlandığında bir katıdan radyasyon salınımı yapma işlemi genel olarak *lüminesans* (parıldama) olarak adlandırılır.

Lüminesans olayı uyarılma esnasında kullanılan enerjinin kaynağına göre sınıflandırılır. Eğer radyoaktif ışınlarla uyarılırsa *radylüminesans*, elektrik enerjisi ile uyarılırsa *elektrolüminesans* (Yarıiletken Lazer ve LED de olduğu gibi), katod ışınlarıyla uyarılırsa *katodalüminesans* (Örnek: CRT tüpler), kristallerin kırılması veya parçalanmasına oluşuyorsa *tribolüminesans*, bir fosfor veya organik molekülün kimyasal reaksiyon esnasında serbest kalan enerjinin ışınmasına *kemilüminesans*, biyolojik maddelerin yaydığı ışımaya *biyolüminesans* (ateş böceklerinin ışık yayması), bir cismin ısıtılmasıyla oluşan ışımaya *termolüminesans* ve fotonlarla uyarılıyorsa buna da *fotolüminesans* (PL) olayı denir. Fotolüminesans ise kendi arasında lüminesans

olayının gerçekleşme süresinin uzunluğuna göre floresans ve fosforesans olarak ikiye ayrılır (Kundakçı, 2007).

Lüminesans olayında, uyarılmış sistem $\sim 10^{-5}$ - 10^{-8} sn gibi bir zamanda sistem kendiliğinden taban durumuna dönüyorsa Floresans adını alır. Bu olayda uyarıcı ışık ortadan kalkarsa, maddenin ışık yayması devam etmez.

Fosforesans ise lüminesans olayını meydana getiren etkinin ortadan kalkmasından sonra maddenin bir süre daha ışık yaymaya devam etmesi durumudur. Bunun sebebi fosforesant maddelerde kristal örgüde bulunan tuzaklarda kaynaklanan ışıklı geçiş oranının uyarılmış seviye yarı ömrünün uzaması ile lüminesans sürecinin uzamasıdır (Kelek, 2008). Floresans ve fosforesans; uyarılmanın fotonların soğurulması ile olması bakımından benzerdirler.

Lüminesans ışımının zamanı, numune malzemesine göre değişip mikrosaniye ile saatler mertebesinde olabilir. Bir maddenin yüksek verimlilikteki lüminesans yeteneği, içinde bulunan canlandırıcılarla ilgilidir. Bunlar özel kirlilik atomları olup kristal içine isteyerek aşılana ve istemeyerek oluşma anında kristal içinde az miktarda bulunan yabancı atomlar olup yarıiletkenlerde akseptörlere karşılık gelirler. Bu nedenle kristaldeki tuzakların ve istenmeyen bölgelerdeki ışım merkezlerinin varlığı Lüminesans yayılım verimini önemli ölçüde etkilemektedir (Kundakçı, 2007).

Foto-uyarım elektronların materyalin içinde izin verilen uyarılmış duruma taşınmasına sebep olur. Bu elektronlar kendi denge durumlarına dönerken geçiş enerjisi; ışık yayma ya da örgü atomlarına termal enerji aktarımı (ışımatsız-geçiş) şeklinde açığa çıkar. Yayınlanan ışığın, lüminesansın enerjisi elektronun uyarılmış ve denge durumları arasındaki iki hâlinin enerji farkı ile ilişkilidir.

4.5.1. Fotolüminesans Analizi

Bu teknik, temel olarak malzemenin bir ışık kaynağı ile uyarılması sonucu bozulan denge durumuna geri dönerken saldığı elektromanyetik ışınımı ölçmeye

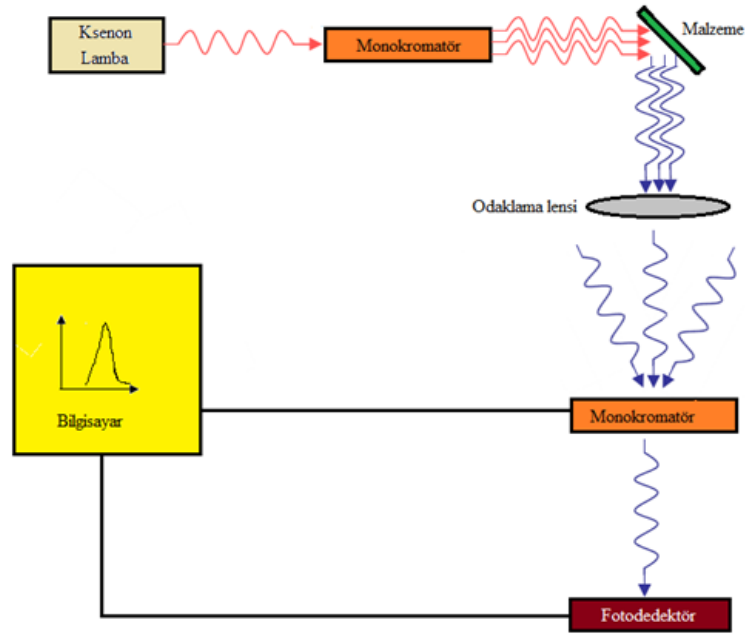
dayanır. Fotolüminesans, uyarılmış seviyeden düşük elektronik seviyeye, genellikle temel enerji seviyesine optik geçişleri algılar (Kundakçı, 2007).

PL'nin çalışma prensibi uyarılma ve tekrar birleşmeye dayanır. Bir numune, yasak bant aralığına eşit ya da daha yüksek enerjili bir optik kaynak (lamba, lazer vb.) kullanılarak uyarıldığında, malzeme üzerine gelen fotonlar malzeme tarafından soğurur. Numunenin uyarılması sonucunda, valans bandında bulunan elektron yeterli enerjiyi alıp valans bandında bir boşluk (hol) bırakarak iletkenlik bandına geçer. Böylece elektron-hol çifti (e-h) oluşmuş olur. Uyarılma neticesinde üst enerji seviyelerine çıkan elektronlar, temel enerji seviyelerine dönerken elektron ve hol tekrar birleşir. Sonuçta bir foton salınarak geçiş yapıldığından bu olaya fotolüminesans adı verilir. Salınan fotonun enerjisi bant aralığına eşittir. Yapıdan yayınlanan bu fotonlar bilgisayara bağlı detektör tarafından toplanır ve enerjileri belirlenir (Erdoğan, 2010; Dinç, 2007).

PL ışınması, yeniden birleşen elektron-hol çiftlerinin iyi tanımlanmış enerji seviyeleri arasında olduğu için, dar bir tayf verir. Bu nedenle fotolüminesans spektroskopisi, oluşum açısından soğurma olayının tersidir ve soğurma spektroskopisinden daha iyi bir araçtır. Lüminesansın keskin tepelikleri yasak bant aralığı ve katkı elementleri enerjileri için çok doğru değerler verir (Kelek, 2008).

4.5.2. PL Çalışma Prensibi

Tipik bir fotolüminesans spektrometre cihazı malzemeyi uyarma kaynağı (XE lamba veya lazer), monokromatör, ayna, malzeme tutucu ve dedektör sistemlerini içerir. Numune uygun bir kaynak kullanılarak aydınlatılır, daha sonra numuneden çıkan ışık (foton), ışınma spektrometresi tarafından toplanarak dedektöre aktarılır. Dedektöre gelen optik sinyal, elektriksel sinyale çevrilir ve bilgisayarda spektrum olarak elde edilir (Şekil 4.16). Numuneden yayınlanan ışığın şiddeti enerji veya dalgaboyuna bağlı olarak elde edilen verilerin grafiği çizilerek analiz edilir (Dinç, 2007; Erdoğan, 2010).



Şekil 4.16. Fotolüminesans ölçüm sisteminin şematik gösterimi.

PL olayında numunenin uyarılması için kullanılan kaynaklar numunenin özelliklerine göre seçilir. Kaynak seçiminde önemli olan asıl parametreler, kaynağın numuneyi uyaracak enerjiye ve şiddete sahip olmasıdır. Kullanılan kaynağın enerjisi numunenin yasak enerji aralığına eşit ya da büyük olmalı ($h\nu \geq E_g$) ve şiddeti ise elektron-hol geçişi, taşıyıcı yoğunluğu üzerinde farklı bir fonksiyonel bağlılığa sahip olduğundan, kontrol edilebilir olmalıdır (Erdoğan, 2010). Fotolüminesans, basit inorganik molekülleri (örn. N_2 , CO_2 , Hg), asal gazları, inorganik kristalleri (örn. elmas, yakut, çinko sülfür) içeren birçok materyalde meydana gelebilir. Bir yarıiletkende foton uyarımı ile lüminesans özellik gösteren malzeme olarak davranabilir (Kelek, 2008).

4.5.3. Fotolüminesans Spektroskopisinin Uygulamaları

PL spektroskopisi yapıların karakterizasyonu için güçlü bir optiksel metottur. PL spektrumundan numuneyle ilgili;

- **Bant Aralığının Tespiti:** Yarıiletkenlerdeki en ortak ışınımsal geçiş, iletim ve değerlik bantları arasında ve band aralığı olarak bilinen enerji seviyeleri arası

geçişidir. PL optiksel özellik taşıdığı için yarıiletkenlerdeki bant aralığını belirlemede kullanılır. Bant aralığının tespiti özellikle yeni yarıiletkenler ile çalışılırken çok faydalıdır.

- **Safsızlık Seviyesi ve Kusurların Bulunması:** Yarıiletkenlerdeki ışınımsal geçişler lokal kusur seviyeleriyle de ilgilidirler. Bu seviyelerle bağlantılı lüminesansın enerjisi özel kusurların tespitinde ve lüminesansın miktarı bu kusurların yoğunlaşmalarının saptanmasında kullanılabilir.
- **Rekombinasyon Mekanizması:** Denge durumuna dönüş, aynı zamanda *rekombinasyon* olarak bilinir ve ışımalı ve ışımaz geçiş sürecini ihtiva edebilir. Lüminesansın miktarı, foto-uyarıma ve sıcaklığa bağlılığı etkin rekombinasyon süreciyle direkt ilişkilidirler. Lüminesansın analizi rekombinasyon mekanizmasının altında yatan fiziği anlamamıza yardımcı olur.
- **Materyal Kalitesi:** Genelde ışımaz geçiş süreci, varlığı materyalin kalitesine dolayısıyla cihaz performansına zarar veren lokal kusur seviyesiyle bağlantılıdır. Buradan materyal kalitesi ışınımsal rekombinasyon miktarı belirlenerek ölçülebilir (Kelek, 2008). PL tekniğinde; malzemedeki yayılan ışık incelendiği için kullanılan yarıiletken malzemeler direkt bant geçişli yarıiletken olmalıdır (Çörekçi, 2008).

4.5.4. Fotolüminesans Spektroskopisinin Avantajları

Fotolüminesans ölçümü sağladığı avantajlardan ötürü, numunelerin optik özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte, numune boyutu ve kalınlığı için bir sınırlama olmadığından ölçüm için numune hazırlanması gerekmez. Bu sayede PL tekniği incelenecek numuneye ve numune yüzeyine zarar vermez. İncelenecek numunenin sisteme yerleştirilmesi oldukça basit olduğundan, hızlı bir tekniktir (Erdoğan, 2010).

Numunede yapı bozukluğu konsantrasyonunun oldukça düşük veya yarıiletken film kalınlığının çok ince olduğu durumlarda, soğurma tekniğinin kullanımı oldukça zordur, böyle durumlarda fotolüminesans tekniği daha başarılı bir şekilde kullanılır (Akaltun, 2006).

