

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE BAKIR VE KALAY
KATKILI ZnO İNCE FİMLERİN
ÜRETİLMESİ, OPTİK VE MİKROYAPISAL
KARAKTERİZASYONU

Emine GÖKÇE POLAT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2009

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE BAKIR VE KALAY
KATKILI ZnO İNCE FİMLERİN
ÜRETİLMESİ, OPTİK VE MİKROYAPISAL
KARAKTERİZASYONU

Emine GÖKÇE POLAT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. M. Hasan ASLAN

GEBZE
2009



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02.07.2009 tarih ve 2009/15 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15.09.2009 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Emine Gökçe Polat'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. M. Hasan ASLAN

ÜYE

: Doç. Dr. A. Yavuz ORAL

ÜYE

: Prof. Dr. F. Necati ECEVİT

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

KONU: SOL-JEL YÖNTEMİ İLE BAKIR VE KALAY KATKILI ZnO İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ, OPTİK VE MİROYAPISAL KARAKTERİZASYONU

YAZAR: EMİNE GÖKÇE POLAT

Farklı oranlarda bakır ve kalay katkı ZnO ince filmler sol-jel yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan çinko asetatın, 2-Propanol ve diethanolamin içerisinde homojen şekilde çözülmesi sağlanmış, bu çözeltiye farklı oranlarda bakır ya da kalay katkılandırılarak yeni çözeltiler oluşturulmuştur. Hazırlanan çözeltilerle spin (döndürmeli) kaplama cihazı kullanılarak cam altlıklar üzerine kaplama yapılmıştır. Her bir kaplamadan sonra ince filme 250°C de 5 dakika kurutma uygulanmıştır. Bu şekilde 10 kat kaplama yapılmıştır.

Sol-jel yöntemi uygulanarak hazırlanan Cu katkı (%0.4) ince filmler 450–550°C de, diğer bütün filmler 550 °C de 1saat ısıtım işlemine tabi tutulmuştur.

Hazırlanan filmlerin XRD incelemelerinde numunelerin çoklu kristal yapıda olduğu ve yalnızca ZnO yapısına ait kristalleşme görülmüştür. Bütün numunelerde (002) düzlemlerinden elde edilen kırınım piklerinde diğer piklere göreceli olarak yükselme gözlenmiştir. SEM analizlerinde bütün filmlerde tane boyutunun 50 nm' nin altında olduğu gözlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ve tane boyutunun katkı ve ısıtım işlemine arttığı saptanmıştır. Filmlerin optik geçirgenliği incelendiğinde UV bölgede düşük, görünür bölgede yüksek geçirgenlik görülmüştür. Filmlerin enerji bant aralığı 3,18-3,23 eV bulunmuştur.

SUMMARY

NAME OF THESIS: PRODUCING Cu AND Sn DOPED ZnO THIN FILMS BY SOL-GEL TECHNIQUE AND OPTIC AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION

AUTHOR: EMINE GOKCE POLAT

With different rate tin and copper doped ZnO thin films were deposited by sol-gel technique. Zinc acetate, used as starting material, was dissolved as homogeneous in 2-Propanol and diethanolamin and prepared new solutions by doped tin and copper with different rates. Made spin coating on glass substrates with prepared solutions. After each coating, thin films were preheated at 250°C for 5 minutes and made 10 layer coating by this method.

Cu doped (%0.4) thin films at 450-500°C and the other films at 550 °C were post-annealed for 1 hour.

XRD analysis showed that all films were polycrystalline and crystallized in Zincite structure of ZnO. All samples increasing intensities in diffraction peaks belonging to (002) plane. Increasing the heat treatment increased c-axis orientation. SEM analyses showed that grain size of all films was under 50nm. Determined that grain size and roughly surface increased by doping and heat treatment process. Transparency of all films was high in the visible range and low in the near UV range. Optical band gap was found 3,18-3,23 eV.

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmam süresince bana araştırma imkânı sağlayan; sabır, bilgi ve birikimini benden esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. M. Hasan Aslan'a teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Çalışmalarına yorum ve önerileri ile destek olan Sayın Doç. Dr. A. Yavuz Oral'a ,

Destek ve iyi niyetlerini esirgemeyen sevgili arkadaşım Arş. Gör. Songül Üstündağ'a,

Tüm emekleri için aileme,

Hayatımın şekillenmesine öncülük eden sevgili dayım Doç.Dr. Yumuşhan Günay'a,

Varlığıyla hayatıma umudu ekleyen,; sevgi, destek ve anlayışıyla her zaman yanımda olan eşime,

Son olarak da ailemize yeni katılan canım kızım, sevgi kelebeğim Ayşe'ye çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. YARI İLETKENLER	3
2.1. Yarı İletkenler ve Genel Özellikleri	3
2.2. Yarı iletkenlerde Bant Oluşumu ve Bant Yapısı	3
2.3. Fermi Seviyesi	4
2.4. Katkısız Yarıiletkenler	5
2.5. Katkılı Yarı iletkenler	6
2.5.1. n – tipi yarı iletkenler	6
2.5.2. p – tipi yarı iletkenler	7
2.6. Yarı iletkenlerin Elektriksel Özellikleri	8
2.6.1. Katkısız Yarı İletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu	8
2.6.2. Katkılı Yarı İletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu	10
2.6.3. Elektriksel İletkenlik	11
2.7. Yarı İletkenlerin Optik Özellikleri	13
2.7.1. Yarı İletkenlerde Optik Soğurma	13
2.7.2. Temel Soğurma Olayı	14
2.7.2.1. Doğrudan (Direct) bant geçişi	16
2.7.2.2. Dolaylı (Indirect) bant geçişi	18
2.8. Yarı İletkenlerin Bazı Uygulama Alanları	19
2.8.1. Doğrultucu Diyotlar	19
2.8.2. Transistörler	20
2.8.3. Güneş Pilleri	21
2.8.4. Yarıiletken Gaz Sensörleri	22
3. İNCE FİLM TEKNOLOJİSİ	24

3.1. Gaz Fazda Kaplama Tekniği	24
3.2. Sol-jel Tekniği	26
3.3. Daldırarak Kaplama Metodu	29
3.4. Döndürerek Kaplama Metodu	31
4.KULLANILAN CİHAZLAR	35
4.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi	35
4.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	37
4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	38
4.4. UV Spektrometresi	41
5.DENEYSEL ÇALIŞMA	42
5.1 Çinko Oksidin Genel Özellikleri	42
5.2 Kaplama Yapılacak Altlıkların Temizlenmesi	43
5.3. Sol-gel Yöntemi Kullanılarak Çözeltilerin ve İnce Filmlerin Hazırlanması	44
5.3.1. ZnAc Çözeltisinin Hazırlanması	44
5.3.2 Bakır Katkılı Çözeltilerin Hazırlanması	45
5.3.3 Kalay Katkılı Çözeltilerin Hazırlanması	46
5.3.4 İnce Filmlerin Kaplanması	47
6.DENEYSEL SONUÇLAR	49
6.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Sonuçları	49
6.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	52
6.3. AFM Sonuçları	53
6.4. Optik Ölçüm Sonuçları	54
7. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	58
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ρ	Özdirenç
E_g	Yasak enerji aralığı
T	Sıcaklık
K	Kelvin sıcaklığı
E_F	Fermi seviyesi
E_V	Değerlik bandının üst sınırı
E_C	İletkenlik bandının alt sınırı
m_e^*	Elektronların etkin kütlesi
m_h^*	Boşlukların etkin kütlesi
n_i	Katkısız yarıiletkende taşıyıcı konsantrasyonu
σ	İletkenlik
μ	Mobilite
μ_n	Eksi yük taşıyıcıların mobilitesi
μ_p	Artı yük taşıyıcıların mobilitesi
n_n	Elektron yoğunluğu
n_p	Boşluk yoğunluğu
$g_e(E)$	Elektronların durum yoğunlukları
$g_h(E)$	Boşlukların durum yoğunlukları
ν	Frekans
λ	Dalga boyu
I, I_0	Işık şiddeti
t	Materyalin kalınlığı
α	Soğurma katsayısı
c	Işık hızı
h	Planck sabiti
E_p	Fononun enerjisi
S_C	Yapışma katsayısı
η	Viskozite

U	Altlık hızı
g	Yerçekimi kuvveti
h	Film kalınlığı
c_1	Orantı sabiti
ρ	Yoğunluk
w	Açısal hız
ρ_A, ρ_{A_0}	Birim hacimdeki uçucu kütlesi
PVD	Fiziksel buhar kaplama
CVD	Kimyasal buhar kaplama
XRD	X-Işınları Kırınımı
d	Düzlemler arası mesafe
(hkl)	Düzlem indisleri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji-bant diyagramı	4
2.2. Fermi dağılım fonksiyonu	5
2.3. Katkısız yarıiletkenlerde farklı sıcaklıklarda şematik enerji-bant diyagramı	6
2.4. (a) tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu b) n tipi için safsızlık enerji düzeyi	7
2.5. a) p tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu b) p tipi için safsızlık enerji düzeyi	8
2.6. n ve p tipi yarı iletkenlerde fermi seviyesi ve elektron, boşluk konsantrasyonu.	11
2.7. Üst ve alt bantlardaki enerji durumları	15
2.8. Bir yarı iletkende temel soğurma spektrumu	15
2.9. Bir yarı iletkende doğrudan (direkt) bant geçişi	17
2.10. Bir yarı iletkende dolaylı (indirekt) bant geçişi	19
2.11. (a) Bir yarı iletken diyot (b) Diyotun sembol ile gösterimi	20
2.12. Bir npn transistör gösterimi	21
2.13. Bir p-n eklemi güneş pilinin genel gösterimi	22
3.1. İnce Film işlem basamakları	25
3.2. Sol-gel tekniği ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi	28
3.3. Daldırarak kaplama düzeneği	29
3.4. Daldırarak kaplama işlem basamakları	29
3.5. Daldırarak kaplama yönteminde jelleşme	31
3.6. Döndürerek kaplama cihazı	32
3.7. Döndürerek kaplama basamakları	32
3.8. Film kalınlığına dönüş süresi ve hızını etkisi	33
4.1. Bragg Kanunu'nun şematik gösterimi	36
4.2. X-ışını difraktometresinin şematik görünümü	37
4.3. Atomik kuvvet mikroskop sistemi	38
4.4. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünüşü	39
4.5. Bir UV spektrometresinin temel bileşenleri	41
5.1. ZnO' in kristal yapısı	42
5.2. Çinko asetat çözeltisinin hazırlanması	44

5.3. CuAc çözeltisinin oluşturulması	45
5.4. ZnO: Cu çözeltisinin hazırlanması	46
5.5. ZnO: Sn çözeltisinin hazırlanması	47
5.6. Döndürerek kaplama hız-zaman göstergesi	47
5.7. İnce film kaplama akış şeması	48
6.1. Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanmış %0,4 Cu katkılı ZnO ince filmlerin XRD sonuçları	50
6.2. %1 Cu ve %1 Sn katkılı ZnO ince filmlerin XRD sonuçları	51
6.3. A) ZnO:Cu (%1) filminin yüksek ve B) düşük büyütmedeki SEM mikroskobu. C) ZnO:Sn (%1) filminin yüksek ve D) düşük büyütmedeki SEM mikroskobu	52
6.4. %1 Cu katkılı ZnO ince filmlerinin AFM mikroskobu ve yüzey verileri	53
6.5. %1 Sn katkılı ZnO ince filmlerinin AFM mikroskobu ve yüzey verileri	54
6.6. Isıtılma işlemi uygulanmayan katkısız ve katkılı ZnO örneklerin geçirgenlik-dalga boyu grafiği	55
6.7. 550°C de ısıtılma işlemi uygulanan katkısız ve katkılı ZnO örneklerin geçirgenlik-dalga boyu grafiği	55
6.8. Enerji bant aralığının bulunmasına tipik örnek	56

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
6.1. Zincite yapısına sahip toz ZnO' in (JCPDS 36-1451) kırınım piki verdiği düzlemler ve şiddetleri	49
6.2. AFM ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü değerleri	53
6.3. Cam altlıklar üzerine kaplanan katkılı ve katkısız ince filmlerin enerji bant boşluk değerleri	57

1.GİRİŞ

Son yıllarda ince film kaplamalar çeşitli özellikleriyle teknolojide büyük önem taşımaktadır. Örneğin optik özellikleriyle hafıza diskleri, yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, elektriksel özellikleriyle yarıiletken ve piezoelektrik cihazlarda, mekanik özellikleriyle mikro mekanik cihazlar ve sert kaplamalarda, kimyasal özellikleriyle sensör teknolojilerinde kullanılabilir. Kaplanmış film yüzeyi litografik paternlerle birleştirildiğinde mikroyapıların özellikleri çeşitlendirilebilir. Bu da entegre devre endüstrisinin temelini oluşturur [D.L.Smith, 1995].

İnce filmler çeşitli yöntemlerle üretilebilir. Bu yöntemlerden bazıları; fiziksel buhar kaplama (PVD), kimyasal buhar depolama(CVD), sol-gel, magnetron püskürtme, vakumda buharlaştırma (vacuum evaporation; VE), elektrokimyasal tortulaşma (ECD), yüzeye iyon bombalama, hızlı termik işleme (RTP) şeklinde sıralanabilir. Sol-jel, cam, seramik, alümina, silisyum gibi değişik altlıkların kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, yeni özellikler kazandırmak (optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi) amacıyla uygulanan bir ince film üretim metodudur. Başlangıç malzemesi olarak bir çözelti (sol) ve bu çözeltiyi kullanarak jel elde edildiği için “Sol-jel Metodu” olarak adlandırılır. İnce film, hazırlanan solün, daldırma (dipping), döndürme (spin), püskürtme (sprey) gibi yöntemlerle altlık üzerine kaplanmasıyla oluşturulur. Diğer ince film tekniklerine kıyasla sol-jel metodu ekonomik ve basit oluşu, homojen ve saf kaplama yapılabilmesi, geniş yüzeye uygulanabilirliği, filmin mikro yapısının kontrol edilebilmesi, düşük sıcaklıklarda kristalleşmenin sağlanabilmesi gibi yönlerden avantajlıdır.

ZnO, 1980 ‘den beri kullanılan yarıiletken malzemedir. ZnO geniş bant aralıklı, tabiiatta bol ve ucuza bulunabilen, yüksek optik geçirgenliğe ve iyi ısı, ışık ve elektrik iletkenliğine sahip katı sert bir yarı iletkenidir. Hekzagonal wurtzide yapıda kristalleşir. ZnO ‘in yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri ısı ile veya çeşitli katkılarla değiştirilebilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı son yıllarda İndiyum Tin Oksit filmler yerine ZnO ince filmler tercih edilmektedir[Vaezi et al. 2007]. Katkı

atomu olarak Al, In, Ga, Li, Cu, Sn ve F kullanıldığı pek çok uygulama alanı vardır. Katkılı ve katkısız ZnO ince filmler, gaz sensörü, güneş pilleri, ısı aynaları, akustik dalga cihazları, fotoelektrik cihazlar gibi alanlarda kullanılabilir.

Bu çalışmada cam altlıklar üzerine döndürme(spin), püskürtme(sputter) yöntemleri kullanılarak katkısız, Cu ve Sn katkılı ZnO ince filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin mikro yapısal ve optiksel özellikleri incelenmek üzere XRD, SEM, AFM ve UV cihazlarıyla incelemeleri yapılmıştır.

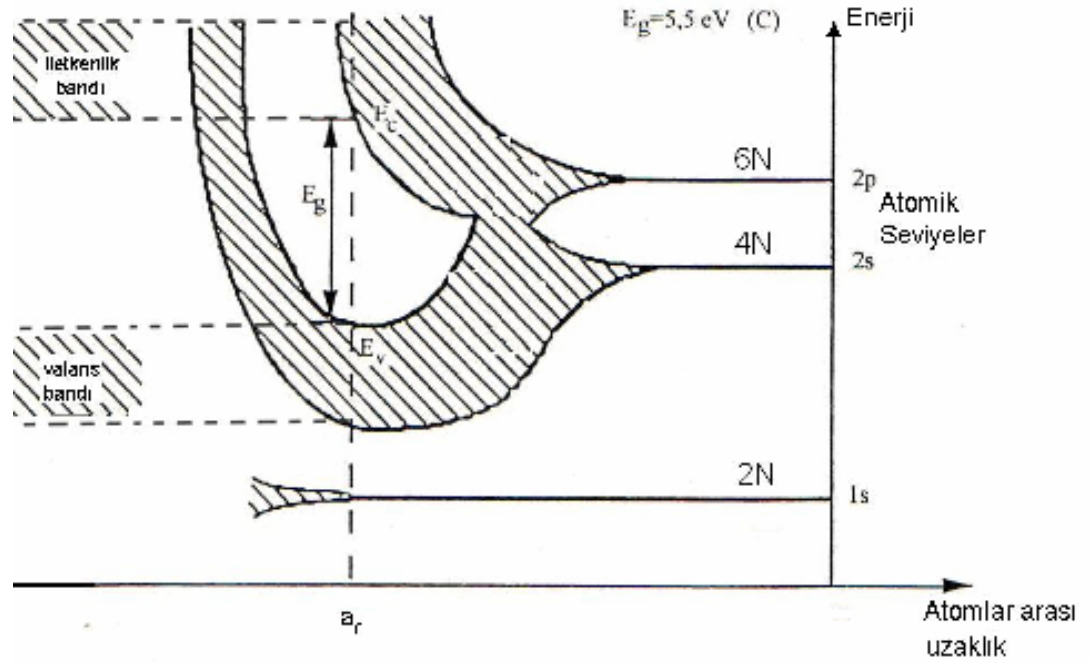
2.YARI İLETKENLER

2.1. Yarı İletkenler ve Genel Özellikleri

Katı cisimler elektriksel özelliklerine (özdirencine) göre üç gruba ayrılırlar: iletkenler (en iyi iletkenlerden gümüşün özdirenci $\rho=1,6 \times 10^{-6}$ ohm.cm), yarıiletkenler (özdirenci $\rho=10^{-2}-10^9$ ohm.cm), yalıtkanlar (en iyi yalıtkanlardan kehribarın özdirenci $\rho=10^{19}-10^{22}$ ohm.cm) şeklindedir. Yarı iletkenler, oda sıcaklığında özdirençleri $\rho=10^{-2}$ den 10^9 ohm.cm olan malzemelerdir. Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri optiksel uyarılma, katkılandırma, ısıl işlem uygulaması gibi yöntemlerle değiştirilebilir. Bu nedenle yarıiletken malzemeler transistör, anahtar, diyot, dedektör, termistör, sensör gibi pek çok aygıt yapımında kullanılır.

