

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Kamuran KARA

**PFCVAD SİSTEMİ İLE ÜRETİLEN n VE p TİPİ ZnO İNCE FİMLERİN
FOTOİLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2013

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PFCVAD SİSTEMİ İLE ÜRETİLEN n VE p TİPİ ZnO İNCE FİLMLEİN
FOTOİLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

Kamuran KARA

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez xx/05/2013 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Öçoekluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Ramazan ESEN
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Hamide KAVAK
ÜYE

.....
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
ÜYE

.....
Doç. Dr. Ebru ŞENADIM TÜZEMEN
ÜYE

.....
Yrd. Doç. Dr. Şadi YILMAZ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

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

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2012D3**

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

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**PFCVAD SİSTEMİ İLE ÜRETİLEN n VE p TİPİ ZnO İNCE FİLMLERİN
FOTOİLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

Kamuran KARA

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

Danışman :Prof. Dr. Ramazan ESEN
Yıl: 2013, Sayfa: 131
Jüri :Prof. Dr. Ramazan ESEN
:Prof. Dr. Hamide KAVAK
:Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
:Doç. Dr. Ebru ŞENADIM TÜZEMEN
:Yrd. Doç. Dr. Şadi YILMAZ

Bu çalışmada, n ve p tipi ZnO ince filmler, Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama (PFCVAD) yöntemi ile cam alt tabanlar üzerine oda sıcaklığında elde edilmiştir. Azot Katkılı ve katkısız ZnO (N:ZnO ve ZnO) ince filmler üç seri film şeklinde elde edilmiştir. Birinci seride ısısal oksidasyon ile n ve p tipi ZnO ince filmler elde edilip karakterizasyonu yapılırken ikinci ve üçüncü seri ince filmler daha yüksek oksijen ve azot gaz akış oranlarında üretilerek karakterizasyonu üzerinde durulmuştur. Elde edilen yarıiletken ince filmlerin optiksel, yapısal, elektriksel, ve fotoiletkenlik özellikleri belirlenmiş ve tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: PFCVAD, ZnO, N:ZnO

ABSTRACT

PhD THESIS

<p>COMPARISON OF THE PHOTOCONDUCTIVITY PROPERTIES OF THE n and p TYPE ZnO THIN FILMS WHICH ARE GROWN BY PFVAD SYSTEM</p>

Kamuran KARA

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

Supervisor : Prof. Dr. Ramazan ESEN

Year: 2013, Pages: 131

Jury : Prof. Dr. Ramazan ESEN

: Prof. Dr. Hamide KAVAK

: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

: Asst. Prof. Dr. Ebru ŞENADIM TÜZEMEN

: Asst. Prof. Dr. Şadi YILMAZ

In this study, n and p type ZnO thin films were deposited at room temperature on glass substrates by Pulsed Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition (PFCVAD) system. There are three part of semiconductor thin films in this study. In first part, n and p type thin films were prepared with thermal oxidation method and second and third part of these thin film' s pressure is higher than first part of thin films. Finally, optical, structural, electrical and photoconductivity properties of these thin films were determined and discussed.

Keywords: PFCVAD, ZnO, N:ZnO

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen ve bana daima yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ramazan ESEN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Doktora Tez İzleme Komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Hamide KAVAK ve Bilgehan GÜZEL' e yönlendirici ve olumlu katkılarından dolayı teşekkür ederim.

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

Tezim süresince desteklerini esirgemeyen, Plazma Destekli Üretim Laboratuvarındaki grup arkadaşlarım Dr. Necdet Hakan ERDOĞAN, Havva ÖZDAMAR, Deniz Kadir TAKCI, Mehmet ESEN ve tüm grup arkadaşlarıma, bununla birlikte Münih teknik üniversitesindeki E-20 projesinde çalışan tüm grup arkadaşlarım ve Prof. Dr. Johannes BARTH' a teşekkür ederim.

Manevi desteğini esirgemeyen ve her zaman manevi olarak kendimi yanında hissettiğim Sayın Hocam Uzman Güzide ÜNLÜ' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Anlayışı ve özverilerinden dolayı sevgili annem Atike KARA' ya, sevgili kardeşlerime Emine YILDIZ, Mehmet KARA ve Ahmet KARA' ya teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili arkadaşım Sayın Ahmet AKGÖZ' e manevi desteğinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGE DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİL DİZİN.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIV
1.GİRİŞ.....	1
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
3.MATERYAL ve METOD.....	11
3.1. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi.....	11
3.1.1. ZnO İnce Film Üretiminde Kullanılan PFCVAD Sistemini Oluşturan Temel Elemanlar.....	12
3.1.1.1. Reaksiyon Odacığı.....	13
3.1.1.2. Turbomoleküler Pompa Sistemi.....	14
3.1.1.3. Atmalı Plazma Ark Kaynağı.....	15
3.1.1.4. Gaz Akış-Basınç Kontrol Sistemi.....	16
3.1.1.5. Oksijen Tüpü ve Azot Kaynağı.....	16
3.1.1.6. Katot ve Alt Tabaka.....	17
3.1.2. ZnO İnce Filmin Üretilmesi.....	17
3.2. İnce film Karakterizasyonu için Ölçüm Sistemleri.....	18
3.2.1. ZnO' nun Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi.....	18
3.2.1.1. XRD Analizi.....	18
3.2.1.2. XPS Ölçümleri.....	19
3.2.2. ZnO' nun Yüzey Yapısının Görüntülenmesi.....	21
3.2.2.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	21
3.2.3. ZnO' nun Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	25
3.2.3.1. Hall Etkisi Ölçüm Cihazı.....	25
3.2.4. ZnO' nun Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	25

3.3. ZnO İnce Filmlerinin Karakterizasyonu için Yapılan Hesaplamalar.....	25
3.4. ZnO' nun Fotoiletkenlik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	35
3.4.1. Yarıiletkenlerde Elektron-Deşik Rekombinasyonu ve Fotoiletkenlik..	37
3.4.1.1. Direk Olmayan Rekombinasyon Kinetikleri.....	37
3.4.1.2. Direk Rekombinasyon Kinetikleri.....	38
3.4.1.2.(1). Düşük Seviyeli Enjeksiyon ($n_{po} \ll \Delta n_p \ll p_{po}$).....	39
3.4.1.2.(2). Yüksek Seviyeli Enjeksiyon ($\Delta n_p \gg p_{po}$).....	40
3.4.2. Fotoiletkenliğin Elemanları.....	40
3.4.2.1. Düzgün Hacim Soğurması İçin Yarıiletken Eşitlikler.....	41
3.4.2.2. Basamak Şeklinde Aydınlatma ve Geçiş Fotoakımı.....	45
3.4.3. Yarıiletkenlerde Eşit ve Eşit olmayan Elektron ve Deşik Ömürleri.....	47
3.5. Yüzey Rekombinasyonları.....	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	53
4.1. Isısal Oksidasyon ile Elde Edilen n ve p Tipi ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonları.....	54
4.1.1. Optiksel Özellikler.....	55
4.1.2. Yapısal Özellikler.....	60
4.1.2.1. XRD Sonuçları.....	60
4.1.2.2. XPS Sonuçları.....	64
4.1.3. Fotoiletkenlik Sonuçları.....	80
4.2. Farklı Üretim Parametrelerinde Elde Edilen n tipi ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonları.....	89
4.2.1. Optiksel Özellikler.....	90
4.2.2. Yapısal Özellikler.....	93
4.2.3. Yüzey Görüntüleri.....	97
4.2.4. Elektriksel Özellikleri.....	100
4.2.5. Fotoiletkenlik Özellikleri.....	102
4.3. Farklı Üretim Parametrelerinde Elde Edilen p tipi ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonları.....	104
4.3.1. Optiksel Özellikler.....	105
4.3.2. Yapısal Özellikler.....	107

4.3.3. Elektriksel Özellikleri.....	110
4.3.4. Yüzey Görüntüleri.....	114
4.3.5. Fotoiletkenlik Özellikleri.....	116
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	121
KAYNAKLAR.....	125
ÖZGEÇMİŞ.....	131

ÇİZELGELER DİZİNİ**SAYFA**

Çizelge 4.1	Isısal oksidasyon ile elde edilen n ve p tipi ZnO ince filmlerin üretim parametreleri.....	54
Çizelge 4.2	Isısal oksidasyon ile elde edilen n tipi ZnO ince filmlerin XRD analizleri.....	63
Çizelge 4.3	Isısal oksidasyon ile elde edilen p tipi ZnO ince filmlerin XRD analizleri.....	64
Çizelge 4.4	X-ışın uydu piklerinin pozisyonları ve görelî yükseklikleri (Riviere ve ark, 2009).....	75
Çizelge 4.5	NO2, NO6 ve NO9 isimli ince filmlerin Zn 2p ve O 1s bölgelerindeki piklerin eğri altında kalan alanları ve O/Zn atomik oranları.....	76
Çizelge 4.6	NO2, NO6 ve NO9 isimli ince filmlerin Zn 2p ve O 1s bölgelerindeki pik pozisyonları ve FWHM değerleri.....	76
Çizelge 4.7	NO18 ve NO20 isimli ince filmlerin Zn 2p ve O 1s bölgelerindeki piklerin eğri altında kalan alanları ve O/Zn atomik oranları.....	79
Çizelge 4.8	NO18 ve NO20 isimli ince filmlerin Zn 2p ve O 1s bölgelerindeki pik pozisyonları ve FWHM değerleri.....	79
Çizelge 4.9	Artış süresi içerisindeki NO69 ve NO70 isimli ince filmlerin taşıyıcı ömürlerinin hesaplanması.....	86
Çizelge 4.10	Artış süresi içerisindeki NO80, NO81 ve NO83 isimli ince filmlerin taşıyıcı ömürlerinin hesaplanması.....	86
Çizelge 4.11	Azalış süresi içerisindeki NO69-83 isimli ince filmlerin taşıyıcı ömürlerinin hesaplanması.....	86
Çizelge 4.12	Isısal oksidasyon ile üretilen n ve p tipi ZnO ince filmlerin Fotoiletkenlik parametrelerinin hesaplanması.....	87
Çizelge 4.13	4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen tavllanmış ve tavlınmamış n tipi katkılanmamış ZnO ince filmlerin X-Işın analiz sonuçları.....	95