Fotolüminesans ölçümleri sıcaklığa karşı oldukça duyarlıdır, fakat basınç değişimine karşı duyarsızdır. Ölçümler düşük ve yüksek sıcaklıklarda yapılabilir. Oda sıcaklığında yapılan fotolüminesans ölçümleri de pek çok araştırma için yeterlidir (Çörekçi, 2008).

BÖLÜM 5

ZnO:Al FİLMLEİNİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

5.1. ZnO:Al Filmlerinin Üretim Parametreleri ve Deneyin Yapılışı

Bu çalışmada katkısız ve Al katkılı (%2,4,6) ZnO filmleri UKP tekniği kullanılarak elde edilmiştir. ZnO ince filmlerini elde etmek için kullanılan UKP sistemi Şekil 5.1' de verilmektedir.



Şekil 5.1. UKP sisteminin resmi.

ZnO:Al filmlerini üretmek için önce $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ebatlarında kesilmiş ve temizlenmiş payreks cam tabanlar gömme rezistanslı bronz blok üzerine yerleştirilmiştir. Cam tabanlara ısı transferini sağlayan bronz blok $15 \times 15 \times 2 \text{ cm}^3$ ebadındadır. Spray kabinin iç yüzeyi dışarıya olan ısı kaybını azaltmak ve kabinin içerisinde oluşan olumsuz etkilerden korumak için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Cam tabanlar ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe $\sim 35 \text{ cm}$ olarak sabitlenmiştir. Termoçift ile cam tabanlar arasındaki ısıl teması sağlamak için ise indiyum (In) kullanılmıştır. Cam tabanlar 5 kw gücündeki elektrik ısıtıcı ile ısıtılmış ve taban sıcaklığı $350 \pm 5^\circ\text{C}$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra taşıyıcı gaz olarak hava gönderilerek, hava basıncı, kompresör üzerinde el ile kontrol edilebilen 0-9 bar aralıklı bir manometre yardımı ile 1 bar olacak şekilde sabit tutulmuştur. Taban sıcaklığı $350 \pm 5^\circ\text{C}$ de sabitlenmiştir. Payreks cam tabanların yüzey sıcaklığı demir-konstantan termoçift ile ölçülmüş ve sıcaklık dijital göstergesinden sürekli olarak kontrol edilmiştir. Bu çalışmada katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerinin üretilmesinde püskürtme hızı akış hızı ölçer (1-20 ml/dk) ile ölçülmüştür ve uygun akış hızı 5 ml/dk olarak belirlenmiştir. Püskürtme zamanı bir kronometre ile ölçülmüştür ve $\sim 20 \text{ dk}$ püskürtme işlemi ultrasonik püskürtme başlığı ile ısıtılmış tabanlar üzerine gönderilmiştir. Soğutulmuş filmler arasından seçilen filmler ölçümlerde kullanılmak üzere saklama kapları içerisinde muhafaza edilmiştir.

Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerini üretmek için Zn, O ve Al elementlerini içeren kimyasal maddelerin çözeltileri belirli molaritelerde ve hacimlerde çözücü olarak %80 deiyonize su ve %20 etil alkol kullanılarak hazırlanmıştır. Zn ve O kaynağı olarak molekül ağırlığı 219.49 g/mol olan çinko asetat dihidrat $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ kullanılmıştır. 0.1 M konsantrasyonunda ve 100 ml' lik çözücü karışımında 2.194 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözdürülüp çözelti hazırlanmıştır.

Al kaynağı olarak molekül ağırlığı 241,43 g/mol olan Aluminum chloride hexahydrate $[\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ kullanılarak 0.1M çözelti hazırlanmıştır. 0.1M konsantrasyonunda ve 10 ml' lik çözücü karışımında 0.241 g $[\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ çözdürülüp katkılama çözeltisi hazırlanmıştır. Ayrıca çözeltinin daha iyi çözünebilmesi için birkaç damla asetik asit damlatılmıştır.

Çözeltinin hazırlanması aşamasında katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerini elde etmek için ilk aşamada üretilecek filme göre hazırlanan kaynak çözeltilerden uygun hacimlerde alınarak toplam 100 ml olacak şekilde başlangıç püskürtme çözeltisi hazırlanmıştır. ZnO filmlerini üretmek için sadece $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi kullanılmıştır ve başlangıç püskürtme çözeltisi içerisine %2, %4 ve %6 oranlarında olan $[\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ çözeltisi eklenerek de Al katkılı ZnO filmleri üretilmiştir. Hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltileri üretim öncesinde (~ 2 saat) manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Katkısız ve Al katkılı ZnO filmlerini üretmek için hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltisi içindeki kaynak çözeltilerin hacimleri Çizelge 5.1’de verilmektedir.

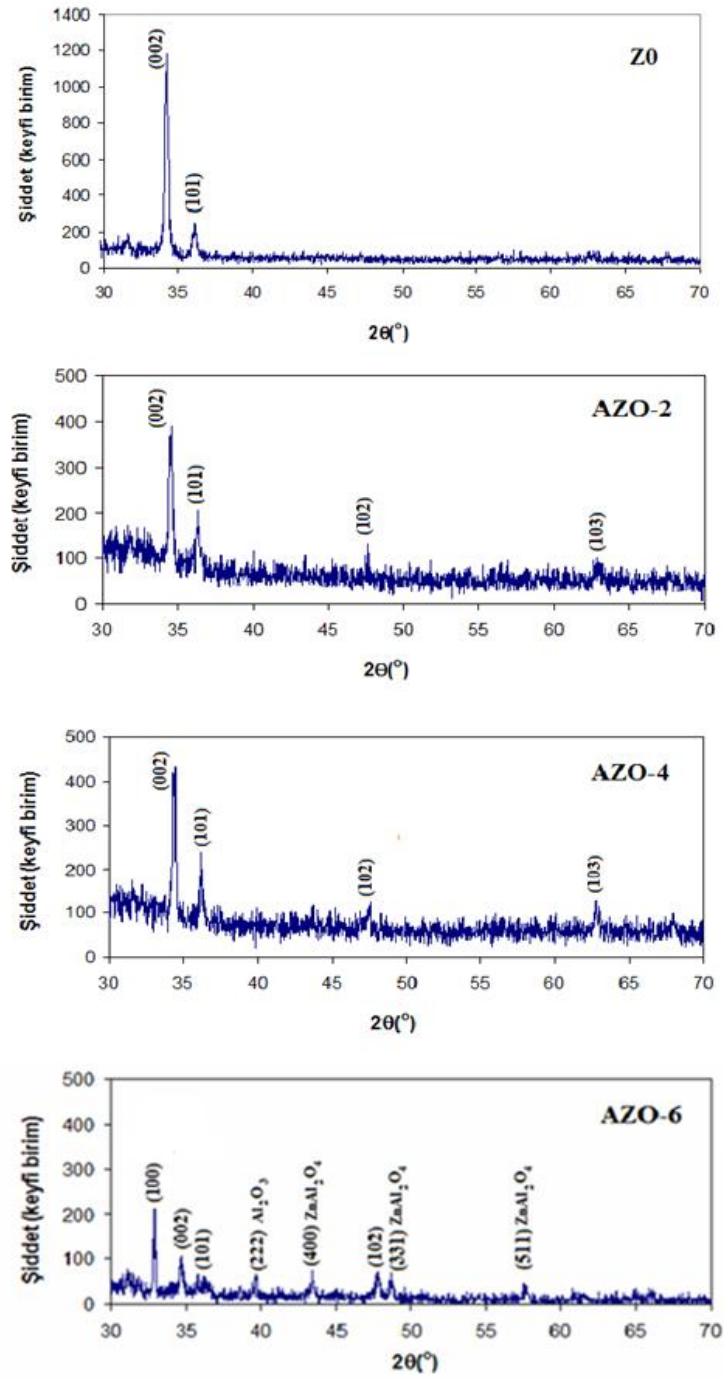
Çizelge 5.1. Kaynak çözeltilerin hacimleri ve üretilen filmlerin kodları.

Numune	Kod	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$
ZnO	ZO	100 ml	-
ZnO:Al %2	AZO-2	98 ml	2 ml
ZnO:Al %4	AZO-4	96 ml	4 ml
ZnO:Al %6	AZO-6	94 ml	6 ml

5.2. ZnO:Al Filmlerinin Yapısal Özellikleri

Üretilen ZnO:Al filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek için, XRD desenleri “Rikagu X-Ray Diffractometer” cihazında $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ dalgaboylu CuK_{α} ışını kullanılarak toz metodu ile $30^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ aralığında alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanarak yapısal özellikleri analiz edilmiştir.

AZO filmlerinin XRD desenleri Şekil 5.2’ de verilmektedir. Tüm filmlerin XRD desenleri incelendiğinde farklı şiddet ve genişliklere sahip piklerin varlığı filmlerin polikristal yapıda oluştuğunun bir göstergesidir. Z0 filmlerinde pik şiddetlerinin yüksek olması ve zemin şiddetlerinin düşük olması, bu filmlerin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu göstermektedir. Ancak yapıya Al elementinin girmesiyle birlikte pik şiddetlerinin önemli derecede azaldığı ve zemin şiddetlerinin arttığı dikkat çekmektedir. Bu durum Al elementinin ZnO filmlerinin yapısal özelliklerini olumsuz yönde etkilediğini ve kristalleşme seviyelerinin bozulduğunu göstermektedir. Özellikle Z0 filminde $2\theta=34.22^{\circ}$ de gözlenen ZnO filmlerinin karakteristik piki olan (002) pikinin Al elementinin etkisiyle şiddet olarak azalması, %2 ve %4 Al katkılı filmlerde farklı ZnO piklerinin varlığı ve özellikle AZO-6 filmlerinde Al_2O_3 ve $ZnAl_2O_4$ fazlarının da oluşması dikkati çekmektedir. Bu durumun Al’ un birebir örgüde Zn’ un yerine geçmesinden ziyade ara durum ya da kendisi bir faz oluşturarak yapısal kusurlar oluşturmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Lin ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada da %15 Al katkılı ZnO filmlerinde ZnO fazlarının yanında Al kompleksleri de gözlenmiştir (Jiwen, et al., 2010). Literatürde özellikle Al konsantrasyonu arttıkça (002) pikinin şiddeti azalırken (100) ve (101) piklerinin etkisini gösterdiği ve hatta yüksek Al katkı oranlarında (002) pikinin etkisini önemli derecede yitirdiği ve rastgele yönelimin oluştuğu bilinmektedir (Muiva, et al., 2011; Jiwen, et al., 2010). Bu çalışmada üretilen AZO-6 filmlerinde de benzer bir durum gözlenmiştir. AZO filmlerinin XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda %6 Al katkı oranının filmlerin hem büyümesini hem de kristal yapısını olumsuz yönde etkilediği ve bu numune için çözünebilirlik limitinin aşıldığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.2. AZO filmlerinin XRD desenleri.

Çizelge 5.2. AZO filmlerinin XRD desenlerine ait veriler ve yapısal parametreleri.

Film	2θ (°)	d (Å)	ASTM		(hkl)	D (nm)	$\langle e \rangle$ $\times 10^{-3}$	Kristal Sist.
			$2\theta_0$ (°)	d_0 (Å)				
Z0	34.22	2.6182	34.42	2.6033	(002)	35	5.8	ZnO hex.
	36.06	2.4887	36.25	2.4759	(101)	30	5.3	ZnO hex.
AZO-2	34.44	2.6019	34.42	2.6033	(002)	27	-0.38	ZnO hex.
	36.30	2.4728	36.25	2.4759	(101)	32	-1.2	ZnO hex.
AZO-4	34.32	2.6106	34.42	2.6033	(002)	45	3.1	ZnO hex.
	36.14	2.4833	36.25	2.4759	(101)	51	2.8	ZnO hex.
AZO-6	34.58	2.5915	34.42	2.6033	(002)	42	-4.2	ZnO hex.
	36.40	2.4661	36.25	2.4759	(101)	19	-3.9	ZnO hex.