2.2. Yarı İletkenlerde Bant Oluşumu ve Bant Yapısı

Bir atomdaki elektronlar kuantum şartlarına göre belirli seviyelerde ve Pauli ilkesine uygun olarak dizilirler. Örneğin altı elektron ihtiva eden bir karbon atomunun, elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Serbest haldeki atomlar kristal yapıyı oluştururlarken en dış elektronlar birbiriyle etkileşmeğe başlar, karşılıklı bağlanma kuvvetleri etkili hale gelir. Bu nedenle enerji düzeyleri yarılmalara uğrayarak enerji bantlarını oluştururlar. Oluşan bantlar arasındaki fark çok küçük olduğu için (10^{-19} eV) bu bantların sürekli bant olduğu söylenebilir. Eğer N karbondan oluşan bir grup için 2s ve 2p enerji seviyelerini atomlar arası mesafenin bir fonksiyonu olarak çizerseniz, a_0 malzemedeki atomlar arası mesafe olmak üzere Şekil 2.1.'deki gibi birbiriyle etkileşen iki takım enerji seviyesiyle karşılaşırız [McKelvey, 1966]. Bu bantlar yasak enerji aralığı (E_g) denilen elektronların bulunamayacağı bir bölgeyle ayrılır. Minimum enerji ilkesine göre, birbirinden ayrılan iki banttan enerji seviyesi düşük olana elektronlar dolar. Üstteki bant “iletkenlik (cunduction) bandı”, alttaki bant ise “değerlik (valance) bandı” olarak adlandırılır.



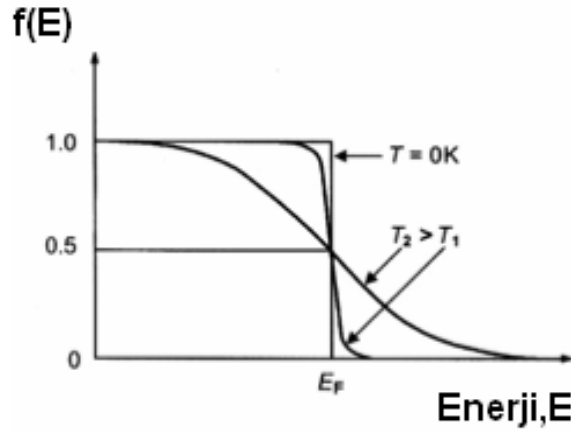
Şekil 2. 1. Atomlar arası uzaklığın fonksiyonu olarak karbonun enerji-bant diyagramı

2.3. Fermi Seviyesi

Fermi-Dirac olasılık yoğunluk fonksiyonu bir enerji seviyesinin bir fermiyon tarafından işgal edilme olasılığını verir. Fermiyonlar buçuklu spine sahip ($1/2$, $3/2$, $5/2$ gibi), Pauli Dışarlama ilkesine uyan parçacıklardır. Elektronlar da fermiyondur ve Pauli ilkesine uymalıdır. Mutlak Sıfır sıcaklığında (0 K 'de) elektron bulunan en yüksek enerji seviyesi değerine Fermi Enerjisi denir. Fermi seviyesinin üzerindeki enerji seviyelerinin hiç birinde elektron bulunmaz. Sıcaklık artınca dolu enerji seviyelerinden boş enerji seviyelerine elektron geçişleri başlar. Bu davranışı tanımlayan Fermi Fonksiyonu,

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilir. k Boltzmann sabiti, $f(E)$; T sıcaklığında E enerjisine sahip hallerin işgal ihtimalidir.



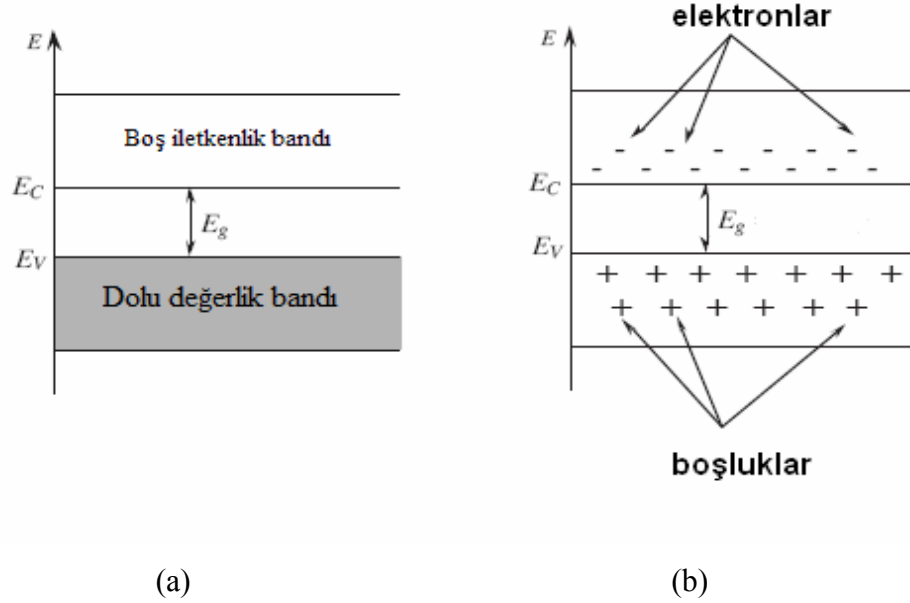
Şekil 2. 2. Fermi dağılım fonksiyonu

Fermi fonksiyonu kT 'den daha küçük enerjilerde 1 değerine sahiptir. Fermi enerjisine eşit enerjili elektronlar için $1/2$ değerini alır. kT den daha büyük enerjili elektronlar için eksponansiyel olarak hızla azalır. $T = 0^\circ\text{K}$ iken Fermi fonksiyonu basamak şeklindedir. Fermi enerjisine kadar 1 değerine sahiptir. Fermi enerjisinde sıfıra düşer. Çünkü mutlak sıfır sıcaklığında Fermi seviyesinin altındaki tüm seviyeler dolu, üstündeki seviyeler tamamen boştur.

2.4. Katkısız Yarı İletkenler

Mutlak sıfırda (0 K 'de) yüksek saflıktaki yarı iletken, iletkenlik bandı boş olup dolu değerlik bandından E_g yasak enerji ayrılmıştır. Yarıiletken bu sıcaklıkta tam bir yalıtkan gibi davranır. Sıcaklık 0 K 'den itibaren yükseldiğinde elektronların ısı enerjileri artar ve bu enerji yasak enerji değerine ulaşırsa elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçer. Bu şekilde yer değişen elektronlar geride boşluklar (hole) bırakır. Boşluk elektronun yüküyle zıt işaretli fakat aynı değerdedir ($+1,6 \times 10^{-19}\text{ C}$). Değerlik bantta olan bu boşluklar, aynı banttaki başka elektronlar tarafından doldurulur ve yer değişen elektronlar yeni boşluklar oluşturmuş olur.

Böylelikle boşluklar hareket etmiş olur. Elektron ve boşluklar bu şekilde serbest taşıyıcı gibi davranarak elektriksel iletkenliğe katkı sağlamış olur.



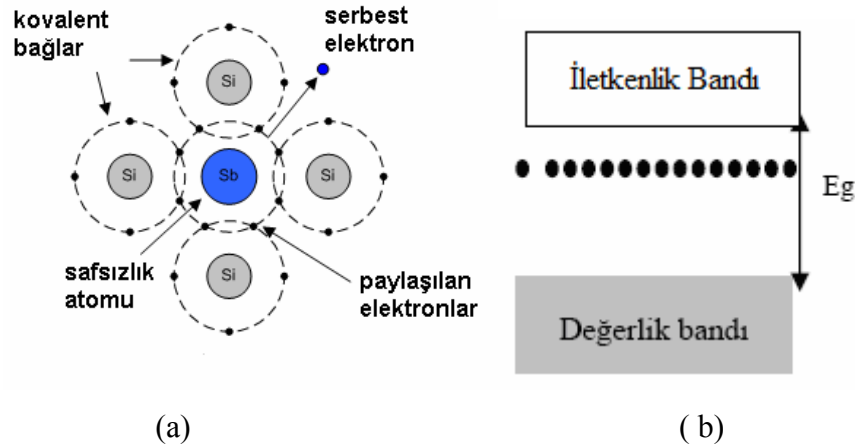
Şekil 2. 3. Katkısız yarıiletkenlerde farklı sıcaklıklarda şematik enerji-bant diyagramı
a) $T=0\text{ K}$, b) $T>0\text{ K}$

2.5. Katkılı Yarı İletkenler

2.5.1. n – tipi Yarı İletkenler

Periyodik cetvelin IV A grubu dört değerlikli silisyum (Si) ve germanyum (Ge) gibi bir yarıiletkende bir atomun elektronları diğer atomunkilerle kovalent bağ yapmaktadır. Bu yapıya V A grubu beş değerlikli (N, P, As, Sb, Bi) bir atom katkılıdırıldığında atomun dört elektronu kovalent bağ yapar, beşinci elektron zayıf bir bağla safsızlık atomuna bağlı kalır. Bağ yapamayan elektronlar iletkenlik bandının hemen altında bir enerji seviyesi oluşturur. Bu tip safsızlıklara verici (donor), oluşan enerji seviyesine de verici (donor) seviyesi denir. Verici seviyedeki bu elektronlar az bir enerjiyle iletkenlik bandına geçer ve bu değerlik bandında katkısız yarıiletkenlerde olduğu gibi boşluklar oluşmaz. Buna ilaveten saf atomda değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişleri de olabilir. Ancak iletkenlik

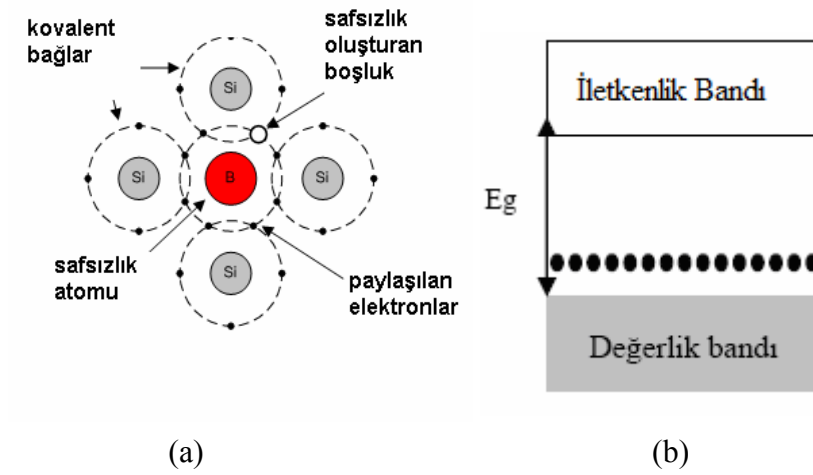
bandındaki elektron sayısı değerlik bandındaki boşluklardan fazla olacağından iletkenlikte çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olmaktadır. Böyle yarıiletkenlere n- tipi yarı iletkenler denir. n- tipi yarı iletkenlerde fermi seviyesi verici seviyeye doğru yaklaşır.



Şekil 2. 4. (a) n tipi yarıiletken için kovalent bağ oluşumu b) n tipi için safsızlık enerji düzeyi

2.5.2. p – tipi Yarı İletkenler

Periyodik cetvelin IVA grubu dört değerlikli Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) gibi yarıiletkenler IIIA grubu elementlerinden biri (B, Al, Ga, In) ile katkılılandırıldığında kovalent bağ oluşumunda ana elementin bir elektronu bağ yapamayacaktır. Bu bağı tamamlayabilmek için kristal örgü de yapılmış bağdan bir elektron alır ve geride bir boşluk oluşur. Değerlik bantta bu şekilde boşluk oluşması karşılığında iletim bandına elektron çıkmaz. Bu boşluk safsızlık atomu içerisinde hareket eder ve iletkenliğe katkıda bulunur. Oluşan boşluklar valans bandına yakın bir enerji seviyesi oluşturur. Bu tip safsızlıklara alıcı (acceptor) ve bant aralığında meydana gelen yeni seviyeye de alıcı seviyesi denir. Boşluk sayısı elektron sayısından fazla olduğundan burada çoğunluk taşıyıcıları boşluklar olmaktadır. Böyle yarıiletkenlere p-tipi yarı iletkenler denir. p- tipi yarıiletkenlerde fermi seviyesi alıcı seviyesine yakın bulunmaktadır.



Şekil 2. 5. a) p tipi yarı iletken için kovalent bağ oluşumu b) p tipi için safsızlık enerji düzeyi

2.6. Yarı İletkenlerin Elektriksel Özellikleri

2.6.1. Katkısız Yarı İletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu

Yarı iletkenlerde elektronlar ve boşluklar serbest yükler olarak tanımlanırlar ve serbest yükler elektriksel iletkenliği sağlar. Katkısız bir yarı iletkende elektron ve boşluk sayısı eşittir, çünkü değerlik bandındaki her bir boşluk ancak bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasıyla oluşturulabilir.

İletkenlik bandındaki elektronların konsantrasyonu,

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_C - E_F)/kT} \quad (2.2)$$

Değerlik bandındaki boşlukların konsantrasyonu,

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_F - E_V)/kT} \quad (2.3)$$

eşitliği ile verilir.

E_F = Fermi seviyesi,

E_V = Değerlik bandının üst sınırı,

E_C = İletkenlik bandının alt sınırı,

m_e^* = Elektronların etkin kütlesi,

m_h^* = Boşlukların etkin kütleleridir.

Katkısız bir yarıiletkende $n = p$ olduğundan iki ifadeyi eşitlersek Fermi seviyesi enerjisi,

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.4)$$

şeklindedir. Görüleceği gibi E_F , T ve m_e^*, m_h^* değerlerine bağlıdır ve $m_e^* = m_h^*$ olduğunda $E_F = E_g/2$ olur, yani katkısız bir yarıiletkende Fermi seviyesi yasak enerji aralığının ortasında bulunur. Katkısız yarıiletkende taşıyıcı konsantrasyonu n_i olmak üzere,

$$n_i = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\eta} \right)^{3/2} \left(\frac{m_e^*}{m_h^*} \right)^{3/4} e^{-E_g/2kT} \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir. Elektronların ve boşlukların durum yoğunlukları katkısız bir yarıiletken için,

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m_e^*}{\eta^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}, \quad E > E_c \text{ için} \quad (2.6)$$

$$g_h(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m_h^*}{\eta^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}, \quad E < E_v \text{ için} \quad (2.7)$$

eşitlikleri verilir [Kittel,1986].

2.6.2. Katkılı Yarı İletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu

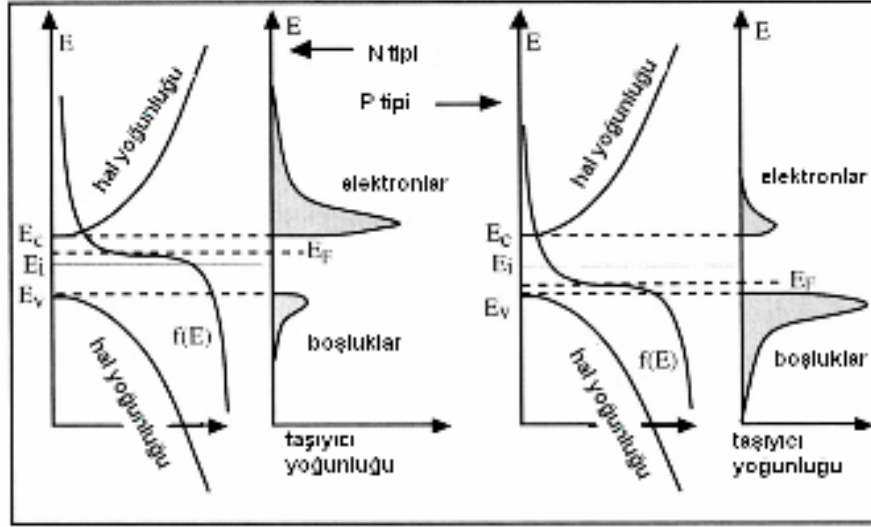
n tipi yarıiletken malzemelerde elektron konsantrasyonu etkindir. Bu nedenle elektronlar çoğunluk taşıyıcıları, boşluklar da azınlık taşıyıcılarıdır. Verici (donor) atomların iyonlaşma enerjisi düşüktür. Tüm verici atomlar iyonlaştığında elektronlar iletkenlik bandına geçer ve böylelikle $n=N_d$ olur. Taşıyıcı konsantrasyonu,

$$n=2 \left(\frac{kT}{2\pi \eta^2} \right)^{3/2} (m_e^*)^{3/2} e^{E_F - E_g/kT} \quad (2.8)$$

eşitliği ile verilir. p tipi yarıiletken içinde çoğunluk taşıyıcıları boşluklardır. Taşıyıcı konsantrasyonu,

$$p=2 \left(\frac{kT}{2\pi \eta^2} \right)^{3/2} (m_h^*)^{3/2} e^{-E_F/kT} \quad (2.9)$$

eşitliği ile verilir.



Şekil 2.6. n ve p tipi yarıiletkenlerde fermi seviyesi ve elektron, boşluk konsantrasyonu

2.6.3. Elektriksel İletkenlik

İletkenlik ohm kanununa göre

$$J = \sigma \cdot E \quad , \quad (2.10)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n \frac{e^2}{m_e} \tau = n \mu_e \quad (2.11)$$

şeklindedir. Elektronların iletkenliğe katkısı;

$$\sigma_n = n_n \mu_n e \quad (2.12)$$

boşlukların iletkenliğe katkısı;

$$\sigma_p = n_p \mu_p e \quad (2.13)$$

şeklinde verilir. Saf bir yarıiletkende elektron ve boşluk sayısı eşittir, çünkü değerlik bandındaki her bir boşluk ancak bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasıyla oluşabilir. Yani,

$$n_n = n_p \quad (2.14)$$

olduğundan toplam iletkenlik;

$$\sigma = n_n (\mu_n + \mu_p) e \quad (2.15)$$

eşitliği ile verilir.