Çizelge 4.14	4.3x10 ⁻² Torr basıncında üretilen tavllanmış ve tavlınmamış n tipi katkılanmamış ZnO ince filmlerin örgü parametreleri ve deformasyon hesabı sonuçları.....	96
Çizelge 4.15	Tavlınmamış ve tavlınmış katkısız n tipi ZnO ince filmlerin Hall Etkisi ölçüm sonuçları.....	101
Çizelge 4.16	Artış süresinde tavlınmamış ve tavlınmış n tipi ZnO ince filmlerin taşıyıcı ömürlerinin hesaplanması.....	103
Çizelge 4.17	Azalış süresinde tavlınmamış ve tavlınmış n tipi ZnO ince filmlerin taşıyıcı ömürlerinin hesaplanması.....	103
Çizelge 4.18	Tavlınmamış ve tavlınmış katkılanmamış n tipi ZnO ince filmlerin zamana bağlı foto iletkenlik hesaplamaları.....	103
Çizelge 4.19	Azot katkı oranının artışı ile XRD analizi.....	108
Çizelge 4.20	Azot katkı oranının artışı ile ince filmlerin örgü parametreleri.....	109
Çizelge 4.21	Azot katkı oranının artışı ile ince filmlerin Hall Etkisi Ölçümleri (Ağustos, 2012).....	112
Çizelge 4.22	p tipi ZnO ince filmlerin Hall Etkisi Ölçümleri (Kasım, 2012).....	113
Çizelge 4.23	Artış süresinde katkılanmış p tipi ZnO:N ince filmlerin taşıyıcı ömürlerinin hesaplanması.....	118
Çizelge 4.24	Azalış süresinde katkılanmış p tipi ZnO:N ince filmlerin taşıyıcı ömürlerinin hesaplanması.....	118
Çizelge 4.25	ZnO:N ince filmlerin zamana bağlı foto iletkenlik hesaplamaları...	118

ŞEKİLLER DİZİNİ**SAYFA**

Şekil 3.1	PFCVAD sisteminin şematik gösterimi.....	13
Şekil 3.2	Reaksiyon Odacığı.....	13
Şekil 3.3	Turbo Müküler Pompa Sistemi.....	14
Şekil 3.4	(a) Filtrenin kendisi, (b)Atmalı Plazma Ark Kaynağı, (c) Şematik gösterimi.....	15
Şekil 3.5	Gaz Akış-Basınç Kontrol Sistemi.....	16
Şekil 3.6	Film üretiminde kullanılan O ₂ tüpü ve Gaz Vanaları.....	16
Şekil 3.7	XRD (X Ray Diffraction, X ışınları Kırınımı) cihazı. (Kesik, 2011)...	19
Şekil 3.8	XPS ölçüm sistemi ve şematik gösterimi.....	20
Şekil 3.9	AFM (Atomik kuvvet mikroskop) sistemi ve denge çubuğunu şematik görünüşü (Şişman İ, 2006).....	22
Şekil 3.10	Uç-numune yüzeyi arasındaki van der Walls kuvvetinin mesafe ile değişimi (Oura ve ark.).....	23
Şekil 3.11	AFM cihazı (Kesik, 2011).....	24
Şekil 3.12	Zn ₃ N ₂ ' in kristal yapısı.....	26
Şekil 3.13	İnce bir tabakadaki soğurma (Meyer, 1972).....	29
Şekil 3.14	İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi. (Pankove, 1971).....	30
Şekil 3.15	Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi (Mott, 1979).....	33
Şekil 3.16	Silisyum materyalde orta seviyeye yakın bir yerde E _r enerji seviyesinde lokalize olmuş yeniden birleşim merkezi aracılığıyla rekombinasyon (Kasap, 2001).....	37
Şekil 3.17	GaAs de direk rekombinasyon. $k_{cb}=k_{vb}$ olduğundan momentum korunumu istenilen gibidir. (Kasap, 2001).....	38
Şekil 3.18	L uzunluğunda, W genişliğinde ve D derinliğinde kalın bir dilim halinde olan yarıiletkenin λ dalga boylu ışık ile aydınlatılması (Kasap, 2001).....	41
Şekil 3.19	Azınlık taşıyıcı konsantrasyonunun zamanla değişimi (Kasap, 2001). 46	

Şekil 3.20	Yarıiletkenlerde çeşitli enerji düzeylerinde durumların önemli işlevleri (Rose, 1978).....	48
Şekil 4.1	Tavlanmış NO ₂ , NO ₆ ve NO ₉ isimli ince filmlerin geçirgenliğin dalgaboyuna grafikleri.....	57
Şekil 4.2	Tavlanmış NO ₂ , NO ₆ ve NO ₉ isimli ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ -E grafikleri.....	57
Şekil 4.3	Sabit oksijen gaz akışı (4sccm) ve farklı tavlama sıcaklıklarında tavllanmış NO ₂ ve NO ₁₂ isimli ince filmlerin %T-dalgaboyu grafikleri.....	58
Şekil 4.4	Sabit oksijen gaz akışı (4sccm) ve farklı tavlama sıcaklıklarında tavllanmış NO ₂ ve NO ₁₂ isimli ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ -E grafikleri.....	58
Şekil 4.5	Sabit oksijen gaz akışı (4sccm) ve farklı tavlama sıcaklıklarında tavllanmış NO ₁₈ ve NO ₂₀ isimli ince filmlerin %T-dalgaboyu grafikleri.....	59
Şekil 4.6	Sabit oksijen gaz akışı (4sccm) ve farklı tavlama sıcaklıklarında tavllanmış NO ₁₈ ve NO ₂₀ isimli ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ -E grafikleri....	59
Şekil 4.7	NO ₂ , NO ₆ ve NO ₉ isimli ince filmlerin XRD desenleri.....	60
Şekil 4.8	NO ₂ ve NO ₁₂ isimli ince filmlerin XRD desenleri.....	61
Şekil 4.9	NO ₁₈ ve NO ₂₀ isimli ince filmlerin XRD desenleri.....	62
Şekil 4.10	NO ₂ isimli ince filmin söktürme genel spektum bölgesi.....	66
Şekil 4.11	NO ₂ isimli ince filmin söktürme öncesi Ag 3d bölgesi.....	66
Şekil 4.12	NO ₂ isimli ince filmin söktürme öncesi C 1s bölgesi.....	67
Şekil 4.13	NO ₂ isimli ince filmin söktürme öncesi N 1s bölgesi.....	67
Şekil 4.14	NO ₂ isimli ince filmin söktürme öncesi O 1s bölgesi.....	68
Şekil 4.15	NO ₂ isimli ince filmin söktürme öncesi Zn 2p bölgesi.....	68
Şekil 4.16	NO ₂ isimli ince filmin söktürme sonrası genel spektum bölgesi.....	69
Şekil 4.17	NO ₂ isimli ince filmin söktürme sonrası Ag 3d bölgesi.....	70
Şekil 4.18	NO ₂ isimli ince filmin söktürme sonrası C 1s bölgesi.....	70
Şekil 4.19	NO ₂ isimli ince filmin söktürme sonrası N 1s bölgesi.....	71
Şekil 4.20	NO ₂ isimli ince filmin söktürme sonrası O 1s bölgesi.....	71