AZO filmlerinin XRD desenlerine ait veriler ve yapısal parametreler Çizelge 5.2' de verilmektedir. Çizelge incelendiğinde tüm filmlerin polikristal yapıda hekzagonal ZnO fazında oluştukları görülmektedir. Çizelge 5.2' de filmlere ait 2θ ve d değerlerinin ASTM (00-036-1451, 00-047-1292 ve 00-005-0669) kartlarında verilen değerlere göre farklılık gösterdiği dikkat çekmektedir. Bu çizelgede, Al katkılı ZnO filmlerinde (002) kırınım pikinin Z0 filmindekine göre daha yüksek açılara kaydığı görülmektedir. Bu durum daha küçük iyonik yarıçapa sahip Al^{+3} (0.54Å) iyonunun daha büyük iyonik yarıçaplı Zn^{+2} (0.74 Å) iyonunun yerine geçtiğini göstermektedir. Ayrıca

Çizelge 5.2’ de verilen AZO filmlerine ait (002) kırınım piki için Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan tane boyutu (D) değerlerinin 27nm-45nm arasında değiştiği belirlenmiştir.

5.3. ZnO:Al Filmlerinin Optiksel Özellikleri

Üretilen ZnO:Al filmlerinin kalınlıklarını (d), kırılma indislerini (n) ve sönüm katsayılarını (k) belirlemek için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarı’nda bulunan 250-2300 nm ölçüm aralıklı “PHE 102 Spektroskopik Elipsometre” cihazı kullanılmıştır. Belirtilen cihazın fotoğrafı Şekil 5.3’ te verilmektedir.

Tüm filmlerin geçirgenlik (T) spektrumları Şekil 5.4’ te gösterilen 300-900 nm ölçüm aralıklı “Shimadzu-2550 UV-Vis-NIR Spektrofotometre” cihazı kullanılarak alınmıştır. Ayrıca optik metot ile tüm filmlerin yasak enerji aralıkları (E_g) belirlenmiştir.

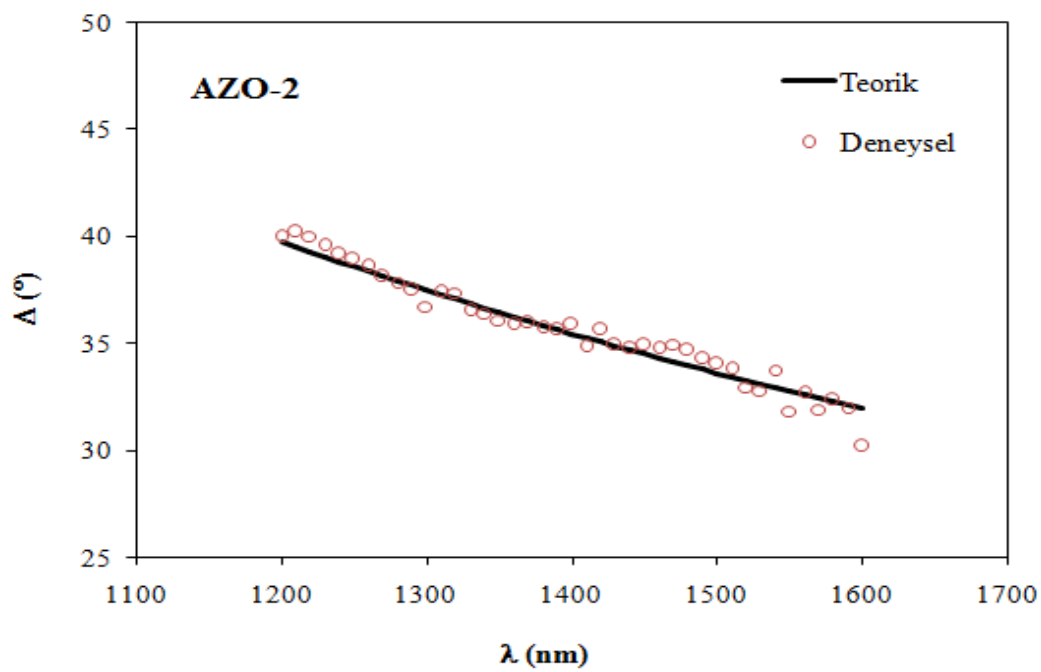
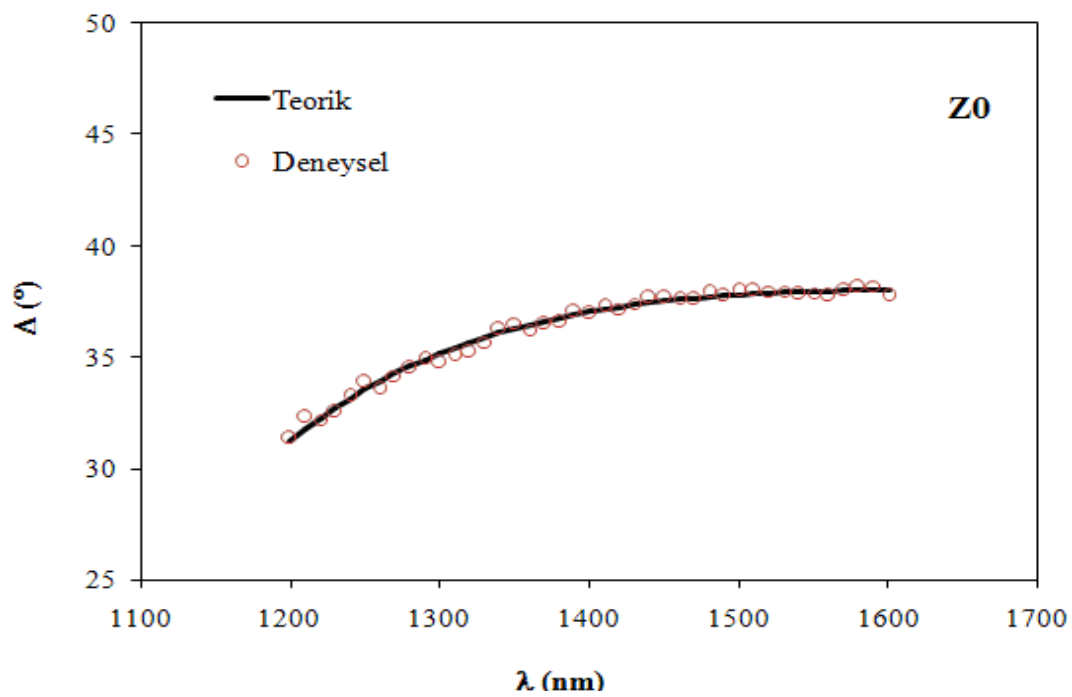


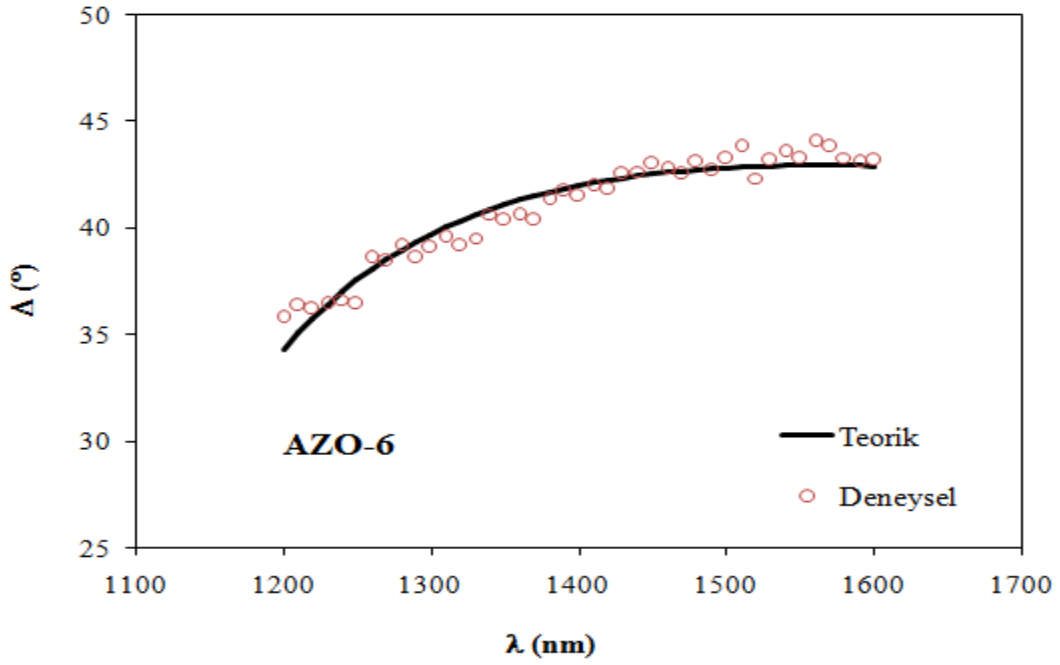
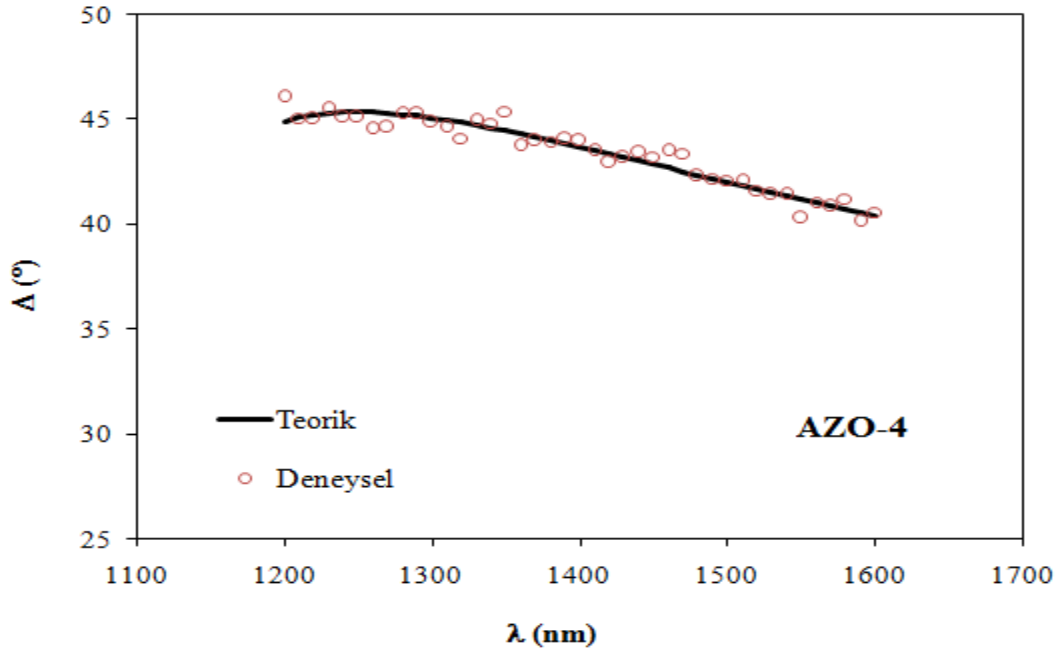
Şekil 5.3 PHE 102 Spektroskopik Elipsometre cihazı



Şekil 5.4. UV-VIS 2550 Spektrofotometre cihazının fotoğrafı.