μ_n : eksi yük taşıyıcıların mobilitesi

n_n : elektron yoğunluğu

μ_p : artı yük taşıyıcıların mobilitesi

n_p : boşluk yoğunluğu

Katkılı yarı iletkenlerde ise elektron ve boşluk sayısı eşit olmadığından elektriksel iletkenlik,

$$\sigma = (n_n \mu_n + n_p \mu_p) e \quad (2.16)$$

şeklindedir.

2.7. Yarı İletkenlerin Optik Özellikleri

Bir yarı iletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma (absorption), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelebilir. Değerlik bandında bulunan elektronlar iletkenlik bandına termal yollarla uyarılabildiği gibi optik yollarla da uyarılabilir. Temel şart gönderilen fotonun enerjisinin en az yarıiletkenin yasak enerjisine eşit olmasıdır. Fotonun frekansı ν ve dalga boyu λ olduğuna göre fotonun enerjisi,

$$E = h\nu = hc / \lambda \quad (2.17)$$

eşitliği ile verilir. Bu işlem fotoiletkenlik olarak bilinir, çünkü uygun dalga boyundaki bir ışık demeti birçok iletkenlik elektronu ve boşluk oluşturur, böylece dikkate değer miktarda iletkenliği artırır. Bunun tersi işlemde gerçekleşebilir, yani, iletkenlik bandındaki bir elektron değerlik bandındaki boşlukla birleşerek, sahip olduğu enerjiyi foton yayınımla dışarı verir. Bu da ışık yayan diyotların (LED, light-emitting diods) ve yarıiletken lazerlerin temelini oluşturur [Turton, 2005].

2.7.1. Yarı İletkenlerde Optik Soğurma

Soğurma, malzeme üzerine düşürülen elektromanyetik dalgalarla malzemenin içerisindeki elektriksel yüklerin etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır. Yarıiletkende soğurma olayı dört şekilde olur. İlki, valans bandında bulunan bir elektronun bir fotonu soğurarak iletim bandına geçmesi ile oluşan soğurma olayıdır. Buna temel soğurma (fundamental absorpsiyon) denir. İkincisi, yasak enerji aralığında bulunan eksitonların (exciton) fotonlar tarafından uyarılarak iletkenlik bandına geçmesi olayı, üçüncüsü valans bandındaki boşluklar ile iletkenlik bandındaki serbest elektronların fotonlar tarafından uyarılarak daha yüksek enerjili durumlara yükselmesi ve dördüncüsü de katkı atomlarının fotonlar tarafından uyarılması olayıdır. Yarıiletkenlerin bant aralıklarını belirlemek için en çok kullanılan metot optik soğurma yöntemidir [Pankove,1971].

Işının madde tarafından soğurulması,

$$I=I_0 e^{-\alpha t} \quad (2.18)$$

bağıntısı ile verilir. Burada I, materyalden geçen ışığın şiddeti; I_0 materyale gönderilen ışının şiddeti; α soğurma katsayısı; t materyalin kalınlığını ifade etmektedir. α ,gelen elektromagnetik dalganın dalga boyuna, materyalin yoğunluğuna ve yasak enerji aralığına bağlıdır. Soğurmanın maksimum olduğu durumda geçen ışının şiddeti sıfır ($I = 0$) olacaktır.

2.7.2. Temel Soğurma Olayı

Banttan banda geçişi temsil eden temel soğurma olayı, değerlik bandındaki bir elektronun numuneye gelen ışıdan bir foton soğurarak iletkenlik bandına geçmesi olarak adlandırılabilir (Şekil 2.7). Bunun için fotonun enerjisinin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük olması gerekir. Gelen fotonun frekansı ν ise, enerjisi $h\nu$ olmak üzere,

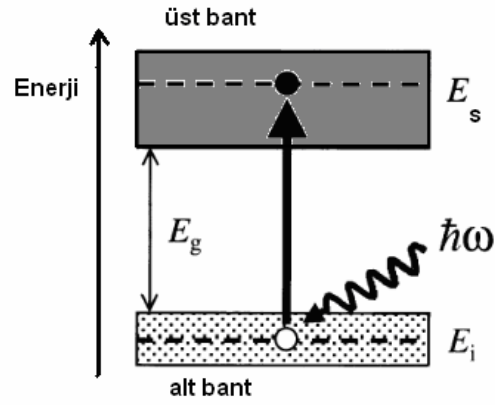
$$h\nu \geq E_g \quad (2.19)$$

yazılabilir. Gelen fotonun dalga boyu λ_g ise,

$$\lambda_g \leq hc / E_g \quad (2.20)$$

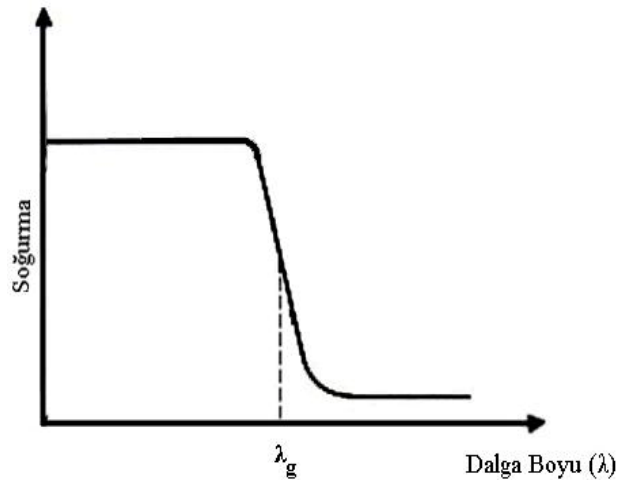
olmalıdır.

İfadelerde E_g , yarı iletkenin yasak enerji aralığını; h, Planck sabitini; c, ışık hızını temsil etmektedir.



Şekil 2.7. Üst ve alt bantlardaki enerji durumları [Fox,2001]

Yüksek dalga boylu ışınlar, yasak enerji aralığını geçmek için yeterli enerjiyi sağlayamayacaklarından yarı iletkenler bu ışınlar için saydamdır. Şekil 2.8’de gösterildiği gibi λ_g değerinden büyük dalga boylu ışınlarda yani düşük enerjili ışınlarda yarı iletken soğurma yapmamışken, gelen ışının dalga boyu λ_g değerine ulaştığında soğurması keskin bir şekilde artmış ve belli bir değere ulaştıktan sonra sabit kalmıştır. Kısaca, yarı iletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel soğurma sınırı olarak adlandırılır [Ilican ve ark.,2005].



Şekil 2.8. Bir yarıiletkende temel soğurma spektrumu

Temel soğurma sınırında yarıiletkenlerde,

a) doğrudan bant geçişi

b) dolaylı bant geçişi

olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

2.7.2.1. Doğrudan (Direct) bant geçişi

İletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde ise ($\Delta k=0$) bu tür geçişlere doğrudan (direct) bant geçişi denilmektedir (Şekil 2.9). ZnS, GaAs, CdS, CdSe ve InSb gibi yarı iletken malzemeler doğrudan bant yapısına sahiptirler. Değerlik bandından iletkenlik bandına $h\nu$ enerjili fotonu soğurarak; E_i yarıiletkende ilk durum enerjisi, E_s son durum enerjisi olmak üzere enerjinin korunumu yasasından yola çıkarak;

$$E_s = E_i + h\nu \quad (2.21)$$

eşitliği yazılır. Parabolik bantlarda;

$$E_s - E_g = \frac{h^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2.22)$$

$$E_i = \frac{h^2 k^2}{2m_h^*} \text{ olur.} \quad (2.23)$$

Burada; m_e^* elektronun etkin kütleini, m_h^* holün etkin kütleini göstermektedir.

$$h\nu - E_g = \frac{h^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.24)$$

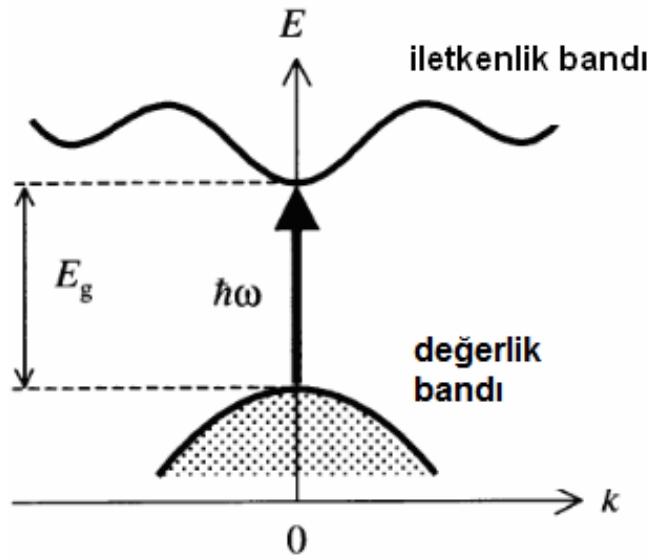
şeklindedir. Doğrudan geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-boşluk etkileşimi dikkate alınmazsa soğurma katsayısı α , gelen fotonun enerjisine ve elektronların bantlardaki yoğunluğuna bağlıdır. Doğrudan bant aralıklı bir yarı iletken için soğurulma katsayısı teorik olarak

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^n \quad (2.25)$$

eşitliğiyle verilir. Buradaki A^* değeri,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)}{nch^2 m_e^*} \quad (2.26)$$

ile verilir. Burada n değeri ise izinli doğrudan geçişler için $1/2$, yasaklı doğrudan geçişler için ise $3/2$ değerlerini alabilen bir sabittir.



Şekil 2.9. Bir yarı iletkende doğrudan (direkt) bant geçişi [Fox,2001]

2.7.2.2. Dolaylı (Indirect) bant geçişi

İletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde değilse ($\Delta k \neq 0$) bu tür geçişlere dolaylı (indirect) bant geçişi denilmektedir (Şekil 2.10). Burada minimum enerji aralığında doğrudan bir foton geçişi dalga vektörü korunumu şartını sağlamaz. İletkenlik bandına elektron geçerken momentumun korunabilmesi için bir fotonun soğurularak bir fononun da salınması ya da soğurulması gereklidir [Kittel,1996]. Bu geçişler;

$$h\nu = E_s - E_i + E_p \text{ (fonon salınımı gerçekleştiğinde)} \quad (2.27)$$

$$h\nu = E_s - E_i - E_p \text{ (fonon soğurulması gerçekleştiğinde)} \quad (2.28)$$

bağıntılarıyla verilir. E_p , fononun enerjisidir.

Fonon soğurmalı geçişlerde soğurma(absorpsiyon) katsayısı $h\nu > (E_g - E_p)$ için,

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^n}{\exp\left[\frac{E_p}{kT}\right] - 1} \quad (2.29)$$

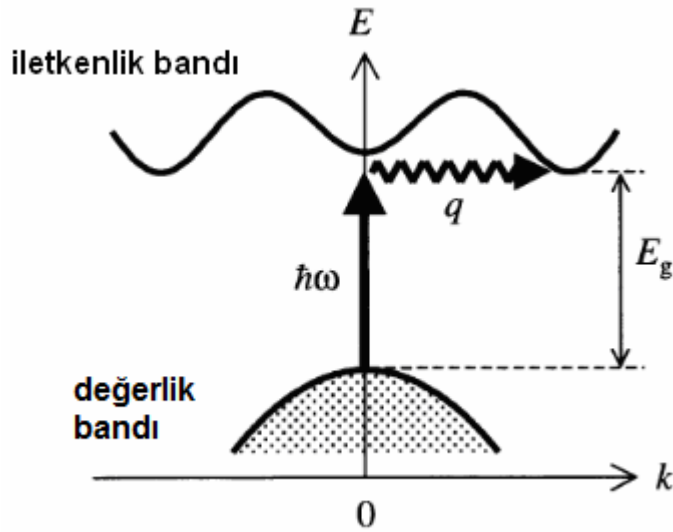
şeklindedir. Fonon salınımlı geçişlerde soğurma (absorpsiyon) katsayısı $h\nu > (E_g + E_p)$ için,

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^n}{1 - \exp\left[-\frac{E_p}{kT}\right]} \quad (2.30)$$

şeklindedir. Fonon salınımı ve fonon absorpsiyonu birlikte olduğu zaman α ile ν arasındaki bağıntı,

$$\alpha_{hv} = \frac{A(hv - E_g + E_p)^n}{\exp\left[\frac{E_p}{kT}\right] - 1} + \frac{A(hv - E_g - E_p)^n}{1 - \exp\left[-\frac{E_p}{kT}\right]} \quad (2.31)$$

eşitliği ile verilir. Burada n, dolaylı bant geçişli bir yarı iletken için 2 (izinli geçiş) veya 3 (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabiti göstermektedir [Pankove 1971; Ilıcan ve ark, 2005].



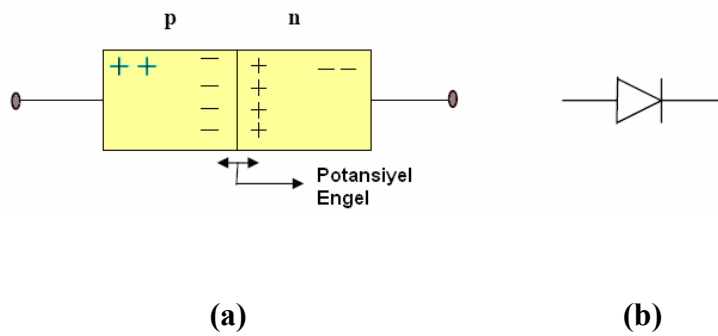
Şekil 2.10. Bir yarı iletkeninde dolaylı (indirekt) bant geçişi [Fox,2001]

2.8. Yarı İletkenlerin Bazı Uygulama Alanları

2.8.1. Doğrultucu Diyotlar

p-n eklemi oluşturulduğunda eklem yerinin civarında p tipindeki pozitif boşluklar n tipine doğru ve n tipindeki elektronlar da p tipine doğru sızmaya başlarlar. Bunun sonucunda eklem yüzeyinin her iki tarafındaki pozitif ve negatif yük taşıyıcı sayısı azalır. Hareket eden elektron ve boşluklardan eklem yüzeyine yakın olanlar birleşir ve böylece iki madde arasında eklem yüzeyi çevresinde potansiyel engel adı verilen, akım geçişine engel olan bir set oluşur. Genel olarak diyot elamanın yapısı bu şekilde oluşur. Normalde diyot hiçbir gerilim kaynağına veya devreye bağlı değilken sahip olduğu potansiyel engelinden dolayı yalıtkan

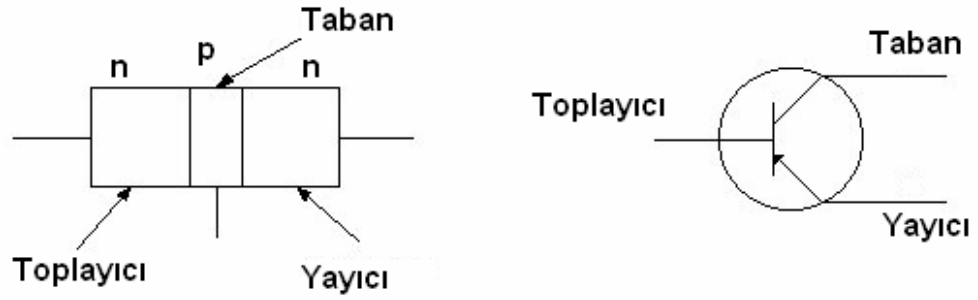
durumdadır. Eğer diyot doğru polarizasyon ile gerilim kaynağına bağlanırsa yani p ucu pozitif, n ucu negatif olacak şekilde bir üreteç ile birleştirilirse kristalin uçları arasındaki potansiyel farkı, kristal içerisinde p'den n'ye doğru bir elektrik alan oluşturur. Bu alan potansiyeli ortadan kaldıracak ve bu kristalden akımın geçmesi olanaklı hale gelecektir. Bunun tersine diyot ters polarize edilirse yani p ucu negatif, n ucu pozitif olacak şekilde üreteç bağlanırsa bu kez p'den n'ye doğru oluşacak elektrik alan, sızmayı engelleyen potansiyel engeli destekleyerek onun artmasını sağlayacaktır. Serbest yük taşıyıcısı kalmayacağından akımın geçişi engellenmiş olur. Kısaca, diyot bir anahtar gibi davranır. Doğru yöndeki bağlantıda akım geçirir ve ters bağlantıda ise kapalı anahtar görevi yapar ve akım geçirmez.



Şekil 2. 11 (a) Bir yarıiletken diyot (b) Diyotun sembol ile gösterimi

2.8.2. Transistörler

Mikro elektronğin ilerlemesinde kullanılan birçok ticari devre silisyum tabakaları üzerine imal edilen düşük maliyetli çok sayıda transistörden oluşmaktadır. Bir transistör genel olarak anahtarlama elemanı ya da akım yükseltici olarak görev yapmaktadır. Transistör p ve n tipi maddelerin pnp veya npn sırasıyla birleştirilerek oluşturulabilen üç tabakalı yarıiletken bir elemandır. Bu tabakalar toplayıcı (emiter), taban (beyz) ve yayıcı (kolektör) dir ve elektriksel bağlantı her bir tabaka için metal kontakla yapılır. Taban bölgesi çok dar olup mikroelektronik devreler için 1µm civarındadır.

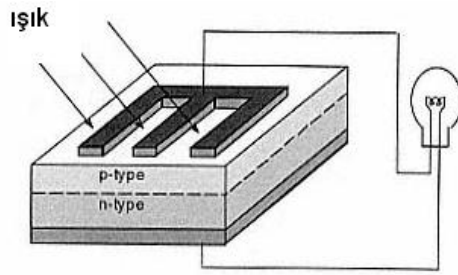


Şekil 2.12. Bir npn transistör gösterimi

Toplayıcı, yayıcıya göre daha katkılı olduğundan, toplayıcı taban arasındaki kontak potansiyeli, taban yayıcı arasındakiinden daha büyüktür. Yapıya hariçten potansiyel uygulandığında toplayıcı, yayıcıya göre daha negatiftir. Toplayıcı taban arasındaki eklem doğru beslemede, taban yayıcı eklemi ise ters beslemedeyken yüksek sayıda iletkenlik elektronu toplayıcıdan taban bölgesine akar. Bu elektronların çok küçük bir oranı taban bölgesinde boşluklarla birleşir. Geriye kalan elektronlar daha düşük enerji hallerine sahip kolektör bölgesine geçer. Böylece büyük miktarda elektron toplayıcıdan tabana akar.