Şekil 4.21	NO2 isimli ince filmin söktürme sonrası Zn 2p bölgesi.....	72
Şekil 4.22	NO6 isimli ince filmin söktürme sonrası O 1s bölgesi.....	73
Şekil 4.23	NO6 isimli ince filmin söktürme sonrası Zn 2p bölgesi.....	73
Şekil 4.24	NO9 isimli ince filmin söktürme sonrası O 1s bölgesi.....	74
Şekil 4.25	NO9 isimli ince filmin söktürme sonrası Zn 2p bölgesi.....	74
Şekil 4.26	Zamana bağlı Fotoiletkenlik ölçümünde kullanılan devre şeması.....	80
Şekil 4.27	n tipi ZnO ince filmlerin, zamana bağlı fotoiletkenlik grafikleri.....	82
Şekil 4.28	p tipi ZnO ince filmlerin zamana bağlı fotoiletkenlik grafikleri.....	82
Şekil 4.29	NO69 isimli ince film için artış zamanında, zamanın fonksiyonu olarak $\ln(I/I_0)$ grafiği.....	84
Şekil 4.30	NO69 isimli ince film için azalış zamanında, zamanın fonksiyonu olarak $\ln(I/I_0)$ grafiği.....	85
Şekil 4.31	Denge halinde ve aydınlatma durumunda ince filmlerin şematik bant modellemesi (Glosh ve ark. 2011).....	89
Şekil 4.32	4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen tavllanmış ve tavlانmamış n tipi katkılanmamış ZnO ince filmlerin dalga boyuna karşılık geçirgenlik grafikleri.....	90
Şekil 4.33	4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen tavllanmış ve tavlانmamış n tipi katkılanmamış ZnO ince filmlerin $(\alpha E)^2$ nin E ye karşı grafikleri.....	92
Şekil 4.34	4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen tavllanmış ve tavlانmamış n tipi katkılanmamış ZnO ince filmlerin XRD desenleri.....	94
Şekil 4.35	4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen tavllanmış ve tavlانmamış n tipi katkılanmamış ZnO ince filmlerin tanecik büyüklüklerinin tavlama sıcaklığına karşı grafiği.....	97
Şekil 4.36	Tavlانmamış ZnO ince filmin AFM görüntüsü.....	98
Şekil 4.37	200 °C' de tavlانanan n tipi ZnO ince filmin AFM görüntüsü.....	98
Şekil 4.38	400 °C' de tavlانanan n tipi ZnO ince filmin AFM görüntüsü.....	99
Şekil 4.39	600 °C' de tavlانanan n tipi ZnO ince filmin AFM görüntüsü.....	99
Şekil 4.40	Tavlانmamış ve tavlانmış n tipi ZnO ince filmlerin tavlama sıcaklığı ile yüzey pürüzlülük parametrelerinin değişimi.....	100

Şekil 4.41	200 °C'de tavlanan katkılanmamış n tipi ZnO ince filmin I-V grafiği..	101
Şekil 4.42	Tavlınmamış ve tavlınmış katkılanmamış n tipi ZnO ince filmlerin zamana bağlı fotoiletkenlik grafikleri.....	102
Şekil 4.43	4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen ZnO ve ZnO:N ince filmlerin geçirgenliğin dalga boyuna karşı grafikleri.....	105
Şekil 4.44	4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen ZnO ve ZnO:N ince filmlerin $(\alpha E)^2$ ' nin E' ye karşı grafikleri.....	106
Şekil 4.45	ZnO ve ZnO:N ince filmlerin XRD desenleri.....	108
Şekil 4.46	Katkı oranının tanecik büyüklüğüne karşı grafiği.....	110
Şekil 4.47	15.61 sccm gaz akış oranında depolanan ZnO:N ince filmin I-V grafiği.....	111
Şekil 4.48	Katkı oranının mobilite ve özdirence karşı grafikleri.....	113
Şekil 4.49	9.67 sccm azot gaz akış oranında üretilen ZnO:N ince filmin AFM görüntüsü.....	114
Şekil 4.50	12.27 sccm azot gaz akış oranında üretilen ZnO:N ince filmin AFM görüntüsü.....	115
Şekil 4.51	15.61 sccm azot gaz akış oranında üretilen ZnO:N ince filmin AFM görüntüsü.....	115
Şekil 4.52	ZnO:N ince filmlerin yüzey pürüzlülük parametrelerinin gaz akış oranına karşı değişimi.....	116
Şekil 4.53	ZnO:N ince filmlerin zamana bağlı fotoiletkenlik grafikleri.....	117

SİMGELER VE KISALTMALAR

PFCVAD	: Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama
ZnO	: Çinko Oksit
N:ZnO	: Azot Katkılı Çinko Oksit
Al:ZnO	: Alüminyum Katkılı Çinko Oksit
Ar	: Argon
XRD	: X-Işın Difraktometresi
FWHM	: Yarı Maksimumdaki Pik Genişliği
XPS	: X-Işın Fotoelektron Spektrometresi
AFM	: Atomic Kuvvet Mikroskopi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopi
STM	: Taramalı Tünelleme Mikroskopi
LED	: Işık Yayan Diyot
UV	: Mor Ötesi
RF	: Radyo Frekans
DC	: Doğru Akım
Ω	: Ohm
Å	: Angstrom
dk	: Dakika
s	: Saniye
°C	: Santigrat derece

1. GİRİŞ

Fotonlar Big Bang patlamasından bu yana çevremizde bulunmaktadır. Foton daima havada ışık hızında ilerleyen tanımıyla bilinir. Fotonların hareketini kontrol edebilen insanoğlunun bu kontrol konusunda milyonlarca hikâyesi olmuştur. Bu hikayelerden bazıları ise yangının kontrolü, lenslerin dizaynı, fotoğrafın icadı, ve lazerlerdir. Fotonikler, fotonların ve elektroniklerin nasıl etkileşeceğini yani elektrik akımının bir yarı iletken lazer diyot içerisinde nasıl davranacağını ve aynı şekilde bir güneş hücresinde fotonların nasıl bir elektrik akımı yaratacağını incelemişlerdir. Fotoniklerin uygulama alanı listesini vermek istersek çok uzun olacaktır. Son yıllarda yaşantımıza, fotoniklerin gelişimi ile girmiş birçok buluş vardır (Pearsall, 2003).

- Ekoloji için güneş pillerindeki kullanımı ve hava kalitesi veya kirliliğinin kontrolü,
- Görüntüleme Camcorder (kamera+recorder) uydudan alınan hava resimleri, dijital kameralar, gece görüşü vb.
- Bilgi göstergelerinde, bilgisayar terminalleri, trafik sinyalleri vb.
- Bilgi depolamada, CD-ROM, DVD vb.
- Biyomedikalde örneğin foto dinamik kemo terapide
- Lazerler foto detektörler ve bunun gibi birçok uygulama alanı ile hayatımızda yerini almaktadır.

Bu çalışmanın fotonikteki yeri, kullandığımız geçirgen, iletken, ucuz, toksik olmayan, katkılı ve katkısız olarak yani hem p tipi hem de n tipi bir malzeme olarak depolanabilen ZnO yarı iletken ince filmlerin, foto detektör, gaz sensörleri, güneş pili ve düz gösterge panelleri için kullanılabilmesidir.

Değişik alanlarda uygulama potansiyeline sahip ZnO, geniş bant aralıklı bir materyaldir. ZnO, UV ışık yayan ve lazer diyotlar için de iyi bir adaydır. Bu çalışmada kendi laboratuvarımızda ürettiğimiz ZnO yarı iletken ince filmlerin foto detektör yapımına uygun bir malzeme olup olmadığı konusu üzerinde durulacaktır.

Ayrıca ZnO ucuz, toksik olmayan bir malzeme olmasının yanında, elektro-optik aygıtlar için istenen birçok özelliği (yüksek eksiton bağlanma enerjisi, yüksek iyoniklik, yüksek yasak enerji aralığı gibi) birlikte bulundurmasıyla ZnO yarıiletken çalışmalarında hem bilimsel hem de teknolojik öneme sahiptir.

Günümüzde bir çok depolama yöntemi ile ZnO üretilmektedir. Örneğin moleküler ışın demeti ile büyütme, püskürtme, metal organik kimyasal buhar depolama, atmalı filtreli katodik vakum ark depolama yöntemi bu teknikler arasındadır. Bu depolama yöntemlerinin herbirinin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Atmalı filtreli katodik vakum ark depolama yöntemi üzerine çalışmalar bulunmaktadır avantajları film morfolojisi üzerinde mükemmel kontrol, düşük alt tabaka sıcaklıkları, yüksek film yoğunluğu bileşik filmlerin etkin sentezi yüksek film tutunması düzlemsel olmayan yüzeylerde de mükemmel kaplama düzgünlüğü alaşım bileşenlerinin kaynaktan alt tabakaya taşınması ve bu sistemle yüksek kalitede n tipi ve p tipi ZnO üretildiği bilinmektedir. Katodik vakum ark depolama tekniğinin dezavantajı makro parçacık üretimi ve küçük alan kaplanmasıdır. Bunlar ise manyetik indüklenen katot spot hareketiyle, katot akım yoğunluğu ve katot yüzey sıcaklığı azaltılarak ve reaktif gaz eklenmesiyle azaltılabilir. Ayrıca plazmadaki makro parçacık miktarını azaltmak için filtreler kullanılmaktadır.