Üretilen AZO filmlerinin kalınlıkları teorik olarak Cauchy-Urbach modeli kullanılarak spektroskopik elipsometri tekniği ile belirlenmiştir. Cauchy-Urbach modeli soğurma katsayısının küçük olduğu bölgelerde sağlıklı sonuçlar vermektedir. Bu nedenle, her film için soğurma katsayısının düşük olduğu uygun ve standart bir aralık, tabakaların soğurma spektrumları göz önüne alınarak, 1200-1600 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca depolarizasyon etkisi olan tabakaların elipsometrik verilerinin alınması aşamasında gelme açısının da önemi büyüktür. Bu durum, özellikle film yüzeyinden yansıyan ve analizöre ulaşan ışığın şiddet ve fazını etkileyecektir. Bu iki ön koşul değerlendirilerek, tüm tabakaların kalınlıklarını yüksek duyarlılıkla tayin etmek için önce malzeme üzerine farklı gelme açılarında (60° , 65° , 70°) 1200-1600 nm dalgaboyu aralığında polarize ışık gönderilerek Δ spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar incelenerek AZO filmleri için en uygun gelme açısı 70° olarak belirlenmiştir. Daha sonra en uygun gelme açıları için deneysel olarak ölçülen spektroskopik Δ değerlerinin, Cauchy-Urbach modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen Δ değerleri ile en iyi uyumu sağlanarak (fitting) tüm filmlerin kalınlıkları hassas bir şekilde belirlenmiştir.





Şekil 5.5. AZO filmlerinin Δ spektrumları.

AZO filmlerinin Δ spektrumları Şekil 5.5' te verilmektedir. Δ spektrumları incelendiğinde, teorik model ve deneysel veri arasındaki uyumun iyi olduğu söylenebilir. Ancak, özellikle Al katkılı ZnO filmlerinde deneysel ve teorik Δ değerlerinde sapmalar olduğu dikkat çekmektedir. UKP tekniği ile üretilen filmler tam olarak düzgün ve homojen elde edilememektedir. Bundan dolayı sapmaların; filmlerin elde edilmesinde kullanılan üretim tekniğinden ve yüzey etkilerinden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Deneysel Δ değerlerindeki sapmanın bir başka sebebi de tane sınırları olabilir. Daha önce ZnO filmlerine Al elementinin katkılanması ile kristalleşme seviyelerinde azalma olduğu görülmüştü. Al katkılı filmlerde Z0 filmine göre fazladan kırınım piklerinin ortaya çıkması bu filmlerde tane sayısının arttığını göstermektedir. Bu durum Al katkılı filmlerde tane sınırlarının da artmasına sebep olmaktadır. Bu numunelerde tane sınırlarının gelen ışığın yansımalarını etkileyerek yansıyan ışığın polarizasyon durumunda değişikliğe sebep olduğunu ve bu durumun deneysel Δ değerlerinde sapmalara neden olduğunu düşünmekteyiz.

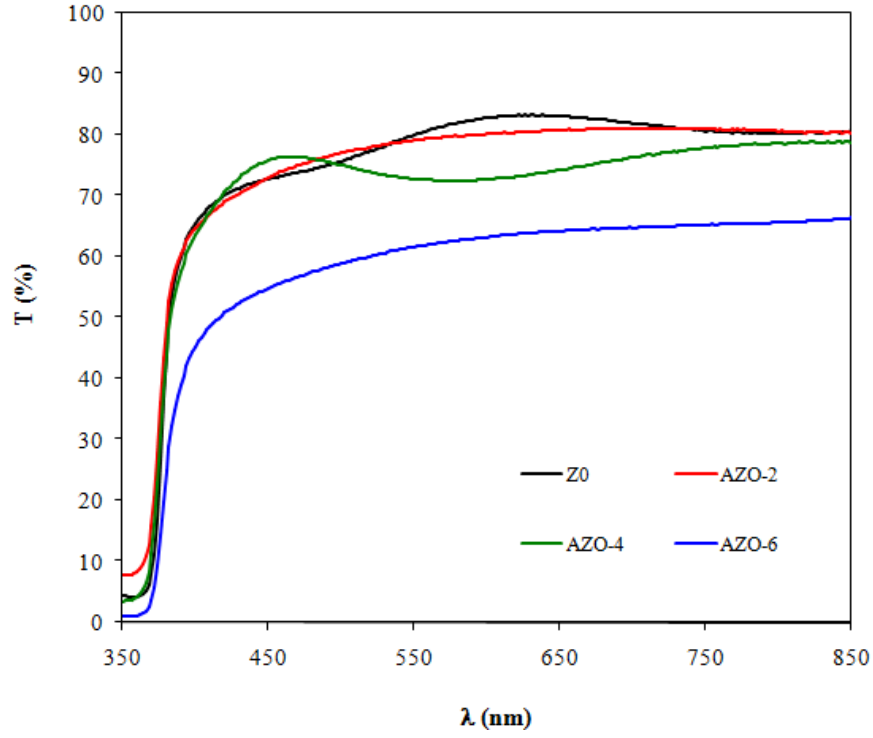
Deneysel ve teorik Δ değerlerinin analizi sonucunda tüm filmlerin belirlenen kalınlıkları (d) ile modelleme parametreleri Çizelge 5.3' te verilmektedir. Çizelge 5.3' te görüldüğü gibi katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO filmlerinin kalınlıklarının 105-139 nm arasında değişmektedir. Artan Al katkısı ile filmlerin kalınlıklarında lineer bir değişim gözlenmemiştir. Artan Al katkısı ile filmlerin ortalama kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinde ise belirgin bir değişim olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 5.3. AZO filmlerinin kalınlıkları (d), modelleme parametreleri ve ortalama kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) değerleri.

Film	$d(\text{nm})$	A_n	$B_n (\text{nm})^2$	$C_n (\text{nm})^4$	A_k	$B_k (\text{eV})^{-1}$	n	k
Z0	135	1.91	0.010	0.011	0.29	1.09	1.922	0.0233
AZO-2	105	1.76	0.35	-0.099	0.37	1.08	1.917	0.0309
AZO-4	132	1.82	0.35	-0.999	0.37	1.08	1.922	0.0309
AZO-6	139	1.95	0.09	0.01	0.27	1.09	1.981	0.0218

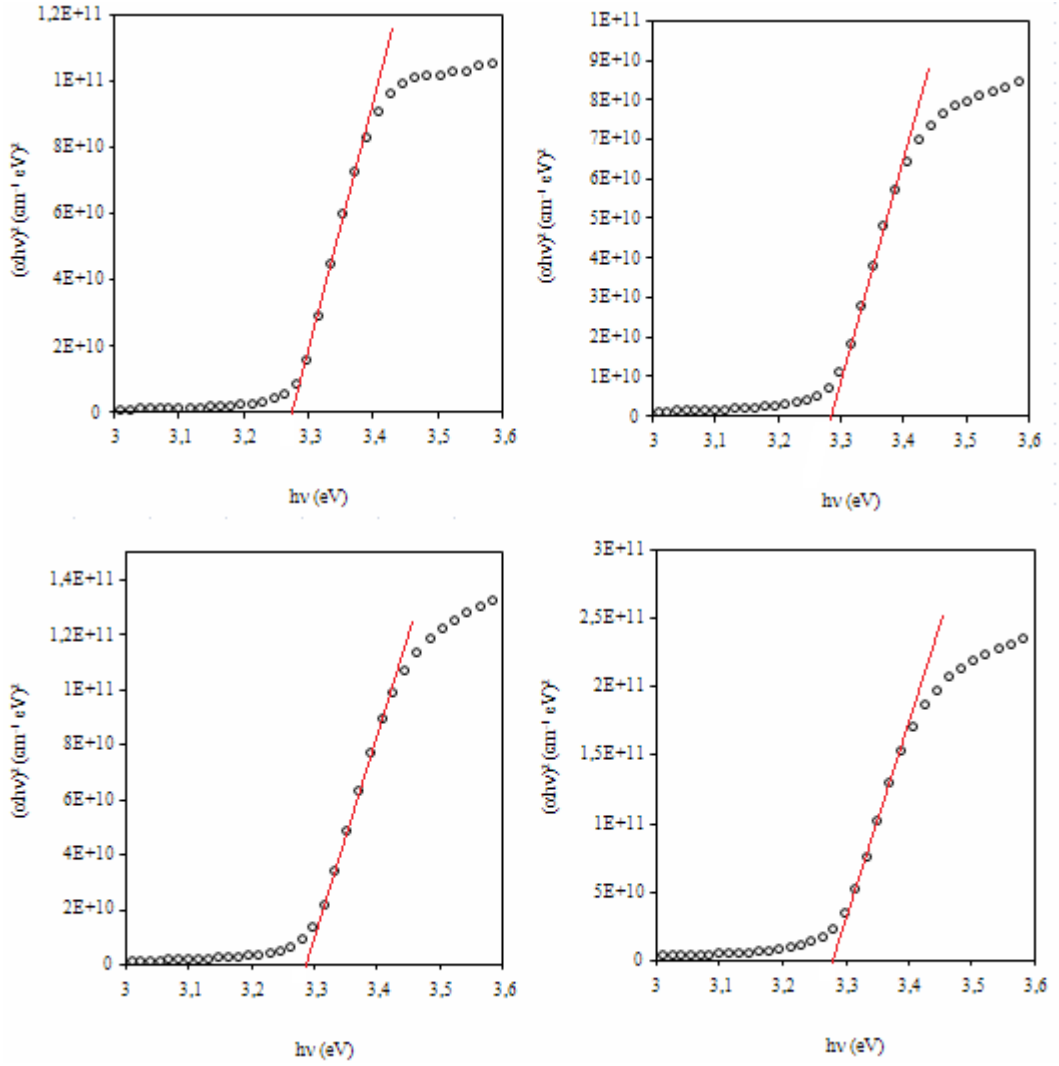
Üretilen AZO filmlerinin geçirgenlik spektrumları Şekil 5.6' da verilmektedir. Geçirgenlik değerlerinde keskin azalışın gözlemlendiği bölgeler, filmlerin temel soğurma bölgeleridir.

Geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, Z0 filminin geçirgenliğinin yüksek olduğu ve yapıya Al elementinin girmesi ile birlikte artan katkı oranına göre geçirgenlik değerlerinde belirgin bir azalma olduğu dikkati çekmektedir. AZO filmlerinin geçirgenlik değerlerindeki değişimin, filmlerin iç kısımlarındaki ve/veya yüzeylerindeki saçılma yoluyla oluşan kayıplardan da kaynaklanmakta olduğunu düşünmekteyiz. AZO-6 filminin XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda kristalleşme seviyelerinin kötüleştiği belirlenmiştir ve yeni fazların oluştuğu gözlenmiştir. Bu yeni fazlardan olan saçılmalar sonucunda görünür bölge geçirgenliğinin belirgin şekilde azaldığını söyleyebiliriz. Ayrıca AZO-6 filmlerinin geçirgenlik spektrumlarına göre temel soğurma bölgesinin yayvanlaşması, bant kenarlarında deformasyonun daha fazla olduğunun da bir işaretidir.



Şekil 5.6. AZO filmlerinin geçirgenlik spektrumları.