2.8.3. Güneş Pilleri

Güneş pilleri enerji verilmesiyle elektrik üreten bir p-n eklemidir. Güneş enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülür. Bu aygıtlara fotovoltaik hücreler de denilmektedir. Güneş pilleri, bulk (hacimli) ya da ince film şeklinde büyütülmüş yarıiletken malzemelerden yapılabilmektedir. Yüzeyleri kare, dikdörtgen, daire şeklinde biçimlendirilen güneş pillerinin alanları genellikle 100 cm^2 civarında, kalınlıkları ise 0,2–0,4 mm arasındadır[Özgöçmen, 2007]. Genel olarak yasak enerji aralığı 0,5–3,3 eV arasında olan Si, CdSe, CdTe, InP, Zn_3P_2 , GaAs, CdS, CuSe_2 , CuInS_2 ve CuInSe_2 gibi yarıiletken malzemeler güneş pili yapımı için kullanılabilen malzemelerdir.



Şekil 2. 13 Bir p-n eklemi güneş pilinin genel gösterimi

Yarıiletkenin enerji aralığını aşan enerjiye sahip fotonlar p-n eklemi üzerine düşürüldüğünde elektron boşluk çifti üretilir. Üretilen elektron ve boşluklar eklem elektrik alanıyla ayrılır, böylelikle eklem gelen ışığın şiddetiyle orantılı akıma sahip bir akım kaynağı gibi davranır.

Güç çıkışını artırmak amacıyla çok sayıda güneş pili birbirine paralel ya da seri bağlanarak bir yüzey üzerine monte edilir, bu yapıya güneş pili modülü ya da fotovoltaiik modül adı verilir. Güç talebine bağlı olarak modüller birbirlerine seri ya da paralel bağlanarak bir kaç Watt'tan megaWatt'lara kadar sistem oluşturulur.

Güneş pillerinin kullanım alanlarının başında aydınlatma ve haberleşme gelmektedir. Örneğin, bir güneş pili yerleşim merkezlerine uzak yerlerdeki GSM vericilerinin ve radyo istasyonlarının enerjilerini karşılamak için ideal çözümdür. Şebeke bağımlılığından, jeneratörlerin bakım ve işletme masraflarından kurtarır [Şişman, 2006].

2.8.4. Yarı İletken Gaz Sensörleri

Sensör, elektriksel olmayan fiziksel ya da kimyasal niceliği elektrik sinyaline dönüştüren aygıtlardır. Sensörler genelde algıladıkları sinyal formlarına göre; termal, radyasyon, mekanik, manyetik, kimyasal, biyolojik ve elektrik olarak sınıflandırılır [Gardner, 1994].

1950 ve 60'lı yıllardan sonra gaz sensörleri ile ilgili çalışmalar ortaya çıkmaya başlamıştır. Bugün 150 den fazla gaz dedekte edilebilmektedir. Bir gaz

sensöründe; kimyasal seçicilik, gaza karşı tepkinin hızlı ve kendini yenileme süresinin kısa olması, değişik sıcaklık ortamlarına uygun olması, üretiminin basit ve maliyetinin düşük olması gibi özellikler aranır. Bu özellikleri sağlaması bakımından yarı iletken metal oksit gaz sensörleri tercih edilmektedir. İyi bilinen metal oksit sensörler SnO_2 , ZnO , W_3O , Sn_2O_3 , CuO 'dir. Metal oksit gaz sensörleri ortamdaki gazın absorbe edilmesiyle yüzeyin iletkenliğinin değişmesi esasına dayanır. Yarıiletken oksitlere küçük miktarda Pt, Pd, Au, Sn, Cu, Zn gibi metal ilavesiyle iletkenlikleri dolayısıyla seçicilik ve duyarlılıkları değiştirilebilir. Basit çalışma prensiplerine rağmen, gaz algılama mekanizması oldukça gelişmiş olan bu sensörler, düşük konsantrasyon seviyelerinde ki yanıcı gazların algılanması için idealdir. Sensörün performansı algılayıcı fonksiyonu, çevirici fonksiyonu, kullanılabilirliğinin birleşimidir. Algılayıcı fonksiyon, oksit yüzeyin gaza karşı etkileşim yeteneği ile alakalıdır. Bu fonksiyon oksit yüzeye yüklenen katkılarla (asal metal, asidik, bazik oksitler) algılamada oldukça büyük farklılıklar gösterebilir. Çevirici fonksiyonu ise oksit yüzeyin gelen sinyali elektrik sinyaline dönüştürme yeteneğiyle alakalıdır [Yamazoe, 2005].

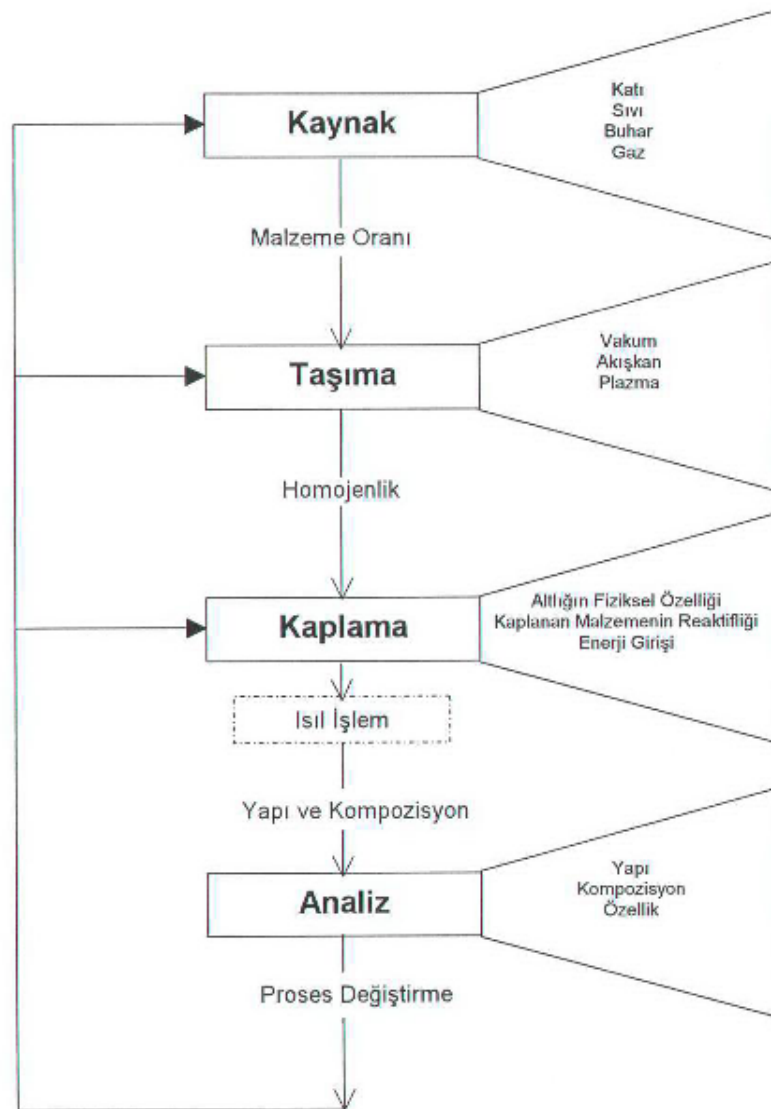
3. İNCE FİLM TEKNOLOJİSİ

İnce filmler, altlıklar üzerine kalınlığı 100 Å ile birkaç nanometre arasında değişen kaplamalardır. Son yıllarda ince film kaplamalar çeşitli özellikleriyle teknolojide büyük önem taşımaktadır. Örneğin optik özellikleriyle hafıza diskleri, yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, elektriksel özellikleriyle yarıiletken ve piezoelektrik cihazlarda, mekanik özellikleriyle mikro mekanik cihazlar ve sert kaplamalarda, kimyasal özellikleriyle sensör teknolojilerinde kullanılabilir. Kaplanmış film yüzeyi litografik paternlerle birleştirildiğinde mikro yapıların özellikleri çeşitlendirilebilir. Bu da entegre devre endüstrisinin temelini oluşturur [D.L.Smith,1995].

3.1. Gaz Fazda Kaplama Tekniği

İnce filmler en genel olarak Şekil 3.1 de gösterilen aşamalarla oluşturulur. Öncelikle filmin kaynağı sağlanır, malzeme altlığa taşınır kaplama oluşturulur, bazen ısı işlem uygulanır. En son olarak analiz yapılır.

Film üretim kaynakları katı, sıvı, gaz veya buhar olabilir. Katı malzemeler altlığa ancak gaz fazında taşınabilir ve bunun için ısı işlem veya elektron ve foton ışınması (laser ablation) ya da pozitif iyon (sputtering) kullanılabilir. Bu metotlar fiziksel buhar kaplama (PVD) olarak sınıflandırılır. Bazen kaynak malzeme orta sıcaklıkta yeterli gaz basıncına sahip sıvı veya gazlardan sağlanır. Bu işlem kimyasal buhar kaplama (CVD) olarak sınıflandırılır.



Şekil 3.1. İnce Film işlem basamakları [Bahşi, 2004]

Taşıma işleminde ana konu malzeme yüzeyidir. Yüksek vakum ortamında moleküller birçok çarpışma yaparken, kaynaktan altlığa düz çizgi boyunca hareket eder. Çoğunlukla yüksek vakum işlemleri fiziksel buhar kaplaması, sıvı-akış işlemleri ise kimyasal buhar kaplama olarak adlandırılır. Yüksek vakum işleminin en büyük avantajı taşımanın temiz ortamda olmasıdır. Bu elektron kırınımı gibi elektron ışınlarıyla yapılan analitik inceleme tekniklerinde kolaylık sağlar. Akışkan ortam ise atmosfer basıncında veya makul şartlarda çalışma bakımından avantajlıdır.

İnce film üretiminde üçüncü basamak filmin kaplanmasıdır. Kaplama karakteri, kaynak, yüzey, taşıma faktörleri, kaplama yüzeyi ile belirlenir. Yüzeyi etkileyen faktörler altlığın özellikleri, reaktivitesi, enerji girişidir. Kaplama özelliklerini altlığın fiziksel özelliği, kaplanan maddenin reaktivitesi ve enerji girişine bağlıdır. Altlığın özelliklerini pürüzlülüğü, kirlenme seviyesi, kaplanan malzeme ile kimyasal bağlanma derecesi ve eptaksi durumunda kristallografik parametreler belirler. Reaktivite faktörü, S_C yapışma katsayısı olarak bilinen film yüzeyine ulaşan moleküllerin yüzeye birleşme olasılığıdır. Genellikle CVD de PVD den daha düşüktür. Düşük S_C , eğimli şekillerin ve seçilen alanların kaplanmasına yardımcı olur. Enerji girişi filmin yapısı, kompozisyonu, gelen malzemenin reaktivitesi üzerinde etkilidir. Altlık sıcaklığı enerji girişinin temel kaynağıdır. Ancak plazma ve vakum ortamında pozitif iyon bombardımanın da açığa çıkan yüksek enerji gibi farklı enerji girişleri de olabilir. Kimyasal enerji kaynak molekülleri ve plazma taşınması veya buharlaştırma sonucu ayrıışan iyonlarla sağlanır.

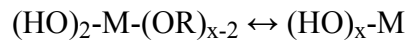
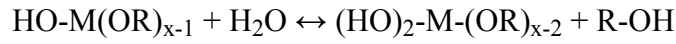
Son aşama filmin analizidir. Bu aşamada filmin özellikleri incelenerek değerlendirme yapılır [Smith,1995].

3.2. Sol-jel Tekniği

Sol-jel tekniği başlangıç malzemesi olarak çözelti (sol) ve bu sol 'un jelleştirilmesi ve çözücülerin uzaklaştırılması esasına dayanır. Sol; sıvı içerisinde koloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Kolloid olarak tanımlanan tanecikler ise gözle görülemeyecek kadar küçük (~1-1000 nm) boyutlara sahip taneciklerdir. Sol içerisinde yerçekimi kuvveti, moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisine göre ihmal edilebilir düzeyde olduğundan solü meydana getiren tanecikler dibe çökmezler.

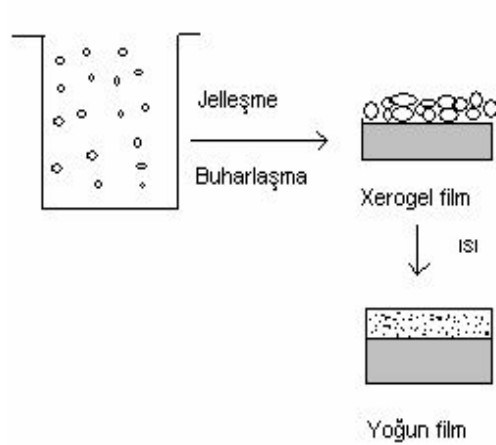
Genel olarak sol-jel tekniğinde **metal alkoksit, su ve alkol** içeren çözeltiler kullanılır. Ayrıca çözeltilerin reaksiyon hızlarını ayarlamak üzere bir miktar baz veya asit katalizörü kullanılır. Metal alkoksitlerin genel gösterimi $M(OR)_x$ formülüdür. Burada M metal malzemeyi, R alkil grubu (CH_3 , C_2H_5 gibi) ve x metalin değerliğini temsil etmektedir. İçerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu sebebiyle, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları yüksektir.

Sol-jel işlemi hidroliz, polimerizasyon (peptidleşme), jelleşme ve sinterleme aşamalarından oluşur. İlk olarak alkol bazlı çözeltiler içerisinde metal bileşik çözdürülür. Böylece hidroliz reaksiyonu gerçekleştirilir. Hidroliz reaksiyonunda negatif iyonlu OH grubu, merkezdeki pozitif iyonlu metal iyonuna eklenir. Pozitif yüklü proton, alkoksil grubuna transfer olur, ROH açığa çıkar. H₂O ve katalizör durumuna göre OR grupları OH olana kadar reaksiyon devam eder.



Tepkime çift yönlü gerçekleşen bir tepkime olup, diğer tarafta bir ROH ve H₂O'nun hidrolize olmuş alkoksil grubu ile polimerizasyon reaksiyonu gerçekleşir. Polimerizasyon çökeltilerin bir çözücü etkisiyle dağıtılmasıdır. Bu çökeltilerin dağıtılmasıyla bir sol hazırlanmış olur. Koloidal tanecikler ancak yüklü oldukları zaman kararlı halde bulunabildiklerinden peptidleşmede kullanılacak en uygun madde elektrolitlerdir. Elektrolitler, taneciklere belli bir yük verirler [Evcin, 2009].

Elde edilen sol, ince film üretiminde kullanılan cam, alümina, silisyum gibi altlıklar üzerine döndürme, daldırma ya da sprey metodu ile kaplanır. Bu tekniklerin herhangi biri ile elde edilen amorf filmde "Sol" alt tabaka üzerine kaplandığında ıslak jel (xerojel) haline dönüşecektir. Kaplamadan sonra yapılan ısı işlem ve kurutmayla çözücüler jelden buharlaşarak ayrılır ve katı bir polimer oluşur. Böylece homojen filmler elde edilmiş olur (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Sol-jel tekniği ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi [Şener,2006]

Sol-jel tekniğinin diğer tekniklere göre **avantajları**;

- Filmin mikro yapısının kontrol edilebilirliği,
- Çeşitli elementlerin kullanılmasıyla fiziksel, optik veya elektriksel özellikleri değiştirilmiş malzeme elde edilebilirliği,
- Moleküllerin homojen olarak pürüzlü veya pürüzsüz yüzeye yayılabilmesi,
- Yüzeye birden çok kaplama yapılabilmesi,
- Filmler ortama çok fazla etkileşmediğinden saf kaplama elde edilebilirliği,
- Isıl işlem sıcaklıkları genellikle $1000^{\circ}C$ 'nin altında olduğundan önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlaması,
- Cihaz ve malzemelerin basitliği,
- Çevreye zararsız oluşudur.

Sol-jel tekniğinin **dezavantajları**;

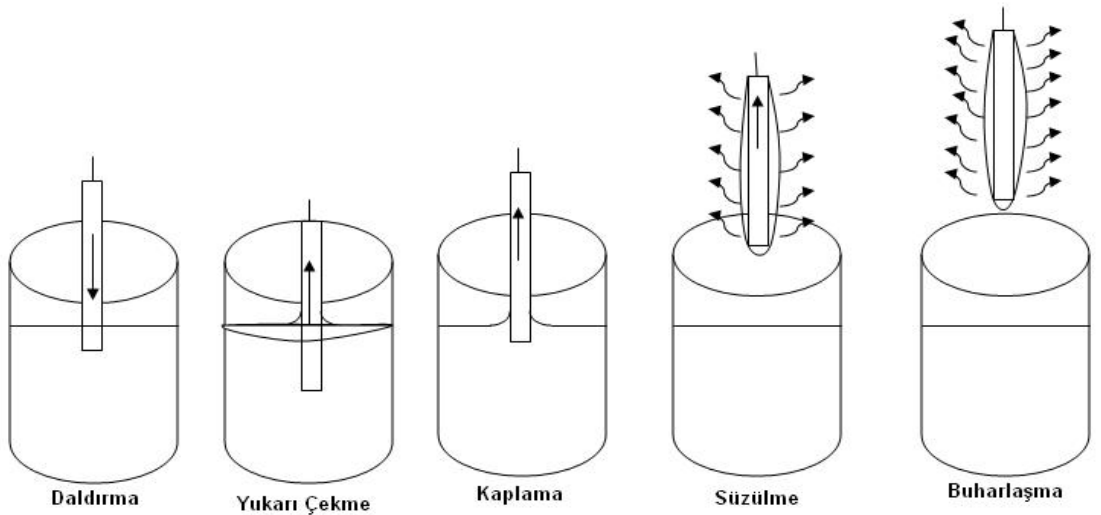
- Bazı çözeltilerin hazırlama süreleri uzun olması dolayısıyla işlemin kısa sürede tekrarlanamaması,
- Kullanılan malzemelerin maliyetlerinin yüksek oluşu,
- İşlem sırasında malzeme kaybının fazla olması,
- Film üzerinde karbon çökeltisi kalması,
- Organik hammaddelerin sağlığa zararlı olması ve bu zararın önlenmesi için gerekli koruyucuların maliyetinin de yüksek olmasıdır.