Doğasında n tipi olduğu bilinen çinko oksit, katkılanarak p tipine dönüştüğü bilinmektedir. Bu çalışmada başlangıç materyali Zn_3N_2 seçilerek ısısal oksidasyonla ZnO:N (yani azot katkılı ZnO ince filmler) üretilmiştir. Ayrıca üretim sırasında azot gaz akış oranı değiştirilerek tavlama yapılmadan kaliteli geçirgen ve iletkenliği iyi olan yarıiletken ince filmler üretilmiştir. Toksik olmayan bu materyalin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri araştırılarak fotoiletken özellikleri üzerinde durulmuş ve materyalin teknolojideki kullanımının yaygınlaştırma çalışmaları devam edecektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Fotonik aygıtların uygulamalarında çok önemli bir yeri olan n ve p tipi yarıiletken ince filmlerin özellikle metal oksit ve metal nitrürlerinin ince film şeklindeki üretimi uzun yıllar boyunca gerçekleştirilmiştir. Bu malzemeler arasında çinko oksit materyal olarak çok sayıda araştırmacı tarafından değişik yöntemlerle üretilmiş özellikleri belirlenmiş ve teorik temellere dayandırarak ölçüm sonuçlarının üzerinde durmuşlardır. Bu çalışmalardan bazılarını şu şekilde özetleyebiliriz:

DC reaktif magnetron söktürme yöntemi ile farklı alt taban sıcaklıklarında (oda sıcaklığından 450 °C' ye kadar) cam alt tabanlar üzerine üretilen ZnO ince filmlerin X ışın fotoelektron spektroskopisi analizleri (XPS) üzerinde çalışmalar yapılmıştır. O1s bölgesinde iki pik gözlenmiştir. Bunlar 530 eV ve 532 eV' dir. 530 eV civarında bulunan pikin O-Zn bağlarının varlığına ispat olabileceği ve 532 eV civarındaki pikin ise OH bağlarından kaynaklanabileceği rapor edilmiştir. Alt taban sıcaklığını arttırdıklarında O1s' e ait pikin, daha yüksek bağlanma enerjisi değerlerine kaydığı görülmüştür. Bu değişimin, filmlerin yapısal özelliklerinden kaynaklandığını, DC magnetron söktürme yöntemi ile üretilen ince filmlerin yüzeylerinde genellikle sütunsal yapılar ve porlar bulunduğunu ve porların içindeki hava boşluklarının havadaki nem ile kaplı olabileceğini öne sürmüşlerdir. Daha yüksek enerji değerlerinde pik veren O1s piki için oksijen miktarı azalınca filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin azaldığını SEM görüntülemesi yaparak rapor etmişlerdir (Li-Jian Meng ve ark, 1993).

Joseph ve arkadaşları, atmalı lazer depolama yöntemi ile plazma için sistemlerine bir gaz kaynağı monte ederek bu üretimin mümkün olduğunu göstermişlerdir. p tipi ZnO ince filmlerin, elektron siklotron rezonans veya radyo frekans plazma kaynağı arasından N₂O gazı geçirerek ince film üretimini gerçekleştirmişlerdir. N₂O gazı ile oksijen boşluklarını önlemek ve azot akseptörlerini meydana getirmek mümkündür. Ayrıca oda sıcaklığındaki yapılan Hall ölçümlerinde galyum ve azot birlikte katkılama tekniği ile cam alt tabanlar üzerine üretilen ZnO ince filmlerin öz direncini 0.5 Ωcm ve taşıyıcı konsantrasyonunu 5x10¹⁹ cm⁻³ olarak bulmuşlardır. Çalışmalarında, ince filmlerin XRD, XPS, Hall ve optiksel

ölçümleri elde edilmiş ve p tipi ZnO ince filmlerin bazı elektronik devreler için uygun bir materyal olduğu rapor edilmiştir (Joseph ve ark, 2001).

Magnetron söktürme yöntemi ile UV foto detektör uygulamaları için üretilen polikristal ZnO ince filmlerin foto yanıt özellikleri incelenmiştir. Üretim sırasında, ince filmlerin bombardıman etkilerine göre kristal yönelimlerinin ve mikro yapılarının değişiklikleri üzerinde durulmuştur. Foto yanıtındaki değişimler, ince filmlerdeki kusur konsantrasyonu ve optiksel özelliklerindeki değişimler ile birleştirilmiştir. (100) ve (101) kristal yönelimli ince filmler 1.99 s' lik yükselş ile yavaş yanıt verirken (100), (002) ve (101) yönelime sahip olan ve daha fazla tanecik büyüklüğüne sahip olan ince filmler ise 792 ms' lik yükselş zamanı ile daha hızlı yanıt verdiği belirlenmiştir. Fotoiletkenlikteki yavaş artışın doğrudan ince film yüzeyindeki oksijenin yüzeyde tutulması ve yüzeyden kopması ile ilişkilendirilmiştir. Hızlı artışın sebebinin ise ' balk yapının içinde gömülü oksijen içeriği' fenomeni ile ilişkilendirmişlerdir. Tuzak durumlarının sayısının artışı ile fotoiletkenliğin ve yanıt zamanının değişimi rapor edilmiştir (Sharma ve ark, 2003).

Hegzagonal kristal yapısına sahip olan ZnO ince filmler kuvars, safir ve cam alt tabanlar üzerine sol-jel metodu ile depolanmıştır. Değişik alt tabanlar kullanılarak elde edilen ZnO ince filmler içerisinde, kuvars alt tabanlar üzerine depolanan ZnO ince filmlerin kristal yönelimlerinin en gelişi güzel dağılıma sahip olduğu bulunmuştur. Fakat ince filmlerin içerisinde, UV ışığa duyarlı olan, en düşük karanlık akıma sahip olanın ve en iyi yanıt veren ince filmin kuvars alt tabanlar üzerine üretilen filmlerin olduğu rapor edilmiştir. Fotoiletkenlikteki en hızlı bozunma ise cam alt tabanlar üzerine üretilen ince filmlerde olduğu görülmüştür (Ghosh R. ve ark, 2005).

Geniş bant aralığına sahip azot katkılı ZnO ince filmler radyo frekans magnetron söktürme yöntemi ile %99.99 saflıkta ZnO hedef kullanılarak üretilmiştir. Söktürme gazı olarak argon kullanılmıştır. ZnO:N ince filmler değişik azot gaz akışında üretilmiştir. Hall konsantrasyonu 1.89×10^{15} ile $2.11 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ arasında olduğu belirlenmiştir. Azot gaz akış oranı ise 6-15 sccm arasında değiştirilmiştir. ZnO:N ince filmlerin mikro fotolüminesansı ölçümleri, Raman analizleri, XRD, XPS ve Hall etkisi ölçümleri rapor edilmiştir. XPS sonuçlarına göre azot gaz akış oranı

arttıkça N/Zn atomik oranı azalmıştır. XRD analizlerine göre ise (002) yönelimdeki tanecik büyüklüğünün gaz akış oranının artışı ile azaldığı ve ZnO:N ince filmlerin Hall etkisi sonuçlarına göre gaz akış oranının artışı ile özdirencin arttığı ve balk konsantrasyonunun azaldığı rapor edilmiştir (Tu ve ark, 2005).

Atmalı lazer depolama yöntemi ile üretilen ZnO ince filmlerin fotoiletkenlik özellikleri belirlenmiştir. İlk olarak yapıları metal-yarıiletken-metal olacak şekilde ZnO ince filmler elde edilmiş ve bu örneklerin geçici karanlık iletkenlikleri elektrik alan uygulanarak ölçülmüştür. Bu ince filmlerin ölçüm sonuçlarına bakıldığında, artış zamanını, 6 dakikada ince filmlerin doyuma ulaştığı düşme sürelerinin de birkaç saat aldığı görülmüştür. Karanlık iletkenlik ve geçici fotoiletkenlikteki bu artış ve azalış, yüzeydeki oksijen miktarının değişimi ve tanecik sınırlarının farklılaşmasından kaynaklandığı Zheng ve arkadaşları tarafından ileri sürülmüştür (Zheng ve ark, 2006).

c-yönelimli ZnO ince filmler için yapılan çalışmada, UV foto detektörlerin fotoiletkenlik özellikleri belirlenmiştir. Cam alt tabanlar üzerine üretilen bu c-yönelimli ZnO ince filmlerin üretimi atmalı lazer depolama yöntemi ile yapılmıştır. UV foto detektörler metal-yarıiletken-metal yapısında üretimi gerçekleştirilmiştir. Foto yanıt ve kuantum verimleri belirlemiştir. Ayrıca pik değerleri 360 nm civarında bulunmuştur. Detektör aydınlatıldığında, geçici fotoakım olarak 2.8 mA gibi büyük bir fotoakım değeri belirlemişlerdir. Bu fotoakım değeri, UV ışıklandırma ile 5 dakika ve 7 dakikalık bir sürede artış gösterdiğini belirlemişlerdir. Detektörün yanıt eğrisi eksponansiyel eğri ile fit edilmiştir. Büyük değerlere sahip olan bu fotoakım, hem iletim elektronlarının akümüülasyonunun etkisi ile hemde kristalitler arasındaki bariyer yüksekliğinin azalmasından kaynaklanmıştır. Fit edilmiş eğriden elde edilen τ durulma zaman sabiti bu işlem süresince akümüülasyon zamanını temsil eder. Foto üretilmiş deşiklerin, negatif yüklenmiş oksijen iyonlarıyla nötralizasyonu, polikristal ZnO ince filmlerin fotoiletkenlik karakterizasyonları için anahtar bir rol oynamaktadır (Zheng ve ark, 2006).

Yadav ve arkadaşları RF magnetron söktürme yöntemiyle ürettikleri ZnO ince filmlerin üzerine ultra ince Al, Cu, Sn, Pb, Au ve Te kontaklar yapmışlardır. Çalışma, UV foto yanıtı geliştirmek ve en iyi kontağı belirlemek için yapılmıştır.