Fotovoltaik uygulamalarda kullanılacak olan yarıiletken filmlerin önemli bir optiksel parametresi filmlerin optik bant aralığıdır. Üretilen filmlerin optik bant aralıklarını belirlemek için optik metot kullanılmıştır. Bunun için; absorbans spektrumlarından faydalanılarak $\alpha = A/d$ ifadesinden her bir film için lineer soğurma katsayıları hesaplanıp, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişim grafikleri çizilmiştir. $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği çizildiğinde bir lineer çizgi elde ediliyorsa soğurmada direkt izinli geçiş vardır (Maruyama, 1998). Buna göre bu lineer çizginin extrapolasyonu ile elde edilen doğrunun $h\nu$ eksenini kestiği nokta optik bant aralığı E_g 'yi verir. Filmlerin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri Şekil 5.7' de verilmektedir. Bu grafiklerden tüm filmlerin direkt bant aralıklı malzemeler oldukları belirlenmiştir. Bu özellik fotovoltaik güneş pili uygulamalarında istenen bir özelliktir.



Şekil 5.7 AZO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri.

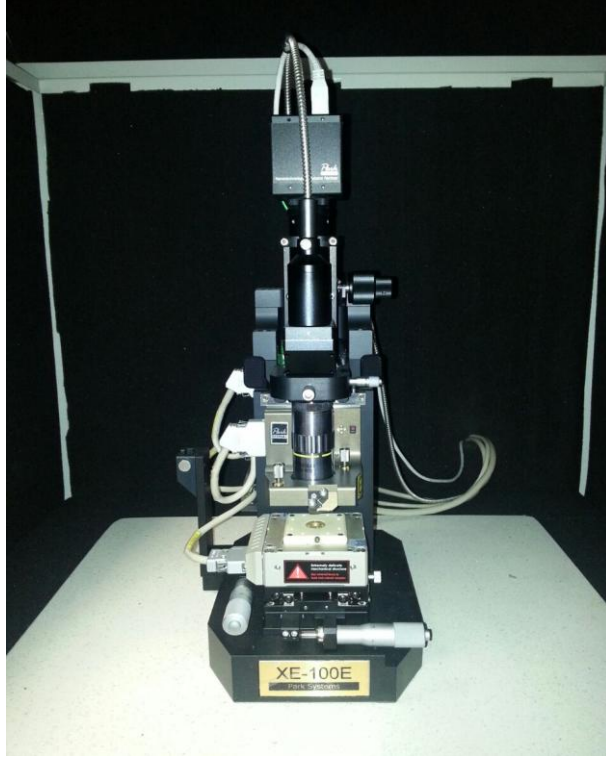
Çizelge 5.4. AZO filmlerinin optik bant aralığı değerleri.

Film	Z0	AZO-2	AZO-4	AZO-6
E_g (eV)	3.27	3.28	3.29	3.27

Çizelge 5.4’ de verilen optik bant aralığı değerleri incelendiğinde AZO filmlerinin optik bant aralığının Al katkısı ile önemli derecede değişmediği belirlenmiştir.

5.4. AZO Filmlerinin Yüzeysel Özellikleri

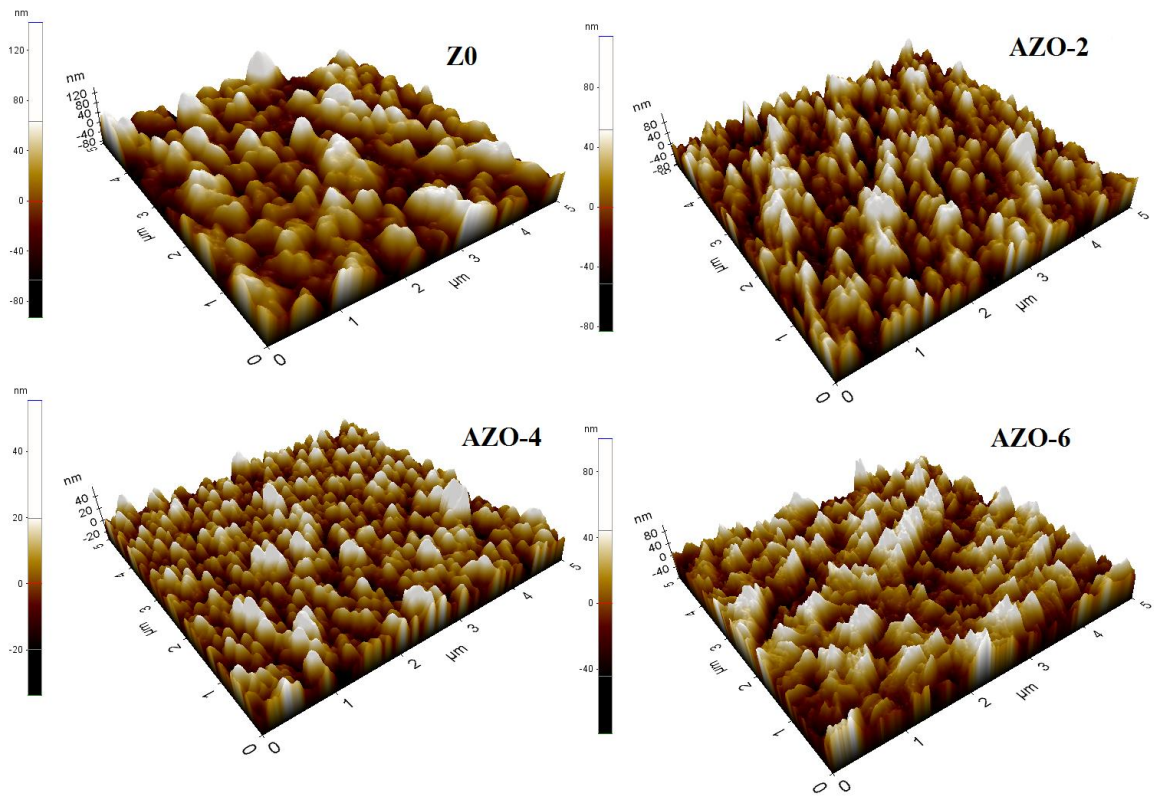
Filmlerin yüzeysel özelliklerini belirlemek için yüzey görüntüleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarımızda bulunan Şekil 5.8’ de gösterilen “Park System XE 100 model” Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) ile “non-kontak” modda yaklaşık 300 kHz titreşim frekansında ve 0.6 Hz tarama hızında, hava ortamında, oda sıcaklığında alınmıştır. Yay ve uç Si’den yapılmıştır ve yay sabiti 40 N/m’dir. Ayrıca rms (R_q) ve ortalama (R_a) pürüzlülük değerleri “XEI version 1.7.1” yazılımı kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 5.8. Park System XE-100 Atomik Kuvvet Mikroskobu cihazının fotoğrafı.

AZO filmlerinin üç boyutlu AKM görüntüleri Şekil 5.9’ da verilmektedir. Tüm filmlerin AKM görüntüsü incelendiğinde, yüzeyde rastgele dağılmış farklı yüksekliklere sahip oluşumlar göze çarpmaktadır. Yüzeylerde gözlenen beyaz bölgeler film oluşumu esnasında atomların üst üste yığılmaları sonucunda oluşan kümeleri gösterirken, siyah bölgeler boşlukların varlığı hakkında bilgi vermektedir. Boşlukların, film oluşumu esnasında yüzeye gelen atomların siyah bölgeleri büyüme merkezi olarak tercih etmediklerinden kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz. Ayrıca taban olarak kullanılan camın yüzeyinde bulunan çukur ya da vadi şeklindeki bölgeler de büyüme merkezi olarak seçilebilir ve bu durum da film yüzeylerinin homojenliğini ve düzgünlüğünü etkiler. Yüzeye gelen damlacıklardaki atom grupları ya da atomlar taban üzerinde nükleasyon için uygun bir yer bulmak üzere difüzyon yoluyla yer değiştirebilir. Ayrıca AZO-2 ve AZO-4 filmlerinin AKM görüntüleri incelendiğinde, yüzeyde rastgele dağılmış farklı genişlik ve yüksekliklere sahip birbirinden ayırtedilebilir tanecik

oluşumları dikkat çekmektedir. Ancak AZO-6 filminde tanelerin birbirinden ayırt edilmesi oldukça güçtür.



Şekil 5.9. AZO filmlerin üç boyutlu AKM görüntüleri.

Çizelge 5.5’ te verilen R_q (rms pürüzlülük) ve R_a (ortalama pürüzlülük) pürüzlülük değerleri incelendiğinde, katkı oranının pürüzlülüğü etkilediği görülmektedir. R_q ve R_a değerleri incelendiğinde, artan katkı oranının iki pürüzlülük değerinde önemli bir değişim yarattığı belirlenmiştir. Saydam iletken oksitlerde 50 nm’ den küçük pürüzlülük değerleri önemlidir. AZO filmlerinde bu şartı elde etmiş olup, en düşük pürüzlülük

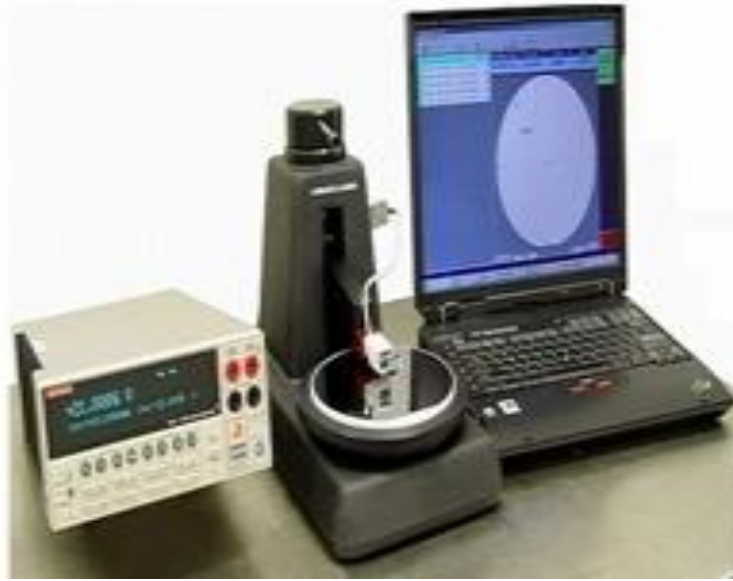
değerini AZO-4 filminde elde etmiş bulunmaktayız. AZO-4 filminde daha düşük pürüzlülük değerleri de yüzey homojenliğinin iyi olduğunun bir göstergesidir.

Çizelge 5.5. AZO filmlerinin R_q ve R_a değerleri.

Film	R_a(nm)	R_q(nm)
Z0	26	32
AZO-2	31	39
AZO-4	8	10
AZO-6	18	23

5.5. AZO Filmlerinin Elektriksel Özellikleri

Üretilen filmlerin elektriksel özdirençlerini belirlemek için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarımızda bulunan Şekil 5.10' da gösterilen “ Keithley 2601A LUCAS Labs PRO4 ” cihazı kullanılmıştır.



Şekil 5.10. Keithley 2601A LUCAS Labs PRO4 cihazının fotoğrafı.

Fotovoltaik uygulamalarda kullanılacak olan yarıiletken filmlerin önemli bir parametresi de elektriksel özellikleridir. AZO filmleri için dört uç tekniği kullanılarak ölçülen özdirenç değerleri Çizelge 5.8' de verilmektedir.

Çizelge 5.6. AZO filmlerinin özdirenç değerleri.

Film	ZO	AZO-2	AZO-4	AZO-6
ρ (Ωcm)	29.4	5.1	1.2	5.9

Çizelge 5.6 incelendiğinde, ZO filminin özdirençinin Al katkı elementinin eklenmesi ile azaldığı görülmektedir. Özdirençteki azalış Al^{+3} iyonlarının Zn^{+2}

sitelerinde veya ara durum pozisyonlarında bulunması sonucu taşıyıcı elektron yoğunluğunun artmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz (Kim, et al., 2000).