3.3. Daldırarak Kaplama Metodu

Kaplama yapılacak altlıkların hazırlanan çözeltiliye belirli bir hızla daldırılıp, aynı hızla çekilmesi esasına dayanır. Daldırma ile kaplama daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma aşamalarıyla gerçekleştirilir.



Şekil 3. 3 Daldırarak kaplama düzeneği



Şekil 3. 4. Daldırarak kaplama işlem basamakları

Alkol gibi uçucu çözücüler kullanıldığında süzülme aşamasına gerek yoktur. Hareket halindeki taşıyıcı, sole daldırıldığı an akışkanlar mekaniği gereği kaplama alanı üzerinde sol ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Kaplama ve süzülme aşamasında sınır tabaka, iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte hareket ederken dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek sole geri döner. Filmin kalınlığı aşağı ve yukarı hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır [Şener, 2006]. İşlemden alt tabakanın sarsıntısız ve dik olarak çözeltiye daldırılması sağlanmalıdır.

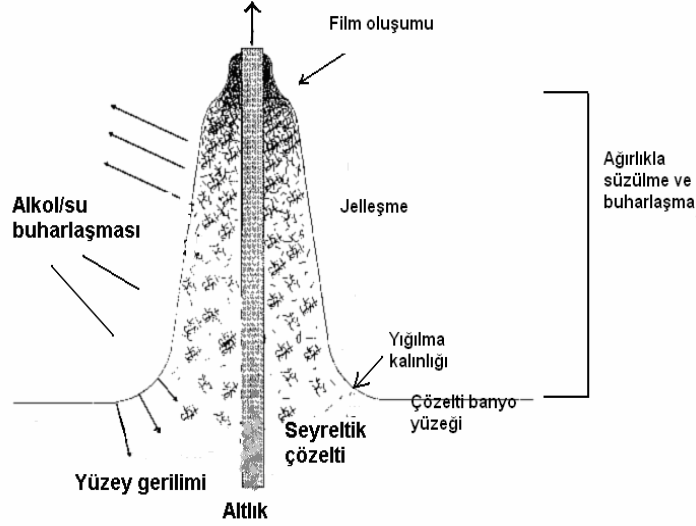
Film oluşumunda etkili olan kuvvetler şöyle sıralanabilir;

1. Yukarı hareket eden taşıyıcının sol ile oluşturduğu sürtünme kuvveti,
2. Yerçekimi kuvveti,
3. Solün taşıyıcıya tutunmasından oluşan yüzey gerilimi kuvveti,
4. Kaplama alanına ulaşan sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti,
5. Momenti ayırıcı ya da birleştirici basınç (1μ 'den ince filmler için önemlidir),
6. Yüzey gerilim gradyanı.

Filmin kalınlığı (h):

$$h = c_1(\eta U / \rho g)^{1/2} \quad (3.1)$$

eşitliği ile bulunur. η sıvının viskozitesi, U altlık hızı, g yerçekimi kuvveti, c_1 orantı sabiti, ρ yoğunluktur.



Şekil 3.5. Daldırarak kaplama yönteminde jelleşme (solgel.com)

Son yıllarda bazı uygulamalar için açısız daldırma ile kaplama ve açısız döndürme ile kaplama metotları geliştirilmiştir. Bu metotta kaplama kalınlığı altlık ve sıvı yüzey arasındaki açığa bağlıdır. Katman kalınlığı daldırma açısı da dâhil edilerek altlığın üst ve alt kalınlık farkıyla hesaplanabilir.

Daldırarak kaplama yönteminin avantajları:

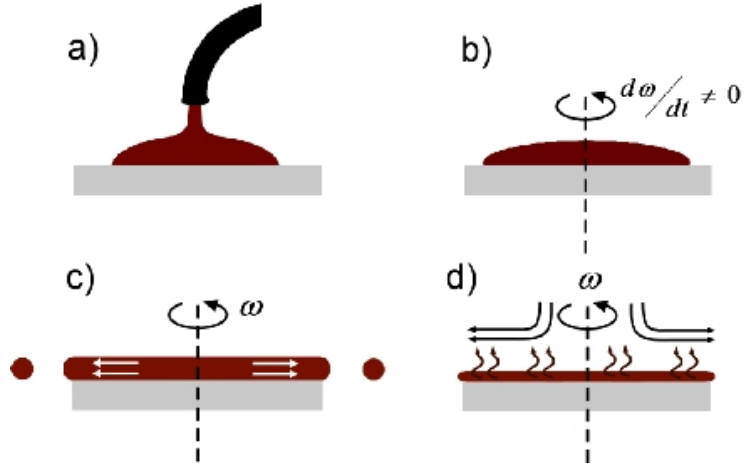
1. Her şekilde ve boyutta malzemeye kaplama yapılabilir.
2. Düzgün kalınlıkta, istenen sayıda kaplama yapılabilir.
3. Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik olarak yapılabilir.

3.4. Döndürerek Kaplama Metodu

Kontrolü en kolay olan tekniktir. Bu teknikte daha çok ince altlıklar da ve ince tabakalı kaplamalarda kullanılır. Döndürerek kaplama işlemi dört aşamada gerçekleşir.



Şekil 3.6. Döndürerek kaplama cihazı



Şekil 3.7. Döndürerek kaplama basamakları

a) **depolama** aşamasında yatay ekseninde bulunan yüzeye bir miktar sıvı damlatılır.

b) **döndürme başlangıcı (spin up)** aşamasında durmakta olan taşıyıcı yüksek hızlarda döndürülür. Dönme sırasında taşıyıcı üzerine damlatılmış sıvı, merkezkaç kuvvetinin etkisi ile taşıyıcının tüm yüzeyine yayılır. Eğer sıvı fazla miktarda damlatılmışsa, fazlalık yüzeyden savrulur. Dönme esnasında, filmin kalınlığı azalır.

c) **döndürme sonu (spin off)** işleminde açısal hız sabit tutulur ve bu basamakta filmin kalınlığı azaldıkça fazla sıvının savrulması azalır. Film incelidikçe akmaya karşı direnç büyür, işlem sırasında sıvının dışa yönelimini sağlayan

merkezkaç kuvveti ve içe doğru radyal hareketi sağlayan viskoz kuvveti arasındaki dengenin sağlanmasıyla filmin homojen (uniform) yapısı oluşur.

d)**buharlaştırma** basamağında organik çözücüler sıvıdan ısı ile uzaklaştırılır.

Spin off süresince ilk oluşan homojen filmin kalınlığı;

$$h_{(t)} = \frac{h_0}{\left(1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 \frac{t}{3\eta}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.2)$$

eşitliği ile verilir. Burada

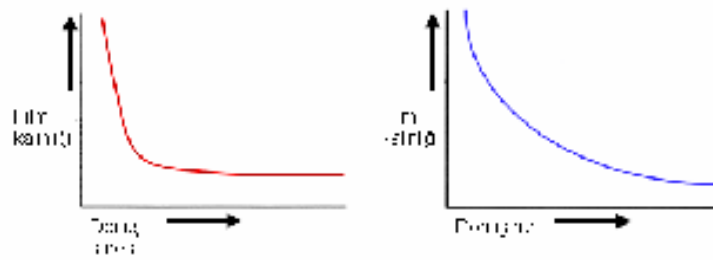
h_0 : ilk kalınlık

ω : açısal hız

t : zaman

η :viskozite

ρ :yoğunluk



Şekil 3. 8 Film kalınlığına dönüş süresi ve hızını etkisi

ρ ve ω sabit alınır. Döndürme işlemi sırasında buharlaşmayla k kütle transfer katsayısı altlık üzerinde sabit bir konveksiyon kuvveti oluşturur. Böylece buharlaşma oranı da sabit olur. Dönen film oldukça ince ve viskoz hale geldikten sonra buharlaşmayla son kalınlığına ulaşır. Filmin kalınlığı, ilk kalınlığa bağlı değildir.

Meyerhofer döndürerek kaplamada son kalınlığı viskozite, açısız hız ve çözücünün buharlaşma oranına bağı olarak;

$$h = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{Ao}}\right) \left(\frac{3\eta m}{2\rho_{Ao} w^2}\right)^{1/3} \quad (3.3)$$

ve kalınlığı elde etmek için geçen zaman;

$$t_{\text{final}} = t_{\text{spin-off}} + h_{\text{spin-off}} \frac{\rho_{Ao}}{e\rho_A} \quad (3.4)$$

şeklinde verir.

ρ_A : birim hacimdeki uçucu kütlesi

ρ_{Ao} : ilk ρ_A değeri

m : buharlaşma oranı.

4.KULLANILAN CİHAZLAR

4.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi

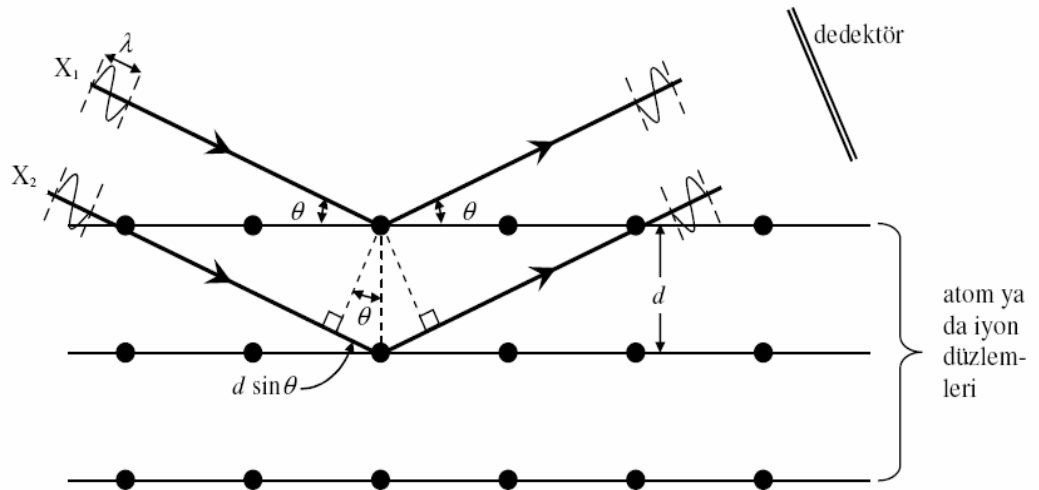
XRD kristal malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan önemli bir metottür. Bu yöntemle malzemenin kristal dizilişe sahip olup olmadığı, kristal yönelimleri, ortalama tanecik büyüklükleri, aralarındaki boşluklar, kristal kusurları gibi bilgilere ulaşılabilir.

Elektrik alanda hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan elektronların cismin atomlarıyla çarpışmasıyla elektronların kinetik enerjisi elektromanyetik dalga enerjisine dönüşür. Çarpma esnasında yüksek enerjili elektron demeti atomun iç kabuğundaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartır. Kararsız hale gelen bu atomda boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron geçişiyle doldurulur. Bu geçiş sırasında belli dalga boylarında karakteristik bir ışın yayınlanır; bu ışınlar X-ışınları denir. X-ışınlarının dalga boyu $\lambda=10^{-3}$ - 10 nm aralığında değişmektedir. Eğer atomun K-kabuğundaki elektron, dıştan gelen hızlı elektronla çıkarılır ve boş kalan yere L-kabuğundan elektron geçerse bu geçiş $K\alpha$ geçişi olarak tanımlanır.

Kristal yapıyı incelemek için kristalin atomları arasındaki mesafeye kıyaslanabilecek dalga boyuna sahip elektromanyetik dalga kullanılmalıdır. Bu mesafe angström (Å) mertebesinde olduğundan x- ışınları kullanılmaktadır. Eğer x-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılan ışınlar yapıcı ya da yıkıcı girişim yapar. Bu durumda kırınım meydana gelir. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen x-ışını demeti düzleme herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aldıkları yol farkı farklı olduğundan, ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini söndürür. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenmez. Optiksel bir kırınım deneyinde kırınım ağı üzerindeki çizgilerin mesafesini kırınım maksimumlarının aralarındaki uzaklıkların ölçülmesinden elde etmek mümkündür.

Farklı mertebelerdeki maksimumların bağıl şiddetleri ölçülerek de ağ çizgilerinin yapısı hakkında bilgi elde edilir. Benzer şekilde bir kristalden oluşan x-ışını kırınım maksimumlarının aralarındaki uzaklığın ölçülmesi, birim hücrenin büyüklüğünü belirlememize izin verir. Kırınıma uğramış demetlerin şiddetlerinden de hücre içindeki atomların düzenlenmesi hakkında bilgi elde edilir.

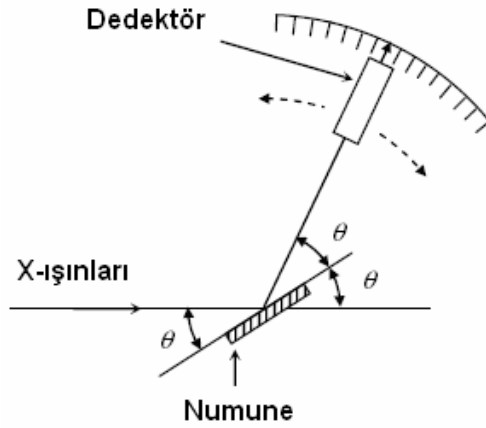
Kristal yapılarda x-ışını kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır. Paralel örgü düzlemlerinin d aralıklarla sıralandığı varsayılır. Kristal düzlemlerine bir θ açısıyla gelen λ dalga boylu x-ışınları gönderildiğinde, komşu iki düzlem arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur. Bu kanuna göre, gelen ışının bu düzlemler tarafından yansıtılması ve difraksiyonun oluşması için ışının her bir kristal düzlemine kuvvetlendirilmesi gerekmektedir. Bu da x-ışınları arasındaki yol farkı dalga boyunun tam katlarına eşitse yani aynı fazdaysa gerçekleşir.



Şekil 4.1. Bragg Kanunu'nun şematik gösterimi.

$$2d\sin\theta = n\lambda \text{ (Bragg Kanunu)} \quad (4.1)$$

Böylelikle eğer dalga boyunu sabit tutar, numuneyi döndürürsek bir seri girişim deseni elde edeceğimiz açıktır. X-ışınları difraktometresi de bu esasa dayanır. Monokromatik x-ışını numuneye gönderilir. Örnekten yansıyan ışınların şiddeti, dönüş hareketi yapabilen dedektör ile kaydedilmektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. X-ışını difraktometresinin şematik görünümü.

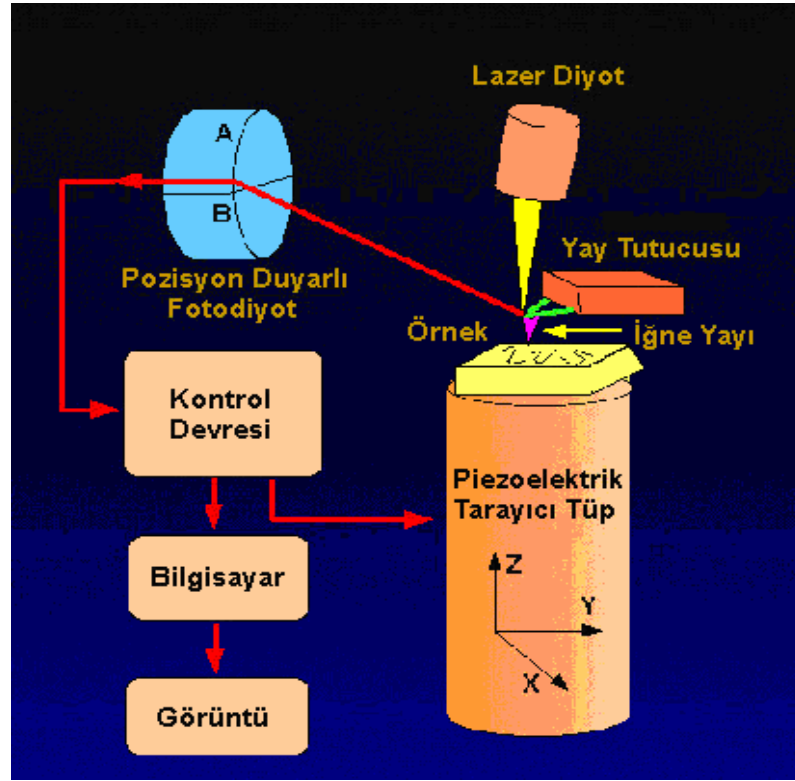
Kristalin üzerine düşen ışınların açısı θ , numunenin bir w açısal hızıyla döndürülmesiyle değiştirilirken, dedektör de $2w$ açısal hızıyla (2θ açısını muhafaza etmek için) odaklama çemberi üzerinde döndürülür. Difraksiyona uğramış ışınların θ açıları ve şiddeti bir kaydedici (bilgisayar veya yazıcı) aracılığıyla çizdirilir (Şekil 4.2). Her bir difraksiyona ait θ açısı grafikten ölçülüp $d_{(h, k, l)}$ değerleri ve bu piklerin karşılık geldiği element ya da bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizi belirlenebilir.

4.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik Kuvvet Mikroskobu yüzey morfolojisini angstrom (\AA) mertebesinde 100 mikrona (μ) kadar görüntüleyebilen bir mikroskoptur. Mikroskop olarak en önemli avantajı, özel bir hazırlama işlemi uygulamadan örneklerin doğrudan ve her ortamda görüntülenebilmesidir. İnce ve kalın film kaplamalar, seramikler, alaşımlar, camlar, sentetik ve biyolojik örnekleri, metaller, polimerler ve yarı iletkenlerin yüzey özelliklerini inceleme olanağı sağlar.

AFM da silisyum, silisyum oksit veya silisyum nitrürden yapılmış keskin bir tip (iğne), genellikle silisyum oksitten yapılan bir denge çubuğuna bağlanmıştır. Denge çubukları genellikle 100 μm uzunluğuna, 20 μm genişliğine ve 0,1 μm kalınlığa sahiptir. Bir atomik kuvvet mikroskobun performansı denge çubuğunun niteliklerine bağlıdır. Numune yüzeyinin iğne ile taranması sırasında kuvvet

etkileşimi sonucunda denge çubuğunda küçük oynamalar olur ve bu oynamaların optik araçlarla ölçülmesiyle yüzey yapısı tespit edilir.