Çalışmalarında Sn kontağın en iyi UV foto yanıtı verdiğini rapor etmişlerdir. Ara bölgedeki dengelenmiş olan yüzey durumları, elektronların metal tabakadan yarıiletken transferini sağlamaktadır ve böylelikle karanlık akım artmaktadır. Yüzey durumlarına bağlı bu dengeleme işlemi fotoiletkenliğin artmasına sebep olmaktadır (Yadav ve ark, 2007).

p tipi ZnO:N ve n tipi ZnO ince filmlerin UV fotoiletkenlikleri belirlenerek karşılaştırılmıştır. ZnO ile kıyasla ZnO:N ince filmlerin daha iyi fotoiletkenlik özelliklere sahip olduğu ve aydınlatma zamanında daha hızlı artış gösterdiği Zeng ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Bu olgunun C ve O' nun yüzey adsorbsiyonlarından kaynaklandığını rapor etmişlerdir (Zeng ve ark, 2007).

ZnO ince filmler safir alt tabanlar üzerine atmalı lazer depolama yöntemi ile depolanmış ve ince filmler 600 °C ' de oksijen ve azot ortamında tavlammıştır. Elde edilen ince filmlerin Raman analizleri, XRD, XPS ölçümleri ve AFM görüntüleri elde edilmiştir. XRD ölçümlerinde ve AFM görüntülerinde tanecik büyüklüğünün geniş ve (0002) yönelime sahip olduğu belirlenmiştir. XPS ve Raman analizleri sonucunda ise ZnO filmlerin kusurlarının farklı tavlama ortamlarında büyük ölçüde farklılaştığı rapor edilmiştir. Oksijen boşlukları ve çinko ara yer atomu kusurlarına sahip olan bu ince filmler vakumda tavlanan filmlerin azot ortamında tavlananlara kıyasla daha geniş yüzey kusurlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Kendiliğinden ve dışardan etki ile oluşan bu kusurların konsantrasyonunun en düşük değeri oksijen ortamında tavlanan ZnO ince filmler olduğu belirlenmiştir. Wei ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada XPS analizlerinin ayrıntılarına bakılırsa, Zn2p_{1/2} ve Zn2p_{3/2} bölgesindeki piklerinin bağlanma enerjileri 1045 ve 1022 eV değerlerinde olduğu görülmüştür. XPS kalibrasyonu C1s (284.6 eV) bölgesi ile yapılmıştır (Wei ve ark, 2007).

Azot katkılı ZnO ve doğal ZnO ince filmler, reaktif plazma ile bir DC magnetron söktürme sistemi ile sentezlenmiştir. Üretilen ZnO ince filmlerin XPS, XRD analizleri yapılmış ve SEM görüntülerine bakılmıştır. XPS analizinde, N1s bölgesinde, 396.2 ve 404.3 eV bağlanma enerjilerine sahip iki pik belirlenmiştir. Ek olarak, 250 °C' de 1 saatlik tavlama şlemi sonrasında 399.1 eV' de bir pik elde

edilmiştir. Tabet ve arkadaşları çalışmalarında oksinitrür formasyonu üzerinde durmuşlardır (Tabet ve ark, 2008).

Bu çalışmada değişik kalınlıklardaki geçirgen ve kaliteli ZnO ince filmler PFCVAD yöntemi ile oda sıcaklığında cam alt tabanlar üzerine üretilmiştir. XRD sonuçlarına göre bu filmler güçlü (002) pikleri yani c yönelimli filmler olduğu anlaşılmıştır. Filmlerin çok geçirgen olduğu yakın görünür bölgede %92 geçirgenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin fotoiletkenliklerinin spektral bağımlılıkları değişik kalınlıklardaki örnekler üzerinde belirlenmiştir. ZnO ince filmlerin fotoiletkenlikleri ışığın enerjisi ile artar ve 2.32 eV civarındaki değerlerde maksimum değerine ulaşır. Bu değer üzerinde yüzeydeki elektron ve deşik rekombinasyonları başlar ve fotoakım azalır. Fotoiletkenlik azalan film kalınlığı ile artar. (Kavak ve ark, 2009)

Venkataprasad Bhat ve arkadaşları çalışmalarında farklı sıcaklıklarda oksijen ortamında tavlanan koloidal ZnO ince filmlerin fotoiletkenlik özellikleri ve fotoluminesansı ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Örneklerin tavlama sıcaklığı ile fotoiletkenlik değişimleri ve örnek içerisindeki kusurla ilgili bilgi vermişlerdir. Fotoiletkenlik ölçümlerinde sıcaklığa, dalga boyuna ve zamana bağlı fotoiletkenlik ölçüm sonuçları yer almıştır (Venkataprasad Bhat ve ark 2009).

Tek kristal ZnO ve seramiklerle birlikte numunelerin kalıcı fotoiletkenliklerini belirlemek için elektron paramanyetik rezonans spektrumu (EPR) incelenmiştir. İnce filmlerdeki safsızlık merkezlerinin ve kusurların varlığı rapor edilmiştir. Elde edilen örneklere elektriksel kontak uygulanarak, yüzeye düşürülen mikrodalga bölgesindeki ışık ile aydınlatıldığında ve ışık söndürüldüğünde, yüzeye gönderilen mikrodalganın soğurulmasından, detekte edilen mikrodalga iletkenlik, dc iletkenlik ile belirlenmiştir. Örneklerin EPR spektrumunda mikrodalga fotoiletkenlik ışık uyarımı ile artar ve ışık kapandıktan sonra bile iletkenlik kalıcıdır. Bu da foto uyarılmış elektronların paramanyetik merkezlerine dönemediğini göstermiştir (Laiho, 2009).

RF magnetron söktürme yöntemi ile ZnO ince filmlerin ve üzerlerine üretilen ultra ince kontaklarla elde edilen foto detektör yapısı Yadav ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Yapı, ZnO-metal ara yüzünde yük taşıyıcılarına neden olmakta ve foto

yanıtın artmasına sebep olmaktadır. UV radyasyonun yapıda yok edilmesi üzerine, valans bandındaki deşiklerle foto uyarılmış elektronların rekombinasyonu, yerini rekombinasyon merkezlerindeki derinlerde tuzaklanmış fazlalık yük taşıyıcılarına bırakmaktadır ve karanlık iletkenlik seviyeleri daha yüksek değerde tutulmaktadır. Tuzaklanmış yüklerden kaynaklanan, valans bandı ve rekombinasyon merkezleri arasındaki bu denge, Sn/ZnO foto detektör yapısında kalıcı bir fotoiletkenliğe neden olmaktadır. Daha önceki çalışmalarında en iyi kontakın Sn ile yapılan metal kontak olduğunu belirlemişlerdir. Sonraki çalışmalarında ise sadece Sn kontakın kalınlığını 10-50 nm arasında değiştirerek I-V ölçümlerini ve zamana bağlı fotoiletkenliklerini incelemişlerdir. Zamana bağlı fotoiletkenlik sonuçlarından artış ve azalış bölgelerindeki yük taşıyıcı ömürlerini hesaplamışlardır (Yadav ve ark, 2009).

Saf ZnO ince filmler, dihidrat çinko asetat öncül çözelti ve saf alkol kullanılarak amorf SiO₂ alt tabanlar üzerine üretilmiştir. Çözelti alt tabanlara spin-kaplama tekniği ile depolanmıştır. Tüm ince filmler, 3 saat 450 °C tavlama işlemine tabi tutulmuştur. ZnO ince filmlerin XRD, AFM, FSEM ve fotoiletkenlik ölçümlerini rapor etmişlerdir. ZnO ince filmlerin fotoiletkenlik özelliklerini belirlemek için kontaklar, 50 °C ortam sıcaklığında dört nokta metodu ile ve farklı dalga boylarındaki LED' ler kullanarak aydınlatmayı yapmışlardır (Bojorge ve ark, 2012).

Radyo frekans magnetron söktürme yöntemi ile silikon, kuvars ve Al alt tabanlar üzerine azot katkılı p tipi ZnO filmler farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilmiş ve fotoiletkenlik özellikleri Dhara ve arkadaşları tarafından belirlenmiştir. Yapısal özellikleri incelenmiş ve filmlerin yüksek kristalin özelliklere sahip olduğu, c yönelimli filmler olduğu belirlenmiştir. Tavlınmamış ve katkılanmamış filmlerin, katkılanan filmlere göre daha iyi kristal yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir. İyi kristal yapılar olmasının yanında Raman spektrumlarına bakıldığında katkılı ZnO ince filmde azotun örgü ile etkileşimi açıkça görülmektedir. 380 nm civarında güçlü bir UV fotoluminesans yayını tüm ZnO:N ince filmlerde elde edilmiştir. Depolama sonrası tavlama işleminden önce p tipi iletkenliğin oda sıcaklığında kararsız olduğu belirlenmiştir. Üretim sonrası tavlama ise silikon alt taban üzerine depolanan ZnO:N ince filmlerin oda sıcaklığında çok kararlı olduğu Hall ölçümü sonuçlarında görülmüştür. Hall ölçümleri sonuçlarına göre öz direnç 0.2 Ω cm, Hall mobilite

değeri $58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ve deşik konsantrasyonu $1.95 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, tavlanmış p tipi ZnO üzerine bir homo eklem p-n diyot üretilerek I-V karakteristikleri belirlenmiştir. Katkılı tavlanmış olan ZnO ince filmlerin katkılanmamış filmlere kıyasla daha iyi fotoiletken özellik gösterdiği belirlenmiştir. Geçici fotoiletkenlik ölçümleri UV aydınlatma ile yapılmıştır. ZnO:N ince filmlerde, oksijen moleküllerinin fotodesorpsiyonu ile taşıyıcıların davranışlarını rapor etmişlerdir (Dhara ve ark, 2012).