Çizelge 5.6 'da dikkati çeken diğer bir durum, %4 Al katkısında en düşük özdirenç değerine ulaştıktan sonra, Al katkı miktarının artırılmasıyla özdirenç değerinin artmasıdır. Yüksek Al katkısı filmlerin mobilitesini azaltabilir ve sonuç olarak özdirenç değerinin artmasına sebep olabilir. Bu durumun yapıda Al_2O_3 fazının oluşmasından kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz. Ayrıca Al katkısını artırmak tane büyüklüğünü azaltabildiği gibi mobilitiyi de etkileyebilir (Hu and Gordon, 1991).

Bu bilgiler ışığında %2 ve %4 Al katkı oranlarında özdirenç değerlerinin azaldığı, ancak AZO-6 filminin özdirenç değerlerinin diğer katkılı AZO-2 ve AZO-4 filmlerinin özdirenç değerlerine göre arttığı belirlenmiştir. Bu durumun artan Al konsantrasyonu ile birlikte oluşan Al_2O_3 fazının elektron-donör olarak değil taşıyıcı tuzağı şeklinde davranarak filmde saçılmaların artması mobilitiyi azaltmış olabileceği düşünülmektedir. Zn yerine geçebilecek bir Al^{+3} iyonunun donör olarak davranması beklenir. Ancak AZO-6 filmde Al elementinin donör olarak davranmaktan ziyade, Al_2O_3 fazları oluşturarak donör etkisini yitirdiğini düşünmekteyiz.

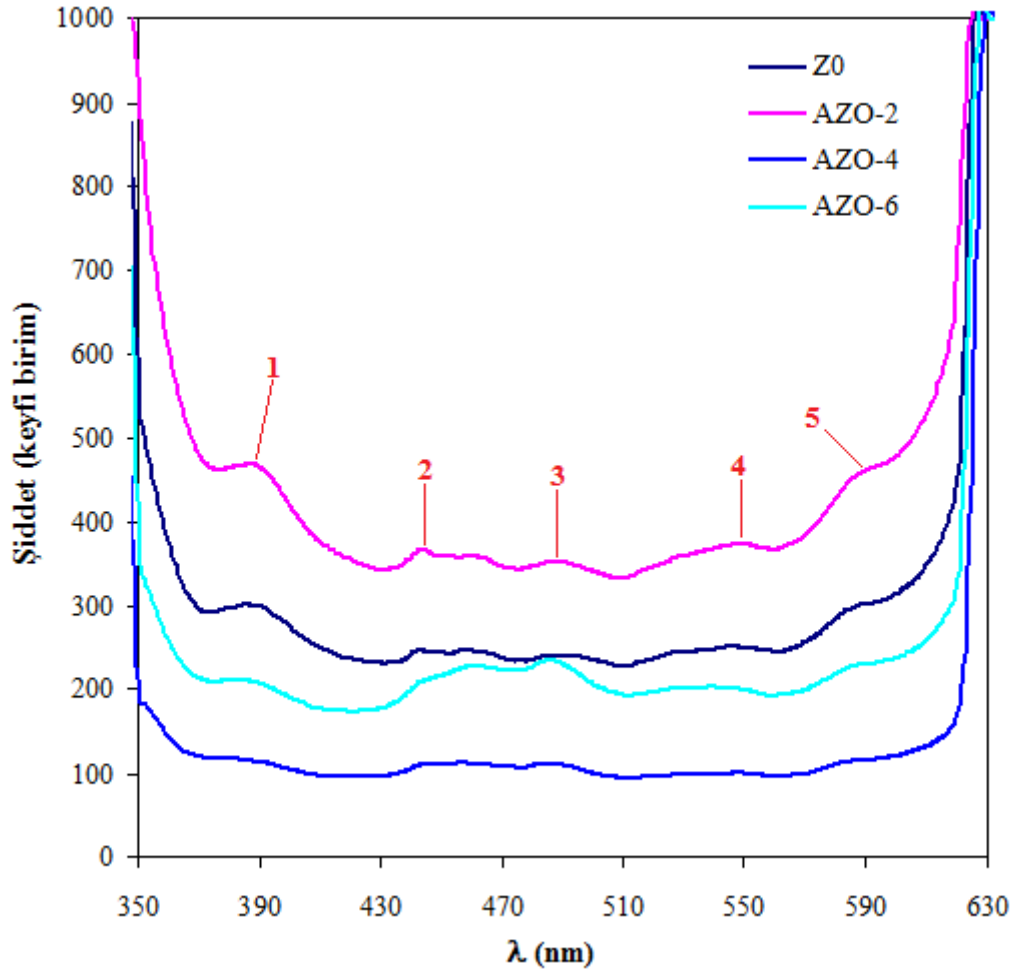
5.6. AZO Filmlerinin Lüminesans Özellikleri

Üretilen filmlerin fotolüminesans spektrumları 200-900 nm ölçüm aralıklı ışık kaynağı pulslu Xenon deşarj lamba olan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarımızda bulunan Şekil 5.11'de gösterilen "Perkin Elmer LS55 Fluorescence Spectrometer" cihazı kullanılarak alınmıştır.



Şekil 5.11. LS55 Fluorescence Spectrometere cihazının fotoğrafı

Üretilen filmlerin oda sıcaklığında alınan PL spektrumları incelenerek, kristal yapının ve doğal kusurların fotolüminesans üzerindeki etkisi araştırılmıştır.



Şekil 5.12. AZO filmlerinin PL spektrumları.

Şekil 5.12' de AZO filmlerinin oda sıcaklığında alınan PL spektrumları eksitasyon enerjisi 3.82eV (ex=325 nm) gösterilmiştir.

AZO filmlerinin PL spektrumları Şekil 5.12' de verilmektedir. PL spektrumları incelendiğinde; Z0 filminde ~390 nm (3.18 eV) dalgaboyunda UV emisyon (1. pik) ; ~446 nm dalgaboyunda (2.76 eV) mavi emisyon (2. pik); ~495 nm (2.5 eV) dalga boyunda yeşil emisyon (3. pik); ~550 nm (2.25 eV) dalgaboyunda sarı-turuncu emisyon (4. pik) ve ~592 nm (2.11 eV) dalgaboyunda turuncu emisyon (5. pik) olduğu

belirlenmiştir. Görünür emisyonlar ZnO filmlerinin yapısında derin tuzak seviyelerinin bulunduğunu ve yasak bölgeye dağılımlarının farklı olduğunu göstermektedir. Şekil 5.12' de verilen PL spektrumlarında dikkati çeken diğer bir nokta, hemen hemen aynı pozisyonlarda gözlenen piklerin farklı şiddetlere sahip olmalarıdır. UV-görünür emisyonların şiddeti ve görünür spektral bölgede gözlenen farklı geçişler filmlerin üretim şartlarına güçlü bir şekilde bağlıdır.

ZO filminin UV emisyonunun varlığını gösteren 1.pikin şiddetinin %4 ve %6 Al katkı oranlarında azaldığı görülmektedir. Bu durumun yüksek Al katkı oranlarına kristallenme seviyelerinin bozulmasından ve yapıdaki tuzakların varlığından kaynaklandığını söyleyebiliriz. UV emisyon pikinin şiddetinin düşük olması, filmlerin yapısında doğal olarak bulunan ve görünür bölgede aktif rol alan derin tuzakların bulunmasından kaynaklandığı literatürde de bilinmektedir (Mousavi, et al., 2011; Hurle, D.T.J., 1993; Park, et al., 2002).

ZnO filmindeki derin seviye emisyonunun orjini oksijen boşluğu, ara durum çinko ve ara durum oksijenden kaynaklanır (Mikrajuddin, et al., 2011; Kohan, et al., 2000).

Şekil 5.12' de görüldüğü gibi AZO-2 filminde 2. pikin şiddeti ZO filmindekine göre artmıştır. Bunun sebebinin çinko ara durumlarının (Zn_i) artmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. AZO-4 ve AZO-6 filmlerinde ise bu pikin zayıflamasının ara durum Zn atomlarının yüksek Al katkısı ile yasak bölgeye dağılımlarının değişmesinden ve/veya sayılarının azalmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz (Elilarassi and Chandrasekaran, 2011; Willander, et al., 2010).

PL spektrumlarında yeşil emisyon karşılık gelen 3.pik ise yapıda yine görünür derin tuzak olarak davranan oksijen boşluklarının (V_o) varlığına işaretir. Özellikle AZO-6 filminde bu pikin şiddetindeki artış dikkat çekmektedir. AZO-6 filminin XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda yüksek miktarda Al elementinin yapıya girmesiyle Al_2O_3 fazlarının oluştuğu belirlenmişti. Yüksek Al katkı oranlarında Al_2O_3 fazlarının varlığı, Al^{+3} iyonlarının Zn^{+2} iyonlarının yerine geçtiğini göstermektedir. Bu durum ise oksijen boşluklarının artacağına bir işaretidir. Literatürde de yüksek Al katkı

oranlarında benzer sonuçlara ulaşılmıştır (Willander, et al., 2010; Elilarassi, and Chandrasekaran, 2011; Li, et al., 2009).

Sarı-turuncu ve turuncu emisyonları gösteren 4. ve 5. pikler ise ara durum oksijenlerin (O_i) bir işaretidir. Filmlerde turuncu emisyonu temsil eden pikin şiddetinin artması, oksijen boşluklarının yoğunluğunun artması fikrini akla getirmektedir (Elilarassi and Chandrasekaran, 2011; Liu, et. al., 2004). Bu durum AZO-2 filminde net olarak görülmektedir. AZO-4 ve AZO-6 filmlerinde ise ara durum oksijenlerin azaldığı söylenebilir. Bu durum, Al katkı miktarı arttıkça Al_2O_3 fazlarının oluşumu sırasında Al^{+3} iyonlarının yapıdaki O^{-2} iyonları ile bağ yapmasından dolayı oksijen ara durumların azalması ile açıklanabilir (Willander, et al., 2010).

BÖLÜM 6

SONUÇ VE TARTIŞMA

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada basit ve ekonomik bir üretim tekniği olan ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen ZnO ince filmlerinin yapısal, optiksel, elektriksel ve yüzeysel özellikleri üzerine Al katkı elementinin etkisi incelenmiş olup, fotovoltaik uygulamalarda ve opto-elektronik cihazlarda kullanım potansiyelleri araştırılmıştır. Fotovoltaik güneş pilleri birçok farklı özellik gösteren malzemelerden üretilen birkaç katmanı bulunmaktadır. Bu katmanlardan ön kontak malzeme olarak kullanılacak kısımlarda sıklıkla, yüksek geçirgenliğe sahip saydam iletken oksit (SİO) ailesinin üyeleri kullanılmaktadır. SİO ailesinden olan, doğada kolay bulunması, ucuz olması, kolay elde edilebilmesi, toksik olmayışı gibi özellikleri ile ön plana çıkan çinko oksit (ZnO) yarıiletken filmleri belirgin bir şekilde kendini göstermektedir. Son yıllarda saydam iletken oksitler içerisinde kendine önemli bir yer bulan ZnO filmleri, ekonomik ve uygulaması kolay olan, ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile mikroskop cam tabanlar üzerine $350\pm 5^{\circ}\text{C}$ taban sıcaklığında üretilmiştir. ZnO filmlerinin özelliklerini iyileştirmek amacı ile üç farklı oranında (%2, %4, %6) Al elementi yapıya katılmıştır. Katkı elementinin ZnO filmlerinin özellikleri üzerine etkisini araştırmak için yapısal, optik, yüzeysel ve elektriksel analizler gerçekleştirilmiştir.