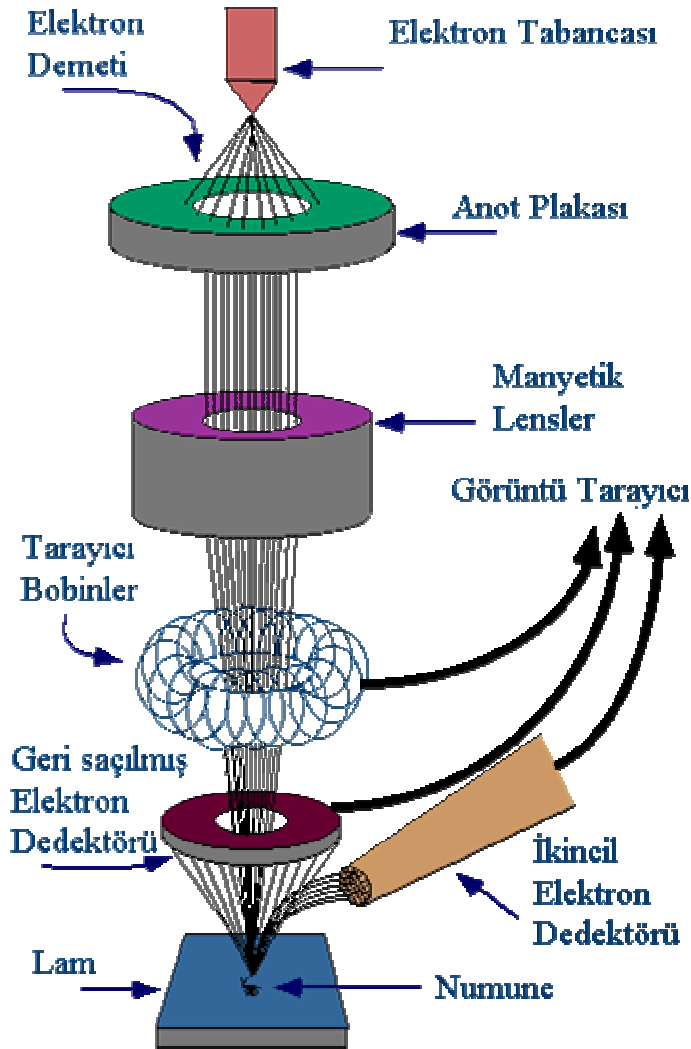
Şekil 4.3. Atomik kuvvet mikroskop sistemi [Şişman, 2006]

Bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak, fotodiyoda ulaşır. Denge çubuğunun hareketleri yansıyan ışınların fotodiyodun farklı bölümlerinin etkilemesine sebep olduğundan, fotodiyod pozisyona duyarlıdır. Daha sonra fotodiyod çıkışı, denge çubuğunun aşağı yukarı hareketiyle uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlar. Bir atomik kuvvet mikroskopun performansı denge çubuğunun ve ucun fiziksel niteliklerine bağlıdır [Şişman, 2006].

4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ayırma gücü (0,05 nm'ye kadar inmiştir), netlik derinliği, görüntü ve analizi birleştirme özelliğiyle araştırma ve incelemelerde çok kullanılan aygıt haline gelmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu, Optik Kolon, Numune Haznesi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel

kısımdan oluşmaktadır. Optik Kolon, elektron kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot tabakası, demeti toplamak ve yönlendirmekte kullanılan kondenser ve objektif merceklere, demet çapını sınırlandırmak için kullanılan açıklıklar, numune yüzeyini taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarama bobinlerinden oluşur. Optik kolonun alt kısmında numune haznesi bulunmaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.



Şekil 4.4. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü (istanbul.edu.tr)

Görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanarak, numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilerek bilgisayar monitörüne aktarılır.

Demet Numune Etkileşimi:

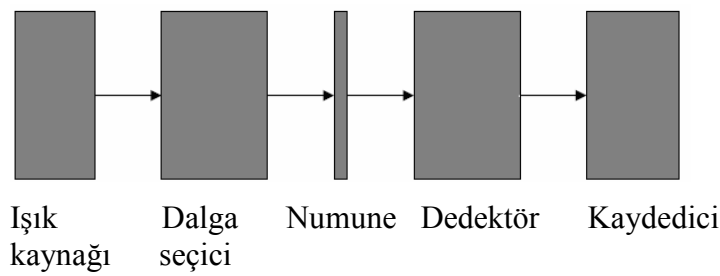
Yüksek enerjili demet elektronları ile numune atomlarının dış yörünge elektronları inelastik girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (secondar electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasında inelastik girişimler sonucu numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir(istanbul.edu.tr).

Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır. Geri saçılmış elektron miktarı, numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüsü özellikle çok fazlı sistemlerde atom numarası farkına dayanan kontrast içerir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune

yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır(istanbul.edu.tr).

4.4. UV spektrometresi

UV spektrometresi ışık kaynağı, dalga boyu seçici ve dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür.



Şekil 4.5. Bir UV spektrometresinin temel bileşenleri

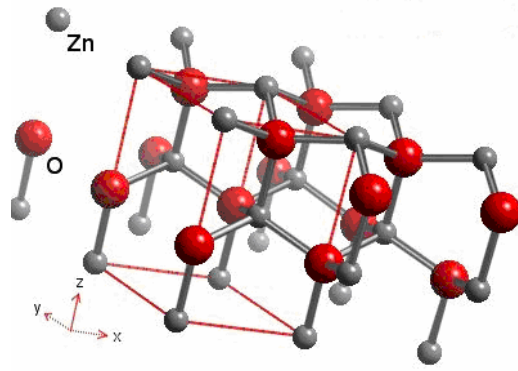
Işık kaynağı olarak döteryum ve hidrojen lambalar, ksenon ark lambalar, tungsten telli lambalar kullanılır. Işık kaynağından gelen polikromatik ışık, monokromatör sayesinde tek bir dalga boyunda ışık olarak gönderilir. Monokromatör olarak prizmalar veya optik ağ adını alan parçalar kullanılır. Daha sonra tek dalga boylu ışık numune üzerine düşer. Eğer fotonun enerjisi, yasak enerji aralığından daha büyük ise fotonlar soğurulur, küçük ise fotonlar soğurulmadan direk geçer.

Maddeden geçen ışığın ne kadar soğurulduğunu anlamak için geçen demet şiddetini ölçmek üzere düzeneğe dedektör yerleştirilmiştir. Mor ötesi ve görünür bölgede kullanılan üç türlü dedektör vardır. Bunlar, fotovoltaik dedektörler, fototüpler ve foto çoğaltıcı tüplerdir [Hasançebi, 2006].

5.DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Çinko Oksidin Genel Özellikleri

ZnO II-VI grubu bileşiği olup, hekzagonal wurtzide yapısında kristalleşen n tipi bir yarıiletkenidir. ASTM veri kart numarası 5-0664 ' de latis parametreleri $a=0,3249$ nm, $c=0,5205$ nm şeklinde verilmektedir (Berger, 1997).Yapıda oksijen atomları hekzagonal kıyıda, çinko atomları ise tetrahedral konumdadır [Kim et al. 2005].



Şekil 5.1. ZnO' in kristal yapısı (webelements.com)

ZnO geniş bant aralığına sahip (oda sıcaklığında 3,2 eV) direkt bant geçişli bir yarıiletkenidir. Geniş bant aralığından dolayı elektromanyetik dalga spektrumunun mavi ve morötesi bölgesinde LED yapımı için uygun malzeme olarak kabul edilmektedirler. Bilinen geniş bant aralıklı diğer malzemelere nazaran ZnO'in eksiton bağlanma enerjisi yaklaşık üç kat büyüktür (60 meV). Bu büyük eksiton bağlanma enerjisi, oda sıcaklığında ve hatta bunun üzerindeki sıcaklıklardaki optik uygulamalarda eksitonik davranışı verimli kılmaktadır [Tüzemen et al.2006]. ZnO bu özelliğinden dolayı optoelektronik devreler için oldukça uygundur. ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe ve 10^{-3} - 10^{+2} Ω cm bölgesinde bir elektriksel dirence sahiptir. Serbest taşıyıcı yoğunluğu 5×10^{17} - 3×10^{19} m^{-3} , mobilite 180 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ ve kırılma indisi 1,95-2,1 arasında değişmektedir[Aksoy, 2006].

ZnO tanecikleri c ekseninde tercihli yönlenme yapabildiklerinden optiksel frekans yönlendiriciler, yüzey akustik dalga ve akustik-optik aygıtlarda kullanılabilir. Ucuz ve bol miktarda bulunabilen bir element olan ZnO son yıllarda yüksek elektrokimyasal kararlılık ve yukarıdaki özelliklerinden dolayı ZnO; foto elektronik cihazlar, ısı aynaları ve piezoelektrik dönüştürücüler gibi pek çok alanda kullanılmaktadır[Murali, 2007].

ZnO in özellikleri ısı ile işlemle veya uygun katkı ile değiştirilebilmektedir. Katkı atomu olarak Al, In, Ga, Li, Cu, Sn ve F kullanıldığı pek çok uygulama alanı vardır. Zn⁺² iyonundan yüksek değerlikli Al⁺³, In⁺³, Ga⁺³ gibi iyonların katkısı ile çinko oksit'in iletkenliği artırılabilir. ZnO de yapılan bor katkısı düşük sinterleme sıcaklıklarında öz direncin azalmasına ve iletkenliğin artmasına neden olmuştur[Yüksel et al.]. Sn katkılı ZnO ince filmlerin geçirgenliklerinde artış, öz dirençlerinde azalma gözlenmiştir ki, bu son zamanlarda üzerinde pek çok araştırma çalışmaları yapılan güneş pilleri yapımı için çok avantajlı durumdur [Aksoy ve Çağlar 2006a]. ZnO bazı gazlara maruz kaldığında elektriksel iletkenliği değişiklik gösterir ve bu özellik değişik malzeme katkılarıyla farklı gazlar için geliştirilebilir. Bu nedenle ZnO gaz sensörü yapımında tercih edilir olmuştur.

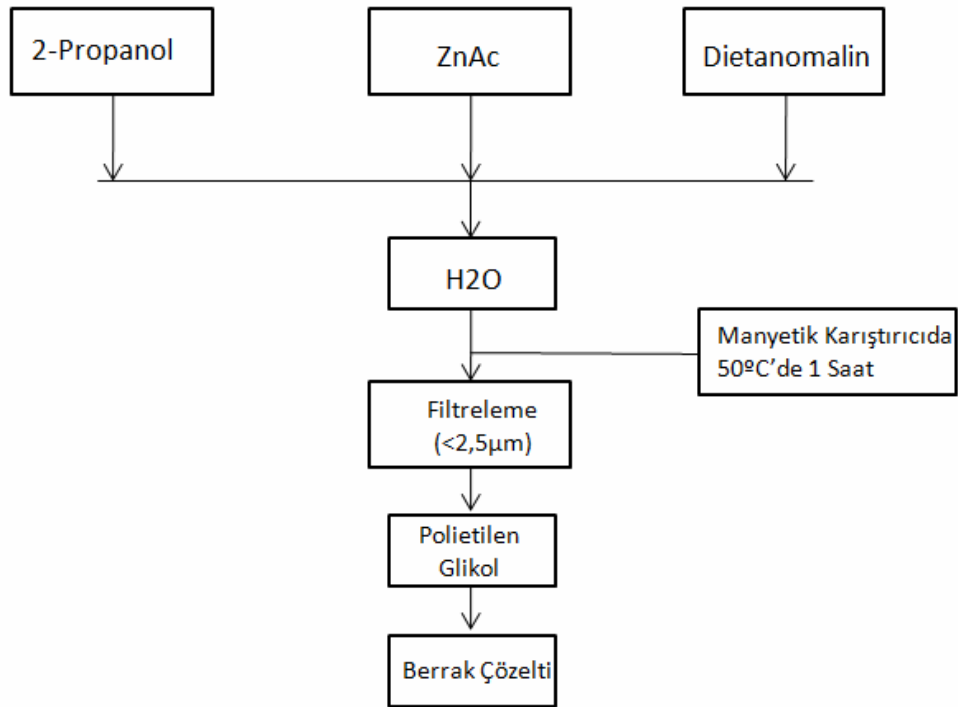
5.2 Kaplama Yapılacak Altlıkların Temizlenmesi

Kaplama yapılacak altlıkların homojen, düzgün ve temiz olması oluşturulacak filmin yapısı ve özellikleri açısından oldukça önemlidir. İyi bir ince film elde etmek için altlıklar kaplama işleminden önce temizlenmelidir. Aynı zamanda ısı ve mekanik açıdan da dayanıklı olmalıdır. Bu çalışmada altlık olarak yüzey kusuru çok az olan mikroskop camları kullanılmıştır. Altlıklar istenilen boyutlarda elmas kalem kullanılarak kesilerek öncelikle, yüzeye zarar vermeyecek bir temizleyici ile temizlenip, çeşme suyuyla durulanmıştır. Yıkanan camlar etanol havuzuna daldırılmıştır ve 5 dakika havuzda bekletilmiştir. Havuzdan çıkarılan cam altlıklar daha sonra HNO₃ havuzunda da 15 dakika bekletilmiştir ve bu sürenin sonunda saf su ile durulanmıştır. Temizlenen altlıklar organik yağlar bulaşmaması için çıplak elle tutulmamış, kullanılmayacaksa kapalı kaplarda saklanmıştır.

5.3. Sol-gel Yöntemi Kullanılarak Çözeltilerin ve İnce Filmlerin Hazırlanması

5.3.1. ZnAc çözeltisinin hazırlanması

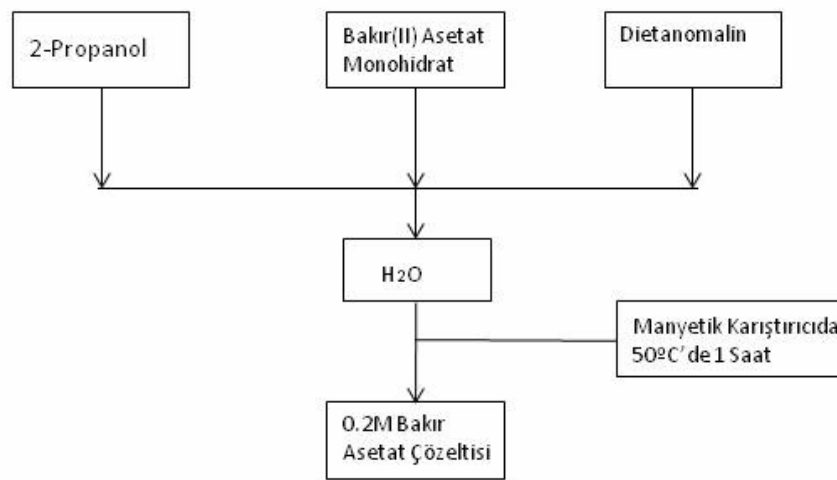
Hazırlanan ana çözeltide çinko kaynağı olarak ZnAc (çinko asetat, $Zn(CH_2COO)_2 \cdot 2H_2O$) kullanılmıştır. ZnAc; 2-Propanol ($CH_3CH(OH)CH_3$) içerisinde çözdürülmüştür (0,4M). Çözünürlüğü artırmak için dietanolamin (DEA: $C_4H_{11}NO_2$) (DEA:ZnAc=1:1) ve saf su (H_2O :ZnAc=1:2) ilavesi yapılarak karışım $50^\circ C$ ' de manyetik karıştırıcıda (45 dakika) karıştırılmıştır. Çözelti filtreden geçirildikten sonra 1 ml polietilen glikol ilavesi yapılarak tekrar karıştırıcıda berrak bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır(Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Çinko asetat çözeltisinin hazırlanması

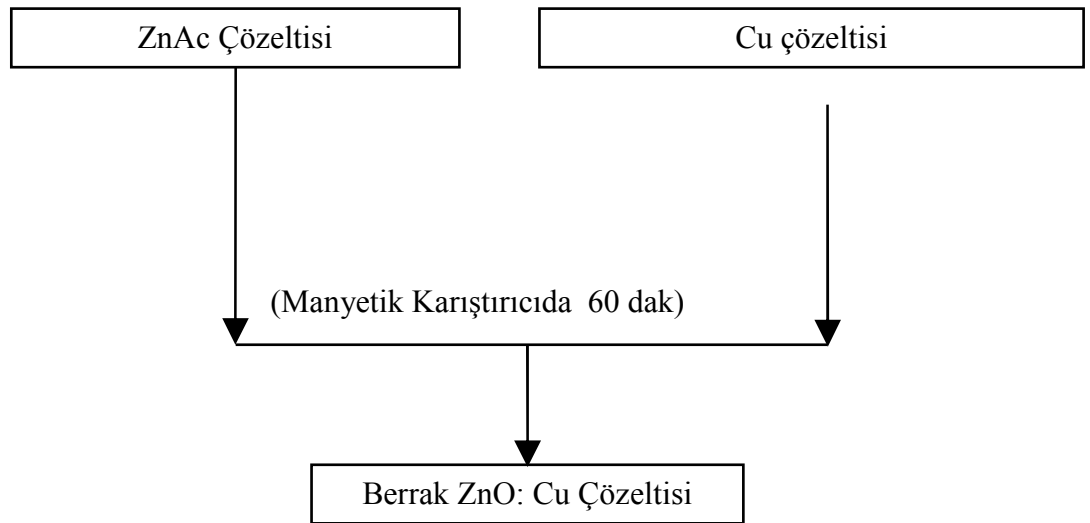
5.3.2 Bakır Katkılı Çözeltilerin Hazırlanması

ZnAc çözeltilisine bakır katkılı olarak için bir CuAc çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için bakır kaynağı olarak bakır(II) asetat monohidrat $[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ kullanılmıştır. CuAc, 2-propanol içerisinde çözdürülmüştür. Çözünürlüğü artırmak için dietanolamin (DEA:CuAc=1:1) ve saf su (H_2O :CuAc=1:2) ilavesi yapıldıktan sonra karışım 50°C ' de manyetik karıştırıcıda berrak bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. CuAc çözeltisinin oluşturulması.