3. MATERYAL METOD

ZnO, II ve VI grup bileşği olan yarıiletken bir materyal olarak bilinir. Direk bant geçişli, oda sıcaklığında yasak enerji bant aralığı 3.37 eV' dir. Ayrıca yasak enerji bant aralığı, 3-4 eV arasında değiştirilebilmektedir. Birçok uygulama alanı olan ve özellikle elektronik bant yapısından dolayı UV foto detektör olarak kullanımı yaygınlaşmış ince filmler birçok araştırma grubuna konu olmuş ve hala değişik üretim yöntemleri ve parametreleri ile çalışmaları gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışmada PFCVAD yöntemi ile n ve p tipi ZnO ince filmler elde edilmiş ve aygıt üretimi için optiksel, yapısal, elektriksel ve fotoiletkenlik özellikleri üzerinde durulmuştur.

3.1. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi

İnce film depolama yöntemlerini sıvı faz kimyasal işlemler, fiziksel işlemler ve hem fiziksel hem kimyasal işlemler olmak üzere üç ana grupta toplayabiliriz. Fiziksel işlemler grubuna giren ince film depolama yöntemlerine örnek olarak Vakum Buharlaştırma (Klasik vakum buharlaştırma, Elektron demetiyle buharlaştırma) ve MBE (MolecularBeamEpitaxy) yöntemlerini, sıvı faz kimyasal işlemler grubuna kimyasal depolama yöntemini, fiziksel ve kimyasal grubuna ise söktürme yöntemlerini (dc, rf, magnetron söktürme, reaktif söktürme, iyon yayıcı söktürme), katodik ark depolama yöntemini (atmalı katodik vakum ark ve dc katodik vakum ark) ve anodikvacuum ark yöntemlerini örnek verebiliriz. Görüldüğü gibi katodik vakum ark tekniği üçüncü grup olan fiziksel ve kimyasal işlemler grubuna dahil olmaktadır.

PFCVAD yönteminde plazma, katot yüzeyinde hızlı ve gelişigüzel hareket eden ark spotuyla üretilir. Plazma katot materyalinden elde edilir. Katot yüzeyinden aşındırılan materyalin büyük bir kısmı (%10-100) iyonlardan oluşur. İyonların büyük bir yüzdesi çoklu yük durumundadır (+2,+3 gibi). İyonların ortalama kinetik enerjisi yüksektir (10-100 eV).

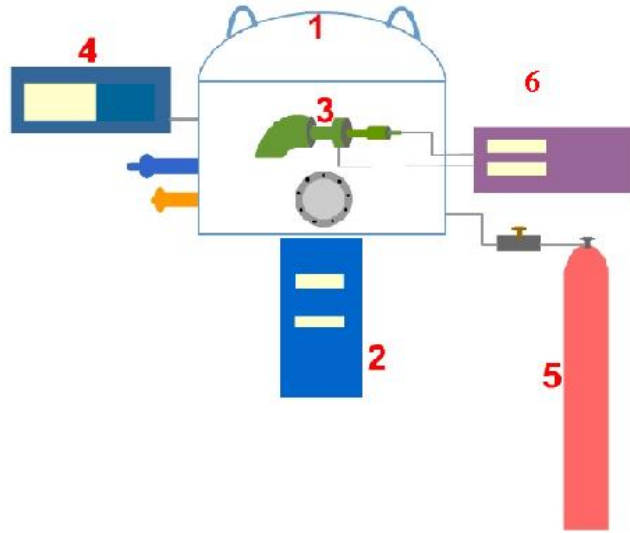
PFCVAD yönteminin birçok avantajı olduğu gibi bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Film morfolojisi üzerinde mükemmel kontrol, üretimin oda sıcaklığında olması, yüksek film yoğunluğu, bileşik filmlerin etkin sentezi, yüksek film tutunması, düzlemsel olmayan yüzeylerde de mükemmel kaplama düzgünlüğü gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Küçük alanda kaplama ve makro parçacık üretimi ise dezavantajlarından bazılarıdır.

Plazma, elektriksel olarak nötral olan ve rasgele doğrultularda birlikte hareket eden hemen hemen eşit yoğunluktaki pozitif ve negatif parçacıklar topluluğudur. Atmalı plazma sisteminde bu ortam bir defaya mahsus yüksek derecede gerilim (yaklaşık 20000V) daha sonra da sabit bir gerilim (yaklaşık 600V) uygulanarak sağlanmaktadır. Uygulanan yaklaşık 20kV' luk gerilim ile katottan üretilen materyalle bir ark spotu oluşturulur. Oluşan ark spotu katodu aşındırarak plazmayı oluşturur. Oluşan plazma polarize olur ve anottan katoda doğru ilerleyerek alt tabanın üzerine düşer ve böylece film depolanmış olur.

Katodik vakum ark depolama sistemi, güç kaynağının tanımlanmasına bağlı olarak sürekli ark kaynakları (DC katodik vakum ark) ve atmalı ark kaynakları (Atmalı katodik vakum ark) olmak üzere iki grupta toplanabilir. DC katodik vakum ark depolama yöntemi geniş yüzeylerin kaplanmasına olanak verirken kalınlık kontrolünü sağlama atmalı katodik vakum ark tekniğine göre daha zordur. Atmalı ark kaynakları ise depolama üzerinde iyi kontrol sağlayan ve böylece metalik ince film ve monolayer seviyelerine kadar uzanan kalınlık bölgesinde üretime izin veren tetikleme sistemidir. DC katodik vakum ark yöntemine göre dezavantajı daha küçük alanları kaplar. (Şenadım Tüzemen, 2007).

3.1.1. ZnO İnce Film Üretiminde Kullanılan PFCVAD Sistemini Oluşturan Temel Elemanlar

Şekil 3.1. de ZnO üretiminde kullanılan PFCVAD sistemi şematik olarak gösterilmiştir. Sistemi oluşturan elemanlar ve özellikleri konunun devamında tanıtılmıştır. Şeklin üzerindeki rakamlar sistemi oluşturan elemanın hangi bölümde anlatıldığını göstermektedir.



Şekil 3.1.PFCVAD sisteminin şematik gösterimi

- 1 Reaksiyon Odası
- 2 Vakum için turbo moleküler pompa ve kaba pompa
- 3 Katot, seramik koruyucusu ve filtre
- 4 Gaz akış göstergesi
- 5 Oksijen Tüpü ve Azot Kaynağı
- 6 Güç kaynağı

3.1.1.1. Reaksiyon Odacığı



Şekil 3.2. Reaksiyon Odacığı

Reaksiyon odacığı manyetik alan girişine izin veren 304 paslanmaz çelikten yapılmıştır. Yarıçapı 24.3 cm, boyu 38.5 cm dir. 1 Thermocouplegauge, 1 iyon

gauge, 1 gözlem penceresi, gaz akış kontrol ve kalınlık ölçme, 1 valf ve alt taban tutucu girişleri bulunmaktadır. Vakuma alındığında basınç 1.3×10^{-5} Torr' a kadar düşebilmektedir.

3.1.1.2. Turbomoleküler Pompa Sistemi



Şekil 3.3.Turbomoleküler pompa sistemi

Vakum pompası aşağıdaki özelliklere sahiptir. Sahip olduğu bu özellikler sayesinde reaksiyon odacığının havası boşaltılıp vakum ortamı oluşturulabilmektedir. Boşaltılma işlemi sonucunda taban basıncı 1.3×10^{-8} Torr' a kadar düşürülebilmektedir. Dönme hızı dakikada 42.000 devir, Taban basıncı $<1 \times 10^{-10}$ Torr, Pompalama Hızı :

$$N_2=550 \text{ l/s}$$

$$He=600 \text{ l/s}$$

$$H_2 = 510 \text{ l/s}$$

Sıkıştırma Oranı :