Al elementinin katkılanmasından sonra, ZnO yarıiletken ince filmlerin görünür bölge geçirgenlik değerlerini muhafaza ederek daha iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olmasının yanı sıra, soğurma kenarının daha yüksek enerjilere kayarak güneş ışığının görünür bölge spektrumundan daha fazla faydalanılması dolayısıyla daha yüksek verimlerde çalışabilecek fotovoltaik güneş pilleri üretilmesine katkı sağlamak amaçlanmıştır.

Filmlerin yapısal özelliklerini incelemek için X-Işını Kırınımı tekniği kullanılmıştır. XRD desenlerine bakıldığında tüm filmlerin farklı yönelim ve şiddetlere sahip pikler içerdiği ve polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Tüm filmlerin (002)

pikine ait bir baskın yönelim sergilediği görülmüştür. Filmler içerisinde %4 Al katkılı ZnO filminin yapısal özellik olarak ön plana çıktığı ancak %6 Al katkı oranının filmlerin hem büyümesini hem de kristal yapısını olumsuz yönde etkilediği ve bu numune için çözünebilirlik limitinin aşıldığı sonucuna varılmıştır. Tane boyutu değerleri incelendiğinde ise Al katkısının bu değer üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür.

ZnO:Al filmlerinin kalınlıklarının belirlenmesi için Spektroskopik elipsometri tekniği kullanılmış ve filmlerin 105-139 nm arasında değişen kalınlık değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Artan Al katkısı ile filmlerin kalınlıklarında lineer bir değişim gözlenmemiştir. Artan Al katkısı ile filmlerin ortalama kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinde belirgin bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

ZnO:Al filmlerinin bant yapılarını incelemek amacıyla görünür bölgede geçirgenlik spektrumları alınmış ve optik metot yardımıyla yasak enerji aralığı değerleri hesaplanmıştır. Üretilen tüm filmlerin direk bant geçişli malzemeler olduğu belirlenmiştir. Bu durum opto- elektronik uygulamalar için bir avantaj teşkil edecektir. Özellikle Al katkısıyla birlikte AZO-2 ve AZO-4 filmlerinde optik bant aralığının kısmen genişlediği belirlenmiştir. Elde ettiğimiz filmler bu özelliği ile fotovoltaik güneş pili uygulamalarında güneş ışığından daha fazla yararlanmayı mümkün kılacaktır.

Filmlerin yüzeysel özelliklerini incelemek ve pürüzlülük değerlerini belirlemek amacıyla Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılmıştır. AZO filmlerinin AKM görüntüleri incelendiğinde yüzeyde rastgele dağılmış farklı genişlik ve yüksekliklere sahip birbirinden ayırtedilebilir tanecik oluşumları dikkat çekmektedir. Bu durum, AZO-2 ve AZO-4 filmleri için geçerlidir. Ancak AZO-6 filminde tanelerin birbirinden ayırtedilmesi oldukça güçtür.

Filmlerin elektriksel özdirenç değerlerini belirlemek amacıyla dört uç tekniği kullanılmıştır. ZnO filminin özdirenci Al katkılanması ile azalmaktadır. AZO filmlerine baktığımızda AZO-2 filmi ZnO' a göre daha düşük özdirence sahip olduğu, AZO-4 filminin de AZO-2 ye göre daha düşük elektriksel özdirence sahip olduğu belirlenmiştir. Özdirençteki azalış Al^{+3} iyonlarının Zn^{+2} sitelerinde veya ara durum pozisyonlarında yer değiştirmesi sonucu taşıyıcı elektron sayısının artmasından dolayı özdirenç

azalmaktadır. Fakat AZO-6 filmine baktığımız zaman özdirenç değerlerinde azalma yerine artış gözlemlenmektedir. Yüksek oranlarda Al katkısının filmlerde Al_2O_3 fazının varlığına işaret ettiği saptanmıştır. Elektron donörlerinden ziyade taşıyıcı tuzakları gibi davranan üretim kusurları kristal kayıplarına sebep olmaktadır. Bu durumu artan Al konsantrasyonu ile birlikte oluşan Al_2O_3 fazının elektron-donör olarak değil taşıyıcı tuzağı şeklinde davranarak filmde saçılmaların artması mobilitiyi azaltmış olabileceği düşünülmektedir. Bu konu ile ilgili detaylı yorumlar yapılabilmesi için, ilerideki çalışmalarımızda Hall etkisi ölçümleri yardımı ile filmlerin taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerleri belirlenmeye çalışılacaktır.

Opto-elektronik uygulamalar için yarıiletken filmlerin fotoluminesans özelliklerinin bilinmesi de önemlidir. Üretilen filmlerin oda sıcaklığında alınan PL spektrumları incelenerek, kristal yapının ve doğal kusurların fotoluminesans üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Üretilen filmlerde PL spektrumlarında farklı dalga boylarında piklerin varlığı gözlenmiş ve bu pikler katkı oranına göre birbiriyle kıyaslanmıştır. Katkısız ve katkılı ZnO filmlerinde PL pikleri hemen hemen aynı pozisyonda ve farklı şiddetlerde oldukları görülmüştür. Katkısız ZnO filminin PL şiddeti %4 ve %6 Al katkılı ZnO filmlerinkinden daha yüksektir. Bunun sebebi de aşırı Al katkısının filmlerin kristalleşme niteliğini azaltmasıdır. UV emisyon bölgesine karşılık gelen PL pikinin şiddetinin kristal yapısı en iyi olan %2 Al katkılı ZnO filmde görülmüştür. %2 Al katkılı ZnO filmde mavi emisyon bölgesindeki pik şiddetinin çinko ara durumlarının (Zn_i) artması ile katkısız ZnO filmine göre belirgin olarak arttığı görülmektedir. Ancak %4 ve %6 Al katkılı ZnO filmlerinde bu pik şiddetinin zayıflamasının kristal yapıda derin tuzakların varlığından kaynaklandığı saptanmıştır. Oksijen boşluklarının (V_o) bir göstergesi olan yeşil emisyon bölgesine karşılık gelen pik şiddetinin özellikle %6 Al katkılı ZnO filmde, yapıya yüksek miktarda Al elementinin girerek Al_2O_3 fazlarının oluşması nedeniyle belirginleştiği oksijen boşluklarının artmasından kaynaklandığı saptanmıştır. Ara durum oksijenlerin (O_i) varlığını gösteren turuncu emisyon bölgesine karşılık gelen pik şiddetinin %2 Al katkılı ZnO filmde oksijen boşluklarının yoğunluğunun artmasına bağlı olarak arttığı görülmüştür. Ancak %4 ve %6 Al katkılı ZnO filmlerinde bu pik şiddetinin belirgin bir değişimi gözlenmemiştir. Al katkı miktarı arttıkça Al_2O_3 fazlarının oluşması nedeniyle oksijen

ara durumların azalması ile açıklanabilir. Sonuç olarak ZnO filmlerinin PL şiddetlerinin Al katkısı ile birlikte fazla kusur durumlarının oluşması sebebiyle azaldığı saptanmıştır.

6.2. Tartışma

Bu çalışmada %2, %4 ve %6 olmak üzere farklı oranlarda Al elementi ZnO yapısına katkılanmıştır. Özellikle %4 Al katkılı ZnO filminin kristallenme seviyesi ve elektriksel iletkenlik değerinde iyileşme saptanmıştır. Bu durum saydam iletken oksit uygulamaları için büyük bir avantaj teşkil etmektedir. Al katkı oranının artmasıyla birlikte çözünübilirlik limitinin bu çalışma için %4 katkısından büyük olduğuna ve bunun sonucu olarak kristal yapıda yeni fazlar oluşması görülmektedir.

Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinde deneysel parametreler de üretilen filmin özellikleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. İleriki çalışmalarda püskürtme hızı, taban sıcaklığı, çözelti molaritesi ve farklı çözelti kaynakları gibi parametreler kullanılarak farklı özelliklerde alternatif ZnO filmlerinin üretimi gerçekleştirilebilir. Ayrıca katkılama işleminin yanında üretim sonrası ısıl işlemler uygulanarak, bu filmlerin özelliklerinde dikkate değer değişiklikler yaratılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ajayi, O.B., Osuntola, O.K., Ojo, I.A. and Jeynes, O., 1994, preparation and characterization of MOCVD thin films of cadmium sulphide, *Thin Solid Films*, 248, 57 p.
- Akaltun, Y., 2006, CdSe, ZnSe ve $Cd_xZn_{1-x}Se$ yarıiletken ince filmlerinin sılar tekniği ile büyütülmesi yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 102 s.
- Akyüz, I., Atay, F., Bilgin, V., Köse, S., 2000, The investigation of electrical and optical properties of ZnO and ZnO:Sn films obtained by ultrasonic Spray pyrolysis, *Balkan Physics Letters*, 22, special issue.
- Arabacı, E., 2001, ZnS yarıiletken bileşiğinin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 80 s. (Yayınlanmamış).
- Atay, F., 2001, $Cd_{(1-x)}Ni_xS$ Filmlerinin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 145 s.
- Bacaksız, E., Aksu, S., Yılmaz, S., Parlak, M. and Altunbaş, M., 2010, Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 518, 4076–4080 p.
- Bao, M.Q., Ye, Z.Z., He, H. P., Wang, J.R., Zhu, L.P. and Zhao, B.H., 2008, Preparation and characterization of transparent conductive ZnO:Ga films by DC reactive magnetron sputtering Mater. Charact, 59, 124–128 p.
- Barret, C.S., and Massalski, T.B., 1980, *Structure of Metals*, Oxford, Pergamon, 204 p.
- Baysal, N., 2008, Püskürtme yöntemiyle elde edilen $CD_xZN_{(1-x)}O$ filmlerinin dc iletkenlik ve optik özellikleri, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 107 s.
- Benhaoua, B., Rahal, A., and Benramache, S., 2014, The structural, optical and electrical properties of nanocrystalline ZnO:Al thin films, *Superlattices and Microstructures* 68, 38–47 p.
- Benramdane, N., Murad, W.A., Misho, R.H., Ziane, M. and Kebbab, Z., 1997, A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO, *Materials Chemistry and Physics*, 48, 119-123 p.
- Blakemore, J.S., 1989, *Solid State Physics* 2. edition, Cambridge University, United Kingdom.
- Bilgin, V., Köse, S., Atay, F. and Akyüz, İ., 2004, The effect of Zn concentration on some physical properties of tin oxide films obtained by ultrasonic spray pyrolysis, *Mater Lett*, 58, 3686-93 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- Bilgin, V., 2003, ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 165 s. (yayınlanmamış).
- Bütün, H., 2007, Fe_xZn_{1-x} ince filmlerinde k_{β}/k_{α} oranının ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 48 s.
- Ceylan, E., 2012, Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile elde edilen $CD_{(1-x)}B_xS$ filmlerinin bazı fiziksel ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 58 s.
- Connoly, R., 2003, Introduction to x-ray powder diffraction, Spring.
- Cullity, B.D., 1996, X ışınlarının Difraksiyonu, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Çelik, Y., 2005, Kimyasal yöntemle büyütülen çinko oksit ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 49 s.
- Çörekçi, S., 2008, Grup III-V bileşik yarıiletkenlerde AFM yüzey karakterizasyonu Doktora tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 87 s.
- Demirci, B., 2006, İndiyum katkılı ZnO ince filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 62 s.
- Djelloul, A. and Aida, M-S., Bougdira, J., 2010, Photoluminescence, FTIR and X-ray diffraction studies on undoped and Al-doped ZnO thin films grown on polycrystalline α -alumina substrates by ultrasonic spray pyrolysis, Journal of Luminescence, 130, 2113-2117 p.
- Dikici, M., 1993, Katıhal Fiziğine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.
- Dinç, Y., 2007, AlGaIn İnce filminin ısı işlem sonrası yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 69 s.
- Dinçer, İ., 2005, $RMn_{2-x}t_xX_2$ (r:hafif nadir yer elementi, t:fe, co, x:si, ge) alaşımlarının kristal ve manyetik yapılarının x-ışını ve nötron toz kırınımı ile incelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 139 s.
- Dinek, T., 2006, CdO Yarıiletken bileşiğinin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 78 s.
- Elilarassi, R. and Chandrasekaran, 2011, Microstructural and photoluminescence properties of Co-doped ZnO films fabricated using a simple solution growth method, Material Science in Semiconductor Processing, 14, 179-183 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- Engin R. 1995. Güneş pilleri, Van 32-33 p.
- Erdoğan, B., 2012, Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen kobalt oksit filmlerinin fiziksel özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 80 s.
- Erdoğan N.H., 2010, p-tipi çinko oksit (ZnO) yarıiletken ince filminin atmalı katodik vakum ark depolama yöntemi ile elde edilmesi ve karakterizasyonu, Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 189 s.
- Ergin, B., Ketenci, E. and Atay, F., 2009, Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique, International Journal Of Hydronenergy, 34, 5249-5254 p.
- Essick, J.M. and Mather, R.T., 1993, Characterization of a bulk semiconductor's band gap via a near-absorption edge optical transmission experiment, Am. J. Phys., 61(7), 646-649 p.
- Ezekoye, B.A. and Okeke, C.E., 2005, Optical properties in PbHgS ternary thin films deposited by solution growth method, The Pasific Journal of Science and Tecnology, 6, 23-28 p.
- Fahrenbruch, A.L., 1977, II-VI Compounds in solar conversion, J. Crystal Growth, 39, 73-91 p.
- Fox, M., 2001, Optical properties of Solids, Oxford Master Series in Condensed matter Physics, Oxford University Press, 305 s.
- Gökgöz, E.E., 2010, Renklendirilmiş organik-TiO₂ ile kaplanmış camların yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 78 s.
- Gündoğmuş, H., 2006, Fosfinli metal komplekslerin optik özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 50 s.
- Güneri, E., 2009, Kimyasal depolama yöntemiyle elde edilmiş SnS ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 139 s.
- Gürcan, Y., 2006, püskürtme yöntemiyle elde edilen In katkılı Zn_xCd_{1-x}O filmlerinin elektriksel ve optik özellikleri, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 110 s.
- Hartnagel, H.L., Dawar, A.L., Jain, A.K. and Jagadish, C., 1995, Semiconducting transparent thin films, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia.
- Hu, J. and Gordon, R.G., 1991, Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition, Appl. Phys. 71, 880 p.
- Hurle, D.T.J., Handbook of Crystal Growth, North Holland, Amsterdam, 1993.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- Jiwen, X., Hua, W., Ling, Y., Minghong, J., Shuai, W. and Tingting, Z., 2010, Low temperature growth of highly crystallized ZnO:Al films by ultrasonic spray pyrolysis from acetylacetone salt, *Materials Science and Engineering B*, 167, 182-186 p.
- Kaipeng, L., Beifong, F.Y., Hongwei, Y., Zhengpin, F., Meiwang, W., Youjun, C. and Zuo, J., 2008, Strong-room temperature ultraviolet emission from nanocrystalline ZnO films grown by ultrasonic spray pyrolysis, *Applied Surface Science*, 255, 2052-2056 p.
- Karatay, A., 2011, In_{0.15} Ga_{0.85} Se tek kristalinin ve amorf yapıdaki ince filmlerinin doğrusal olmayan optik özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 54 s.
- Kasap S. And Capper P., 2006, *Handbook of electronic and photonic materials*. Springer Science+Business Media, Inc. 4, 708 p.
- Kelek, F., 2008, Bilgisayar destekli fotoluminesans ölçüm sisteminde monokromatörün mikrodenetleyici ve adım motor ile kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 50 s.
- Ketenci, E., 2010, CdO:F Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 97 s.
- Kılınç, T., 2006, Zn_{1-x}Fe_xS İnce filmlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 45 s. (yayınlanmamış).
- Kırmızıgül, F., 2008, CdO İnce filmlerinin püskürtme yöntemiyle hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 97 s. (Yayınlanmamış).
- Kim, H., Pigue, A., Horwitz, J.S., Murata, H., Kafafi, Z.H., Gilmore, C.M. and Chresey, D.B., 2000, Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices, *Thin Solid Films*, 798, 377–378 p.
- Kittle, C., 1996, *Kathal Fiziğine Giriş* (Çev. B. Karaoğlu), Bilgi Tek yayıncılık, İstanbul, 434 s.
- Klingshirn, C.F., 1997, *Semiconductor Optics*, Springer, Berlin.
- Kohan, A.F., Ceder, G., Morgan, D. and Van de Walle, C.G., 2000, First-principles study of native point defects in ZnO, *Phys. Rev. B*, 61, 15019 p.
- Köse, S., 1993, Spray-pyrolysis metodu ile elde edilen Cd_{1-x}Zn_xS filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 112 s. (Yayınlanmamış).
- Ladd, M.F.C. and Palmer, R.A., 1978, *Structure determination by X-ray crystallography*, Plenum Press, New York, A.B.D.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- Lee, J.H. and Park, B.O., 2004, Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment, *Materials Science and Engineering B*, 106, 242–245 p.
- Li, J., Fan, H., Chen, Xiaopeng and Cao, Z., 2009, Structural and photoluminescence of Mn-doped ZnO single-crystalline nanorods grown via solvothermal method, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 349, 202-206 p.
- Mamazza, Jr. R., Morel, D.L. and Ferekides, C.S., 2005, Transparent conducting oxide thin films of Cd₂SnO₄ prepared by Rf magnetron co-sputtering of constituent binary oxides, *Thin Solid Films*, 484, 26-33 p.
- Mansur, F., 2007, Püskürtme yöntemi ile hazırlanan SnO₂ ince filmlerin özellikleri; Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 81 s.
- Maruyama, G. M., 1998, *Basics of structural equation modeling*, Thousand Oaks, CA: Sage.
- McKelvey, D.A., 1966, *Semiconductor physics and devices*, Harper and Row press., New York.
- Mikrajuddin, F., Iskander, K., Okutama, F. and Sii, G., 2011, Stable photoluminescence of zinc oxide quantum dots in silica nanoparticles matrix prepared by the combined sol-gel and spray drying method, *J. Appl. Phys.*, 89, 6431 p.
- Mousavi, S.H., Haratizadeh, H. and Minaee, H., 2011, The effect of morphology and doping on photoluminescence of ZnO nanostructures, *optics communications*, 284, 3556-3561 p.
- Muiva, C.M., Sathiaraj, T.S. and Maabang, K., 2011, Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications, *Ceramics International*, 37, 555-560 p.
- Murt, E. M. and Guldner, W. G., 1969, *Physical measurement and analysis of thin films*, Plenum Press, New York, 194 p.
- Söyleyici, M., 2011, Ir katkılı ZnO filmlerinin üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 115 s.
- Nair, J.P., Jayakrishnan, R., Chauri, N.B. and Pandey, R.K., 1998, Letter to the Editor; In situ Sb-doped CdTe films, *Semiconductor Science and Technology*, 13, 340-344 p.
- Natsume, Y. and Sakata, H., 2000, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating, *Thin Solid Films*, 372, 30-36 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- Nunes, P., Fernandes, B., Fortunato, E., Vilarinho, P. and Martins, R., 1999, Performance presented by zinc oxide thin films deposition by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 337, 176-179 p.
- Özbaş, Ö., 1993, Spray pyrolysis yöntemiyle elde edilen CdS_xSe_{1-x} filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 88 s.
- Özbayraktar, L.N., 2006, Atmalı plazma katodik ark yöntemiyle elde edilmiş zno (çinko oksit) ince filmlerde fotoiletkenlik, Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 92 s.
- Özgür, U., Allivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J. and Morkoç, H., 2005, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *journal of applied physics*, 98, 041301 p.
- Pankove, J.I., 1971, Optical process in semiconductors, *Solid State Physical Electronics Series*, Prentice-Hall, N.J., 422 p.
- Park, K., Lee, J.S., Sung, S. and Kim, S., 2002, *Journal of Applied physics*, 41, 7317 p.
- Patil, P. S., 1999, Versatility of spray pyrolysis technique, *Material Chemistry and Physics*, 59, 185-198 p.
- Perednis, D. and Gauckler, L., 2004, Thin film deposition using Spray pyrolysis, *Journal of Electroceramics*, 14, 103-111 p.
- Ristov, M., Sinadinovski, G.J., Grozdanov, I. And Mitreski, M., 1987, Chemical deposition of ZnO films, *Thin Solid Films*, 149; 65-71 p.
- Rozati, S.M. and Akesteh, Sh., 2007, Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique, *Materials Characterization*, 58, 319-322 p.
- Semat, H., 1967, Atom ve Çekirdek Fiziğinin Temelleri (Nasuhoğlu, R.) Ankara Üniversitesi, 161 s.
- Smith, W.F., 1990, Principles of materials science and engineering, Mc Graw-Hill, Inc., USA, 864 p.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S., 2012, İnce film üretim teknikleri, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28, 5, 389-401 p.
- Söyleyici, M., 2011, Ir katkılı ZnO filmlerinin üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 115 s.
- Sze, S.M., 1981, Physics of semiconductor devices, John Wiley & Sons, Inc., USA, 868 p.
- Şendil, Ö., 2010, ZnO İnce filmlerinin kimyasal püskürtme tekniği ile üretilmesi ve optik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 49 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- Tozlu, N., 2011, ZnO Tabanlı yarıiletkenlerde metal kontak özelliklerinin araştırılması, Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 74 s.
- Turan, E., 2007, Püskürtme yöntemiyle elde edilen ZnO filmlerinin sandviç ve düzlemsel formlarda elektriksel özellikleri, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı, 136 s.
- Ulutaş, C., 2009, Kimyasal depolama yöntemiyle elde edilmiş MnS ince filmlerin özelliklerine ısıl tavlamanın etkisi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 126 s.
- Uğuz, B., 2010, Organik ve yarıiletken ince filmlerin spektroskopik elipsometre ile kalınlıklarının ve yüzey haritalarının belirlenmesi, Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 24 s.
- Vigil, O., Crus F., Acevedo, A.M., Puente, G.C., Vaillant, L., and Santana, G., 2001, Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, 68, 249-252 p.
- Walsh, A., Da Silva J.L.F. and Wei, S-H., 2008, Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors, *Physical Review B*, 78, 075211 p.
- Willander, M., Nur, O., Sadaf, J.R., Quadir, M.I., Zaman, S., Zainelabdin, A., Bano, N. and Hussain, I., 2010, Luminescence from zinc oxidenanostructures and polymers and their hybrid devices, *Materials*, 3, 2643-2667 p.
- Zhao, J.-L., Li, X.-M., Bian, J.-M., Yu, W.-D. and Zhang, C.-Y., 2005, Growth of nitrogen-doped p-type ZnO films by spray pyrolysis and their electrical and optical properties, *Journal of Crystal Growth*, 280, 495-501 p.
- Zhao, Z., Morel, D.L. and Ferekides, C.S., 2002, Electrical and optical properties of thin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 413, 203-211 p.
- Zor, M., 1982, Spray-pyrolysis ile elde edilen AgInS₂ bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri, Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 66 s.

<http://www.slideshare.net/>

<http://www.matter.org.uk>

http://en.wikipedia.org/wiki/File:Atomic_force_microscope_block_diagram.svg