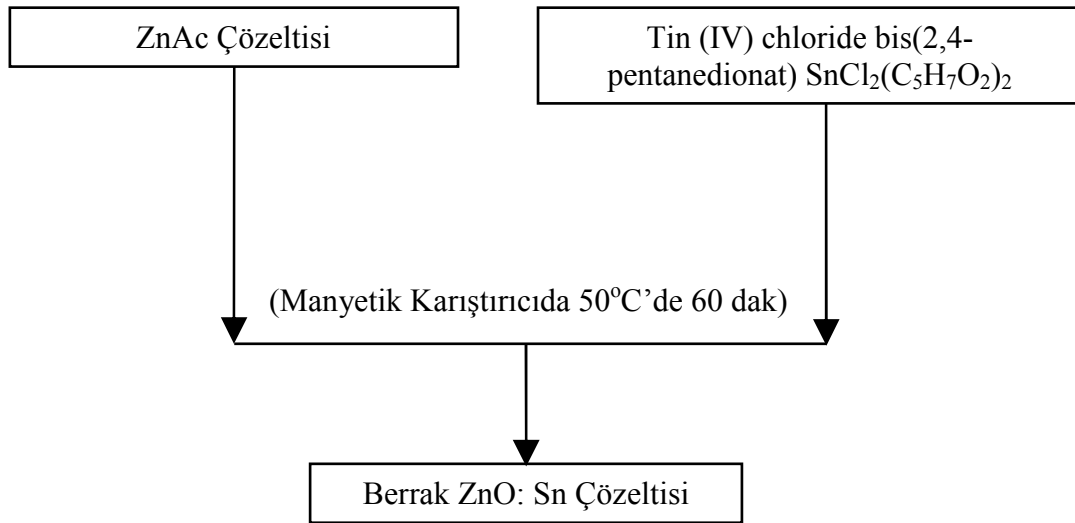
Bakır asetat çözeltisinden %0,4, % 1 oranlarında olmak üzere ZnAc çözeltilisine ayrı ayrı katkı yapılarak karıştırıcıda karıştırılmış ve homojen çözeltiler elde edilmiştir.



Şekil 5. 4 ZnO: Cu çözeltisinin hazırlanması.

5.3.3 Kalay Katkılı Çözeltilerin Hazırlanması

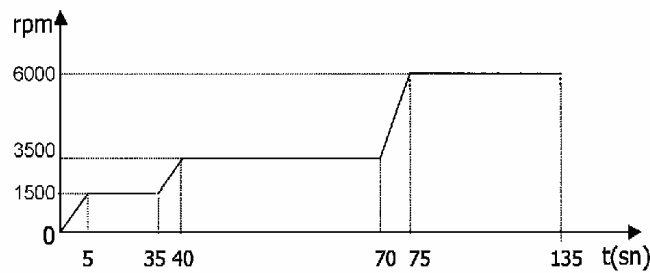
ZnAc çözeltisine bakır katılandırmak için ilk Sn kaynağı olarak Tin (IV) chloride bis(2,4-pentanedionat) $[\text{SnCl}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ kullanılır. ZnAc çözeltisi içerisine konsantrasyonuna bağlı olarak %1 oranında Sn ilavesi hassas terazide tartılarak eklenmiştir. Karışım manyetik karıştırıcıda 50°C ' de bir saat karıştırılmış, berrak çözelti elde edilmiştir(Şekil 5.5).



Şekil 5.5. ZnO: Sn çözeltisinin hazırlanması

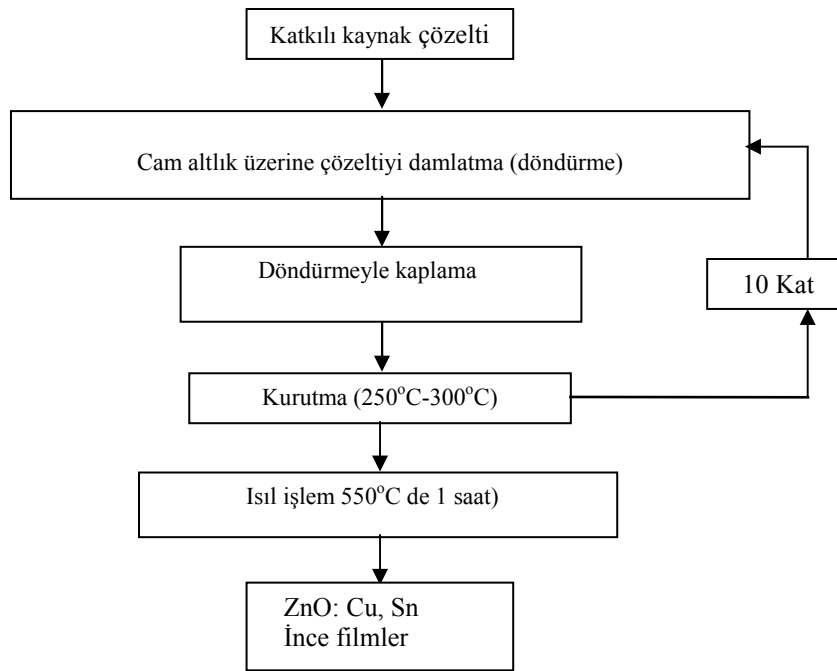
5.3.4 İnce Filmlerin Kaplanması

Hazırlanan çözeltiler filtreden süzülerek ($<2.5\mu\text{m}$) kaplamaya hazır hale getirilmiştir. İnce film üretiminde döndürmeli kaplama (spin coater) cihazı kullanılmıştır. Döndürmeli kaplama sırasındaki döndürme hızları ve sürelerine ait gösterim Şekil 5.6 'da verilmiştir. Burada jelleşme ve buharlaşma sonucu çözeltinin artan viskozitesine paralel olarak döndürme hızı dolayısıyla yayılma eğilimi arttırılan bir program seçilmiştir.



Şekil 5.6. Döndürerek kaplama hız-zaman göstergesi

Her bir kaplamadan sonra filmler ısıtıcıda 5 dakika kurutulmuştur (250 °C - 300°C). Kurutulma sırasında 2-propanol ve suyun tamamen buharlaşması sağlanmıştır. Kurutulma sırasında 2-propanol ve suyun tamamen buharlaşması sağlanmıştır. ZnAc' ın bozunma sıcaklığının 240°C olması sebebiyle organik maddelerin bir kısmı uzaklaştırılarak ilk ZnO oluşumunun sağlanmıştır. Bu şekilde ince filmlerin 10 kat kaplamaları yapıldıktan sonra 550 °C' de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur.



Şekil 5.7. İnce film kaplama akış şeması

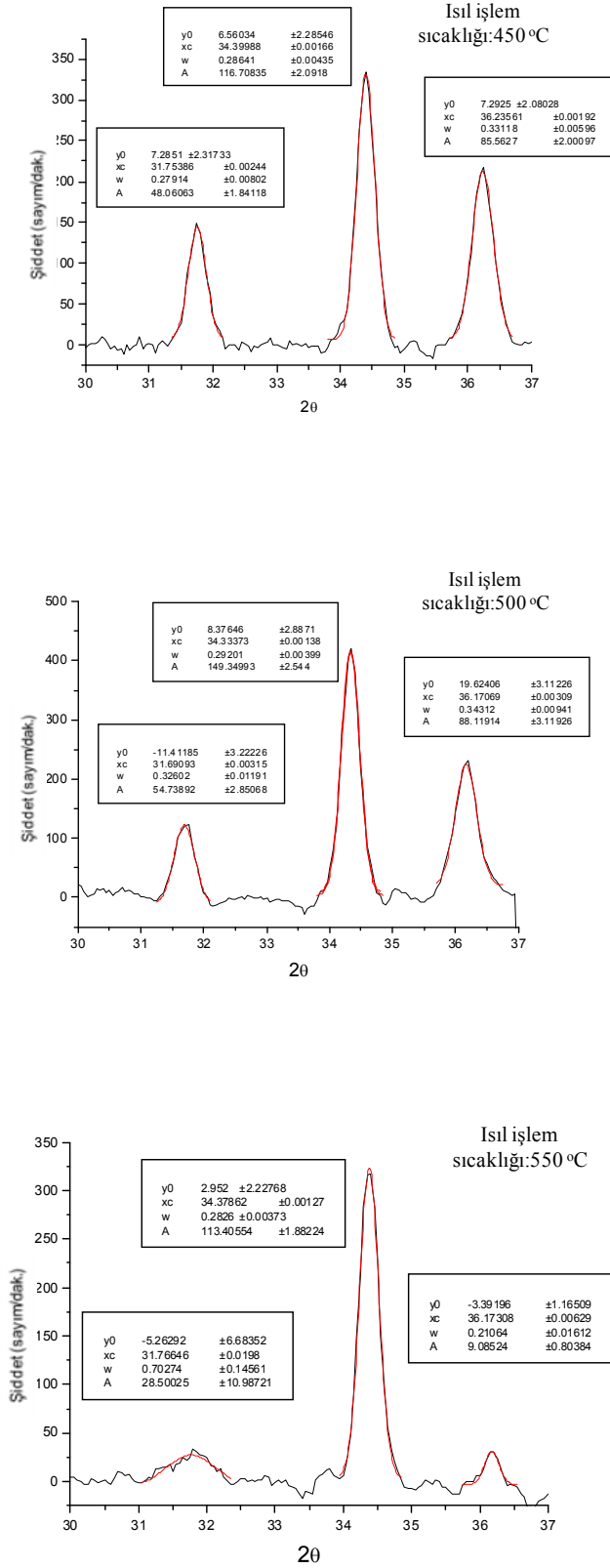
6.DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Sonuçları

Bütün numuneler çoklu kristal yapıda olup yalnızca ZnO' e ait Zincite (JCPDS 36-1451) yapısında kristalleşme görülmüştür (Tablo 6.1). Katkılandırılmış örneklerde, ZnO dışında başka bir kristal faz olmamasının sebebi katkı atomlarının yapıya girmiş olmasından kaynaklanabileceği gibi XRD nin çözünürlüğünün yeterli olmamasından da kaynaklanabilir.

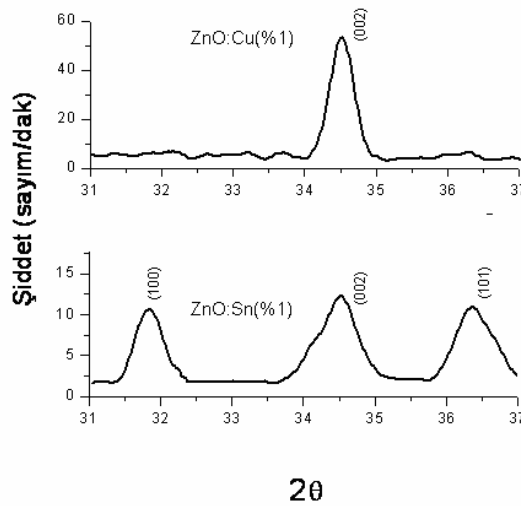
Düzlemler arası Mesafe (d)	Şiddet	2θ	Düzlemler
2,8143	57	31,768	100
2,6033	44	34,420	002
2,4759	100	36,251	101
1,9111	23	47,536	102
1,6247	32	56,599	110
1,4771	29	62,860	103
1,4072	4	66,375	200
1,3782	23	67,958	112
1,3583	11	69,095	201
1,3017	2	72,557	004
1,2380	4	76,949	202
1,1816	1	81,364	104
1,0931	7	89,600	203
1,0638	3	92,776	210
1,0423	6	95,296	211

Tablo 6.1. Zincite yapısına sahip toz ZnO' in (JCPDS 36-1451) kırınım piki verdiği düzlemler ve şiddetleri



Şekil 6.1. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış %0,4 Cu katkıli ZnO ince filmlerin XRD sonuçları.

Şekil 6.1’de 10 kat kaplama yapılan, 450–550°C de 1 saat ısıtım uygulanan % 0,4 Cu katkıli ZnO ince filmlerin x-ışınları difraksiyonları görülmektedir. Bütün filmlerde (100), (002), ve (101) düzlemlerine ait kırınım pikleri elde edilmiştir. (002) düzlemlerinden elde edilen kırınım piklerinde diğer piklere göreceli olarak bir yükselme olduğu gözlenmiştir. Bu göreceli yükselme, filmlerde (002) yönünde (bazı kaynaklarda c-ekseni olarak adlandırılır) tane yönlenmesi olduğunu göstermektedir. Yönlenmenin 450–550°C ısıtım sıcaklığı ile birlikte yükseldiği, (100) ve (101) piklerinin giderek azaldığı gözlenmiştir. Buna göre en yüksek tane yönlenmesi 550°C de olmaktadır.



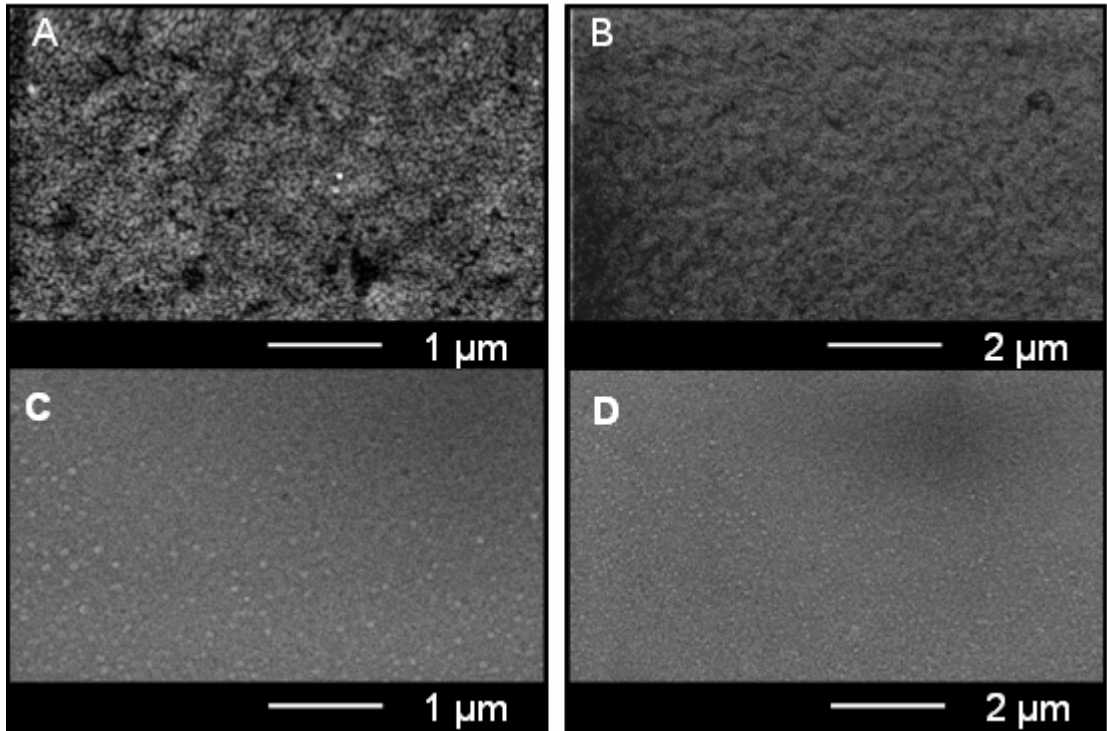
Şekil 6.2. %1 Cu ve %1 Sn katkıli ZnO ince filmlerin XRD sonuçları.

Şekil 6.2 de 10 kat kaplama yapılan, 550°C de 1 saat ısıtım uygulanan %1 Cu ve %1 Sn katkıli ZnO ince filmlerin x-ışınları difraksiyonları görülmektedir. Tablo 6.1’ deki JCPDS 36–1451 verileriyle karşılaştırıldığında özellikle ZnO:Cu numunesinde, (002) yönünde tane yönlenmesi şiddetli görülmüştür. ZnO:Sn numunesinde ise (100), (002), ve (101) düzlemlerine ait kırınım pikleri elde edilmiştir. (002) düzlemlerinden elde edilen kırınım pikinde diğer piklere göreceli olarak bir az da olsa şiddetlilik görülmüştür. Buna rağmen, sol-jel yöntemiyle ZnO’ e Sn katkısının yönlenmeye olumsuz etkidiğini söylenebilir.

6.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Katkılı filmler taramalı elektron mikroskobu altında tane yapısının gözlenmesi amacıyla yüksek büyütmelerde, filmin genel morfolojisini gözlemek için de düşük büyütmelerde incelenmiştir.

Farklı elementlerle katkılandırılmış filmler taramalı elektron mikroskobu altında incelendiğinde filmlerdeki tane boyutunun 50 nm' nin altında olduğu gözlenmiştir. İnce filmler hazırlanırken ısıl işlem sıcaklığı 550°C olarak belirlenmiştir. Cu katkılı ince filmlerde daha belirgin olmak üzere, filmlerde nano boyutta porların birleşmesi ile çatlaklar oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 6.3).



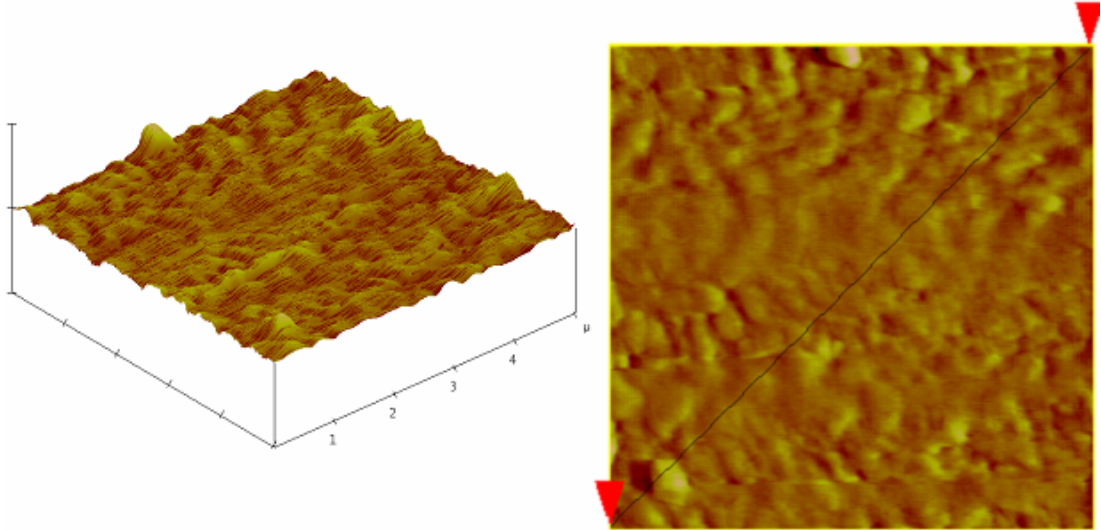
Şekil 6.3. A) ZnO:Cu (%1) filminin yüksek ve B) düşük büyütmedeki SEM mikrografı.C) ZnO:Sn (%1) filminin yüksek ve D) düşük büyütmedeki SEM mikrografı.