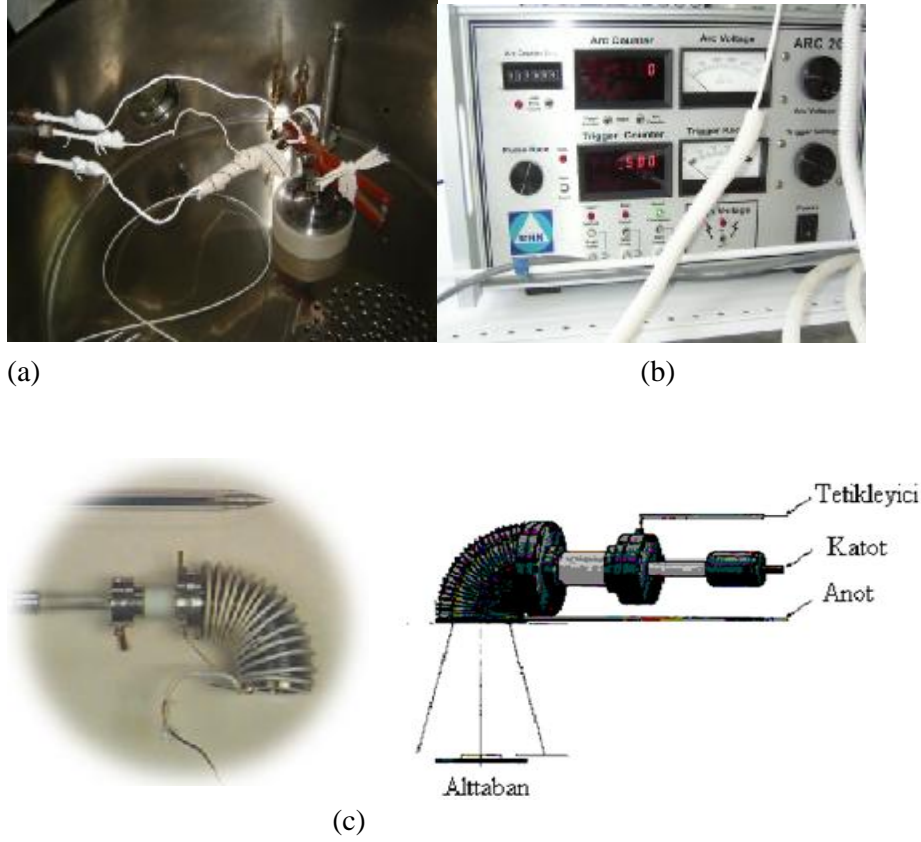
$$N_2 : >1 \times 10^9$$

$$He: 1 \times 10^7$$

$$H_2 : 1 \times 10^6 \text{ dt.}$$

Özellikleri verilen turbomoleküler vakum pompası Şekil 3.3 de görülmektedir.

3.1.1.3. Atmalı Plazma Ark Kaynağı



Şekil 3.4.(a) Filtrenin kendisi, (b)Atmalı Plazma Ark Kaynağı, (c) Şematik gösterimi

Atmalı tetiklemeyle 0.1monolayer hassaslığında kalınlık kontrolü yapılabilmektedir. Bu kontrol çok ince filmlerin üretilebilmesine olanak sağlar. Şekil 3.5 de plazma tabancasının şekli görülmektedir. ZnO ince film depolamada kullanılan plazma tabancasının özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

- 1 Katot çıkışı : Çıkış gerilimi plazma tabancasının katoduyla bağlantılıdır. Çıkış kablosu 15 kV' ta ırılıdır. Kaynak materyalde atma deşarjı 750 volt, 650 A ve 600 μ s' dir.
- 2 Tetikleyici çıkışı : Plazma tabancasının tetikleyicisiyle bağlantılıdır. Çıkış kablosu 20kV' ta ırılıdır. Tetikleyici devrede atma deşarjı 20kV, 150 mA ve 70 μ s' dir.

3 Anot çıkışı : Çıkış gerilimi plazma tabancasının anoduyla bağlantılıdır.

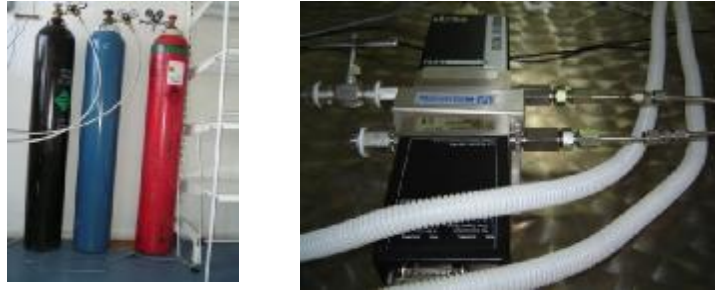
3.1.1.4. Gaz Akış-Basınç Kontrol Sistemi



Şekil 3.5.Gaz Akış-Basınç Kontrol Sistemi

Gaz akış-basınç kontrol sistemi gaz akışının ve basınç kontrolünü sağlar. 4 akış ve 1 basınç kanalı bulunmaktadır. Bu sistem sayesinde reaksiyon odacığına giren gaz miktarını ayarlayabilme olanağına sahip oluyoruz. Dolayısıyla reaksiyon odacığının sahip olacağı basıncı da ayarlayabiliyoruz.

3.1.1.5. Oksijen Tüpü ve Azot Kaynağı



Şekil 3.6.Film üretiminde kullanılan O₂ tüpü ve Gaz Vanaları

Oksijen tüpünden veya azot kaynağından reaksiyon odacığına oksijen veya azot gazı göndererek hem film üretimi için gerekli olan basıncı hem de çinko

oksitveya (azot gazı gönderildiğinde) çinko nitrür ince film üretmek için ortamda gerekli olan oksijenveya azot gazı sağlanmış olmaktadır.

3.1.1.6. Katot ve Alt Tabaka

Kullanılan sistemde katot olarak %99,99 saflıkta Zn (çinko) tel kullanılmıştır. Zn tel istenilen uzunlukta kesilip katot tutucuya yerleştirilir. Alt taban olarak da cam kullanılmıştır.

3.1.2. ZnO İnce Filmin Üretilmesi

İlk olarak üzerine film depolanacak olan cam alt taban temizleme işleminden geçirilir. Cam önce yıkanarak temizlenir; daha sonra yıkama asidinin içerisinde bir süre bekletilir. Bekleme işleminden sonra saf suyla üzerindeki asitten arındırılır. Son olarak da metanol ile doldurulmuş behere daldırılıp çıkarılır. Sonra olarak camlar, kuruma işlemine tabi tutulur. Kuruma işlemi azot tüpü ile basınçlı hava püskürtülerek yapılmıştır.

İkinci olarak içerisi daha önceden metanol ile temizlenmiş olan reaksiyon odacığının içerisinde bulunan katot tutucuya istenilen uzunlukta çinko tel yerleştirilir. Katot tutucu ise yalıtkan seramiğin içine takılır. Katot filtrenin girişinde bulunan anota doğru yerleştirilir. Temizlenmiş olan cam alt taban da alt taban tutucuya yerleştirildikten sonra alt taban tutucunun filtrenin tam alt kısmına ortalanarak yerleştirilir. Bütün bu işlemler tamamlandıktan sonra reaksiyon odacığının kapağı kapatılır. Reaksiyon odacığının üzerinde bulunan valfin kapalı olduğundan emin olunduktan sonra vakum pompası çalıştırılır. Odacığın içerisindeki basınç 1×10^{-3} Torr seviyesine kadar termocouplegauge den gözlenebilir. Bu değerden daha düşük basınçları iyon gauge den gözlemlenir. Sistem taban basıncına ulaştıktan sonra ortama oksijen veya azot gazı verilerek basınç yükseltilir. Taban basıncı genelde $10^{-5} - 10^{-6}$ Torr civarındadır. Reaksiyon odacığına gaz vererek basıncı $10^{-2} - 10^{-4}$ Torr seviyelerine getirip film üretimine geçilmektedir. Gaz verme aşamasında gazın geçiş oranını izlemekteyiz. Basınç ayarını yaptıktan sonra iki atma arasındaki

süreyi belirlediğimiz atmalı plazma ark kaynağının düğmesini açarak katoda gerilim uygulanmaktadır. Filmleri üretirken, uygulanan ilk gerilimin değeri veya ateşleme voltajı olarak bilinen gerilim (trigger voltajı) 20000 V, ark voltajı 600 veya 500 volt olarak ayarlandı. Bu gerilim katodu aşındırarak ark spotunun oluşmasını sağlar. Bu gerilim ile oluşan ark spotu daha sonra uygulanan 600 veya 500 V luk gerilim ile katodu aşındırarak plazmanın oluşmasına neden olur. Oluşan plazma katot ile anot arasında polarize olur. Böylece katottan anota doğru hareket edebilir. Plazma, filtrenin etrafına sarılı olan tellerden kaynaklanan manyetik alan ile saptırılarak içerisinde bulunan makro parçacıkların filtrenin içerisinde kalması sağlanır. Filtreden geçen plazma, filtrenin alt kısmına yerleştirilmiş olan alt taban üzerine düşer. Böylece Zn_xN_y veya ZnO ince film depolanmış olur.

3.2. İnce film Karakterizasyonu için Ölçüm Sistemleri

İnce film üretimi gerçekleştirildikten sonra, elde edilen yapının tanımlanması ve kullanım yerlerinin tespiti için, gerekli ölçüm sistemlerinin bilinmesi çok önemlidir. Bu çalışmada kullanılan ölçüm sistemleri bu kısımda açıklanmıştır.

3.2.1. ZnO' nun Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

3.2.1.1. XRD Analizi

X-Işınları Kırınımı (X-Ray Diffraction-XRD), x-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılmaktadır. X-ışınları ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir. X-ışınlarının dalga boyu, 1 Angstrom civarındadır ve bir kristal içindeki atomlar arası mesafe mertebesinde dir. X-ışınları kırınım desenlerinden, bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe (atomların oluşturduğu sıralar), tek kristalin veya taneciğin yöneliminin, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı, tanecik boyutu, stresi ve şekli hakkında bilgi elde edilebilir. XRD uygulamaları, malzemelerin içerdiği fazları belirlemede, nicel faz analizinde, sıcaklık, basınç v.s. fiziksel parametrelere

bağlı faz değişimlerinde, tanecik boyutu, tanecik yönelimi, kimyasal kompozisyonu belirlemede ve örgü sabitlerini bulmak için kullanılır.