6.3. AFM Sonuçları

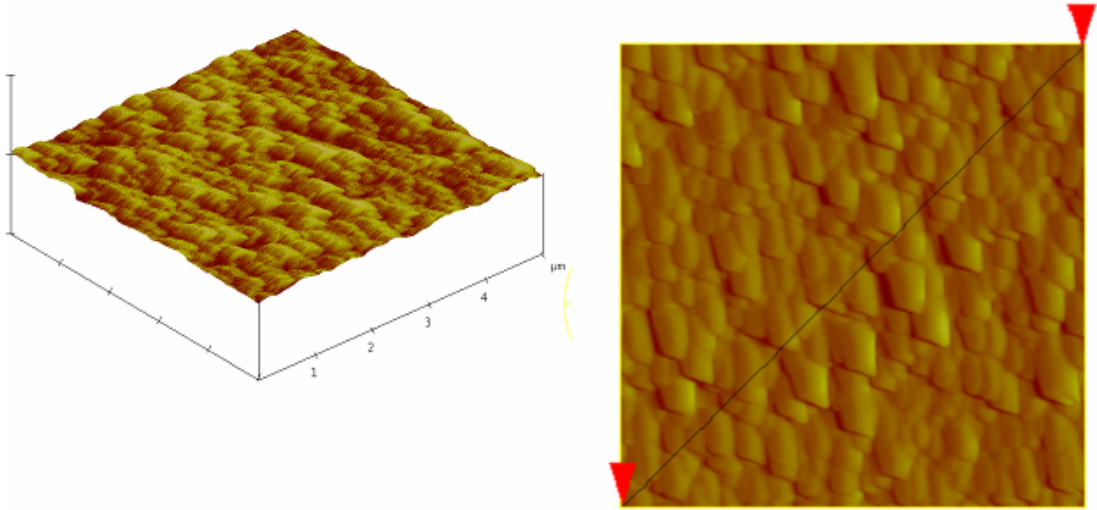
AFM mikrografları (şekil 6.7,6.8) ve bunlardan elde edilen yüzey pürüzlülüğü değerleri karşılaştırıldığında katkılandırmanın genel olarak yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı gözlenmiştir (Tablo 6.2). Katkısız ZnO filmin yüzey pürüzlülük (RMS) değeri 0,23 nm iken bu değer ZnO:Cu filminde 0,45 nm olarak ölçülmüştür. ZnO:Sn filminde de yüzey pürüzlülük değeri katkısız filme göre çok daha yüksektir (0,82 nm). AFM mikrograflarından, yüzey pürüzlülüğünün azalmasıyla, iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, pürüzlülüğün azalmasıyla, yüzeydeki porozitenin azalması olarak düşünülebilir.

Katkı Tipi	Yüzey Pürüzlülüğü RMS (nm)
Katkısız	0,23
Cu	0,45
Sn	0,82

Tablo 6.2. AFM ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü değerleri.



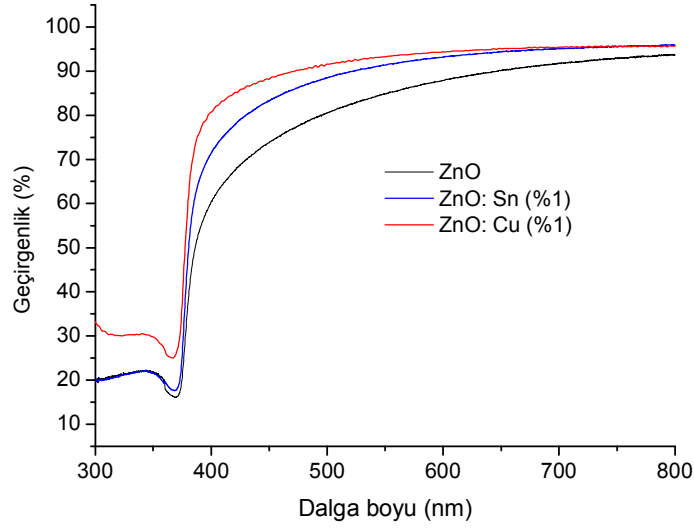
Şekil 6.4. %1 Cu katkılı ZnO ince filmlerinin AFM mikrografları ve yüzey verileri



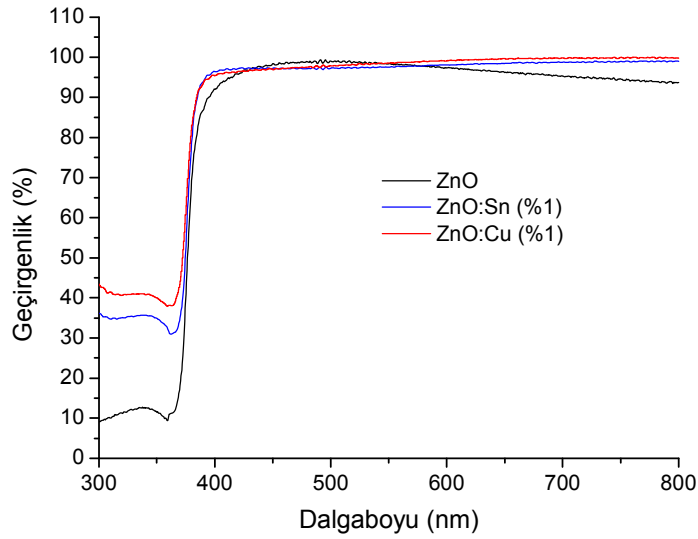
Şekil 6.5. %1 Sn katkılı ZnO ince filmlerinin AFM mikrografları ve yüzey verileri

6.4. Optik Ölçüm Sonuçları

Optik özellikler morötesi-görünür bölge ($3000-8000\text{\AA}$) taramalı fotospektrometre (Shimadzu UV-2001 PC) kullanılarak incelenmiştir. Sol-jel yöntemi ile cam altlıkla yapılmış katkısız ve katkılı ZnO filmlerin, UV ve görünür bölgedeki optik geçirgenliğini incelediğimizde bütün filmlerde UV bölgede düşük, görünür bölgede yüksek geçirgenliklerin elde edildiği görülmüştür (Şekil 6.6–6.7). UV bölgedeki düşük geçirgenlik, bu bölgedeki elektromanyetik dalgaların enerjisinin bant aralığından yüksek olması nedeniyle değerlik-iletkenlik bantları arasındaki elektron transferi sebebiyle dalgaların enerjisinin soğurulmasıyla meydana gelmiştir. Soğurulma sınırı (absorption edge) bütün filmlerde 400 nm 'nin hemen altındadır. Tanelerden dolayı olan ışık saçılması ve buna bağlı olan soğurulma, filmlerde tane boyutunun $30-80\text{ nm}$ arasında olması ve bu değer görünür ışığın dalga boyunun çok altında olması sebebiyle bu bölgede minimum düzeyde kalmıştır. Filmlerde çatlak ve porlardan dolayı olan saçılma da aynı sebepten dolayı minimum düzeyde kalmıştır. Geçirgenlik filmlerin yoğunluğundan önemli derecede etkilenmemiştir. Görünen bölgede optik geçirgenliğin ısı işlem sıcaklığından az da olsa etkilendiği görülmüştür. Görünür bölgede bütün filmler çok yüksek geçirgenlik göstermiştir. Grafiklerdeki görünür bölgedeki dalgalanmanın nedeni, UV spektrofotometre'nin ışığının ince film içinde yansımalarından kaynaklanmıştır.



Şekil 6.6. Isıl işlem uygulanmayan katkısız ve katkılı ZnO örneklerin geçirgenlik-dalga boyu grafiği.



Şekil 6.7. 550°C de ısıl işlem uygulanan katkısız ve katkılı ZnO örneklerin geçirgenlik-dalga boyu grafiği.

Filmlerin dalga boyu ve optik geçirgenliği mikro yapıyla ilişkilendirilmiştir. Filmlerin soğurma katsayısı hesaplanarak ve değerlik ve iletim bandı arasındaki geçişlerin direk olduğu dikkate alınarak (ZnO' in direk bant aralığı olduğu

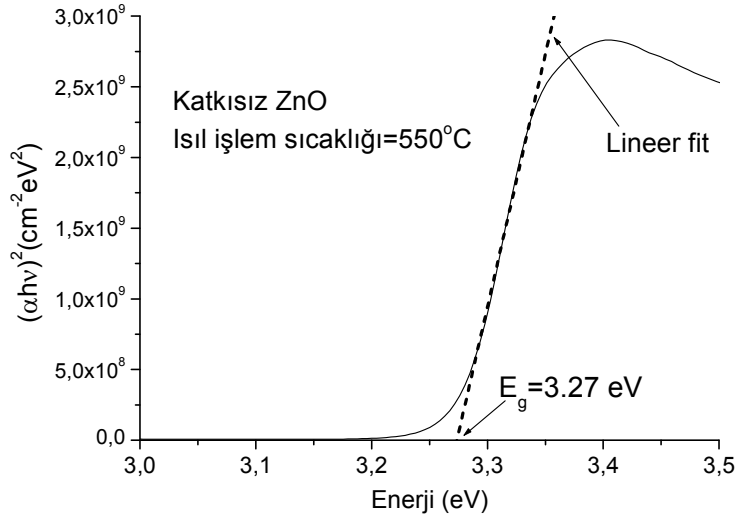
bilinmektedir) optik bant aralığı hesapları aşağıdaki formüle dayanarak hesaplanmıştır.

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{n/2} \quad (6.1)$$

hv ,foton enerjisi, A sabit ve $n=1$ (direk geçişler için)'dir.

Hesaplamalar, Eşitlik 6.1'e dayanarak, $(\alpha hv)^2-hv$ grafiğinin lineer olan bölgesinin hv (enerji) eksenini kestiği noktanın, E_g değerini verdiği göz önünde bulundurulur yapılmıştır.

Eşitlik 6.1 kullanılarak hesaplanan optik bant aralıkları her bir örnek için karşılaştırıldığında bütün optik bant aralıklarının birbirine çok yakın olduğu ve 3,18-3,23 eV arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 6.3). Şekil 6.8 'de bir örnek için çizilen grafik ve hesaplama gösterilmiştir. Bu değerler literatürdeki katkısız ZnO filmlerin bant aralığına çok yakındır. Oda sıcaklığındaki tek kristal ZnO' in bant aralığı 3,2 eV' dur.



Şekil 6. 8. Enerji bant aralığının bulunmasına tipik örnek

İnce film özelliği	Band aralığı
ZnO ısıı işlemsiz	3.21 eV
ZnO 550 ısıı işlem	3.20 eV
ZnO:Cu (%1) ısıı işlemsiz	3.19 eV
ZnO:Cu (%1) 550 ısıı işlem	3.18 eV
ZnO:Sn (%1) ısıı işlemsiz	3.22 eV
ZnO:Sn (%1) 550 ısıı işlem	3.23 eV

Tablo 6. 3. Cam altlıklar üzerine kaplanan katkılı ve katkısız ince filmlerin enerji bant boşluk değeri.

7. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada ince film oluşturmak ilk olarak sol-jel yöntemi kullanılarak; düşük Cu (%0,4) katkılı ZnO ince filmler hazırlanmıştır. Filmler 450°C, 500°C ve 550°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım işlemi uygulandıktan sonra, x-ray analizleri incelenmiştir. Filmlerde (002) tane yönelmesi görülmüş ve (002) düzlemine ait pikin ısıtım işlemi sıcaklığı ile arttığı gözlemlenmiştir. Böylece ZnO filmlerin kristalleşmesi sırasında c ekseninde yönlendirme yapmak için en uygun sıcaklığın 550°C olduğu tespit edilmiştir.

İkinci olarak; sol-jel yöntemiyle %1 Cu ve Sn katkılı ZnO filmler hazırlanmış XRD, SEM, AFM, UV analizleri yapılmıştır. Katkılandırılmış filmlerde, ZnO dışında başka bir kristal faz görülmemiştir. Bütün filmlerde (002) düzlemlerinden elde edilen kırınım piklerinde diğer piklere göreceli olarak bir yükselme olduğu gözlemlenmiştir. Tane yönelmesinin en fazla katkısız ve Cu katkılı ZnO ince film örneklerinde olduğu tespit edilmiştir.

Farklı elementlerle katkılandırılmış filmler, SEM altında incelendiğinde tane boyutunun 50 nm' nin altında olduğu, filmlerin yüzeyindeki porların ve tane sınırlarının oldukça belirgin olduğu görülmektedir. Cu katkılı ince filmlerde daha belirgin olmak üzere, filmlerde nano boyutta porların birleşmesi ile çatlaklar oluştuğu gözlemlenmiştir.

AFM mikrografları incelendiğinde katkılandırmanın ve ısıtım işleminin genel olarak yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı gözlemlenmiştir. Isıtım işlemi sonrası pürüzlülük artışı en fazla ZnO:Cu (%1) ince filmde olmuştur. Buna göre artışın, c yönündeki kristalleşmeden kaynaklandığı düşünülebilir. SEM mikrograflarıyla karşılaştırıldığında, yüzey pürüzlülüğündeki bu değişimlerin tane boyutundaki artıştan meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Katkısız ve katkılı ZnO filmlerin, UV ve görünür bölgedeki optik geçirgenliğini incelediğimizde bütün filmlerde UV bölgede düşük, görünür bölgede yüksek geçirgenliklerin elde edildiği görülmüştür. Geçirgenlik filmlerin yoğunluğundan önemli derecede etkilenmemiştir. Görünen bölgede optik geçirgenliğin ısı işlem sıcaklığından az da olsa etkilendiği görülmüştür. Görünür bölgede bütün filmler çok yüksek geçirgenlik göstermiştir. Filmlerde soğurulma tane boyutundan dolayı minimum düzeyde kalmıştır.

Optik bant aralığı katkısız ZnO filmler için literatüre uygun bulunmuş, katkılı filmlerde buna çok yakın değerler bulunmuştur(3,18–3,23 eV).

KAYNAKLAR

Aksoy, S. ve Çağlar, Y. (2006), “Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen Katkısız ve Sn Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Güneş Pili Karakteristiklerini Etkileyen Faktörler,” I. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, Kılıçkaya, M., S., Köse, S., Atay, F., Bilgin, V., Akyüz, I., Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü.

AKSOY, S. “Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 2006.

Aslan, M.H., Oral, A.Y., Menşur, E., Gül, A. , Başaran, E. “Preparation of c-axis-Oriented Zinc-Oxide Thin Films and the Study of Their Microstructure and Optical Properties” Solar Energy Materials and Solar Cells, 82, 2004, s. 543-552.

Bahşi, Z.B. “Sol-Jel Tekniği İle Hazırlanan Katkılı ZnO İnce Filmlerin Mikroyapısal Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gyte, Gebze.

Bandyopadhyay, S., Paul, G.K., Roy, R. ,Sen, S.K., Sen, S. “Study of structural and electrical properties of grain-boundary modified ZnO films prepared by sol-gel technique”, Materials Chemistry and Physics 74 (2002) 83–91.

Berger, L.I. , “Semiconductor Materials” 1997 s.183.

Brinker, C.J., Scherer, W.G “Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing”, 1990.

Fox, M. (2001), “Optical Properties of Solids”, Oxford University.

Evcin, A. “Sol-jel sunumları”, www.kimmuh.com/evcin, (Çevrimiçi:25.05.2009)

Hasançebi, Ö., “Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniv., 2006.

Ilıcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M. “CdZnS ve ZnO Yarıiletken Filmlerinin Yasak Enerji Aralıkları”, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 9.Cilt, 1.Sayı 2005.

Klein, L. C. (1988), “Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, And Specialty Shapes”, Center for Ceramics Research College of Engineering Rutgers-The State University of New Jersey.

Kim, Y., Tai, W., Shu, S. “Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process”, Thin Solid Films 491 (2005) 153 – 160.

Kittel, C. (1996), Katılmal Fiziğine Giriş, (Çev. B. KARAOĞLU).

McKelvey, J.P. (1966), Solid State and Semiconductor Physics, Harper ve Row Pres., New York.

Murali, K.R. “Properties of sol-gel dip-coated zinc oxide thin films” Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 2293–2296.

Özgöçmen, A. “Güneş Pilleri Kullanılarak Elektrik Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniv., Ankara, 2007.

Pankove, J.I. (1971), Optical Processes in Semiconductors, Princeton Press., New Jersey.

Schroder, D. K., Semiconductor Material And Device Characterization, Arizona State University Tempe, AZ.

Smith, D.L. “ Thin-Film Deposition Principles and Practice “ 1995,s.1-8.

Şener, D. “Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Metal Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi”,Yüksek Lisans Tezi,Ankara Üniv.,2006.

Şişman, İ. “CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal olarak Au(111) elektrodu üzerinde büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS spektroskopisi ile karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Atatürk Üniv. , Erzurum,2006.

Turton, R. (2005), Katıların Fiziği, (Çev.Prof. Dr. Yahya Kemal YOĞURTÇU), Aktif Yayınevi.

Tüzemen, S. , Gür E. (2007), “Principal issues in producın new ultraviolet light emitters based on transparent semiconductor zinc oxide”, Optical Materials 30 (2007) 292–310.

Vaezi, M.R. , Sadrnezhaad, S.K. “Improving the electrical conductance of chemically deposited zinc oxide thin films by Sn dopant”, Materials Science and Engineering B 141 (2007) 23–27.

Yamazoe, N., (2005), “Toward innovations of gas sensor technology”, Sensors and Actuators B: Chemical, 108, 2-14.

Yüksel, B. , Özkan, T.O., “Molce % 0.5 Ve % 2 B₂O₃ KATKISININ ZnO’ın Elektriksel Özelliklerine VE Mikroyapısına Etkisi”, İstanbul Üniversitesi, Metalurji ve Malz. Müh. Böl., İstanbul.

<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm> (Çevrimiçi:12.04.2009)

www.webelements.com/.../zinc/zinc_oxide.html (Çevrimiçi:19.03.2009)

<http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm> (Çevrimiçi:02.11.2008)

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Antalya'da doğdu. Lise öğrenimini Antalya'da tamamlayarak, 2000 yılında Atatürk Üniversitesi Fizik bölümüne kaydoldu. 2005 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Evli ve Ayşe isminde bir kız çocuğu sahibi.