Şekil 3.7. XRD (X Ray Diffraction, X ışınları Kırınımı) cihazı. (Kesik, 2011)

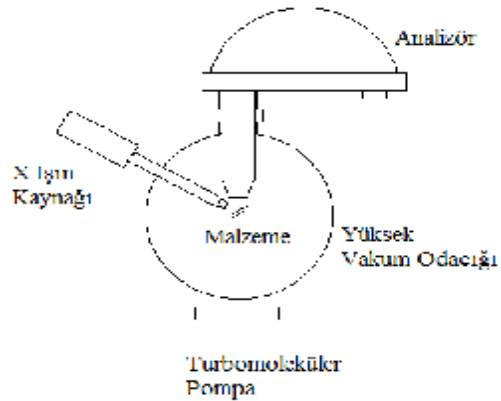
3.2.1.2. XPS Ölçümleri

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

$$E_b = h\nu - E_k + \Delta\phi \quad (3.1)$$

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

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



Şekil 3.8. XPS ölçüm sistemi ve şematik gösterimi

XPS ölçümünde, genel spektrum ince filmdeki tüm elementlerin varlığını ispatlamak ve yüzdeki kirlilikleri belirlemek için yapılır. Bölgesel taramalar ise içerisinde bulunduğu bilinen elementler için özel olarak ayarlanır. Örneğin C1s bölgesi için bağlanma enerjisi yaklaşık 285eV olduğu için, 270-300 eV arası taranır ki C1s için yapılan analizin pikleri bu bölgede yoğunudur. Elde edilen piklerin eğri altında kalan alanları ise bize atomik oranları hesaplama konusunda bilgi vermektedir.

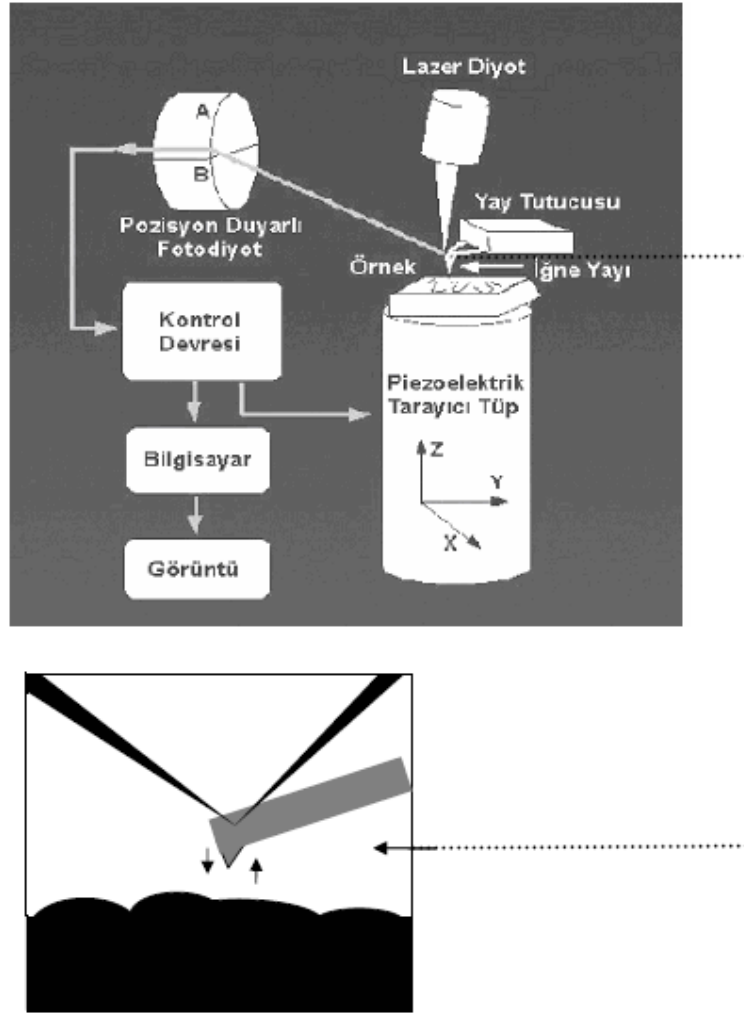
3.2.2. ZnO' nun Yüzey Yapısının Görüntülenmesi

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

3.2.2.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Binning, Quate ve Gerber tarafından 1986' da bulunan AFM, yüzey özelliklerini (morfolojisini) angstrom mertebesinde 100-150 mikrona kadar ölçen bir tekniktir. Şekil 3.9' da AFM' nin çalışma prensibi görülmektedir. Burada görülen sivri uç (iğne) genellikle silisyum dioksitten yapılan kantilever adı verilen ve belli bir kuvvet sabitine sahip denge çubuğuna bağlanmıştır. Bu sivri uç ile numune yüzeyi taranır. Yani, denge çubuğu yüzeye yakınlaştırılarak sivri uç ile yüzey arasında oluşan elektrostatik, Van der Waals, sürtünme ve manyetik kuvvet gibi güçlerin oluşmasından dolayı denge çubuğunda küçük sapmalar meydana gelir. Oluşan bu

sapmanın optik araçlarla ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir. Böylece, büyüme modu, numune yüzeyindeki kusur tipleri ve kusur yoğunluğu hatta numunenin yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi edinilebilir (Kesik, 2011).



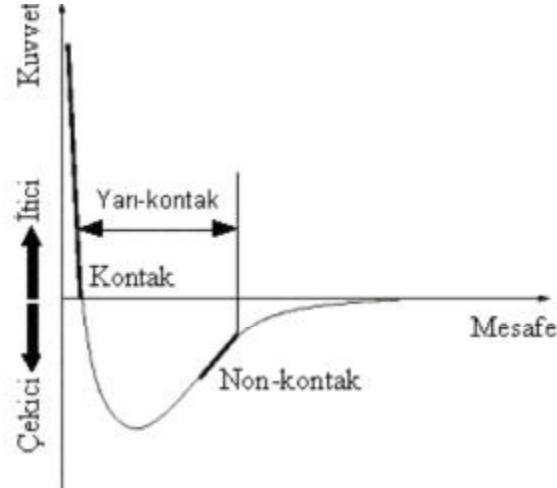
Şekil 3.9. AFM (Atomik kuvvet mikroskop) sistemi ve denge çubuğunu şematik görünüşü (Şişman İ, 2006)

AFM ölçümleri üç farklı modda gerçekleştirilir. Bunlar;

- 1) Kontak mod
- 2) non-kontak mod
- 3) yarı kontak mod

olarak sıralanır.

Bu modlar sivri uç ve yüzey arasındaki mesafeye göre belirlenir.



Şekil 3.10. Uç-numune yüzeyi arasındaki van der Waals kuvvetinin mesafe ile değişimi (Oura ve ark, 2003)

Şekil 3.10' da görüldüğü gibi uç ve yüzey arasındaki kuvvetlerin mesafeye bağlı değişimi verilmiştir. Şekilde eğrinin sağ tarafında görüldüğü gibi, sivri uç numunenin yüzeyine yaklaştırıldığı anda sivri uç yüzey tarafından zayıf bir biçimde çekilir. Bu çekim, uç-yüzey arasındaki mesafenin azalmasıyla uç ve yüzeydeki atomların elektron bulutları ile birbirlerini elektrostatik olarak itmeye başladığı mesafeye kadar artar. Sivri uç ile yüzey arasındaki mesafenin biraz daha azalmasıyla itici kuvvet artar ve net kuvvet kimyasal bağ uzunluğu sayesinde bir mesafede sıfır olur. Böylece sivri uç ile numune yüzeyi arasında fiziksel kontak başlar. Şekildeki eğrinin sol tarafında görüldüğü gibi, bundan sonraki daha yakın mesafelerde ise itici kuvvet baskın olmaya başlar. Bu modda ya sabit yükseklikte tarama sonucu kantilever sapmasından ya da kantilever sapması sabit tutularak yüzey yükseklik değişiminden yüzey morfolojisi elde edilebilir. Kontakt modda sivri uç-yüzey arasındaki mesafe Angstrom (\AA) mertebesindedir. Non-kontakt modda ise 50-150 \AA mertebesindedir. Bu modda sivri uç zayıf çekici kuvvetlere tabiidir. Bu çekici kuvvet kontakt moddaki kuvvetlerden daha zayıftır. Şekilde 3.10' de kuvvet-mesafe eğrisinden de görüldüğü gibi yüzey yükseklik değişimine daha az duyarlıdır. Bu nedenle bu modda kontakt moddakinden farklı bir mekanizma kullanılır. Kantilever,

rezonans frekansına yakın bir frekansta titreştirilerek, sivri uç numunenin yüzeyine yaklaştırıldığında frekans veya genlikteki değişimler saptanır. Non-kontakt ölçümler dış titreşimlerden, uç ve kantilever kalitesinden çok etkilenir. Yarı-kontakt mod non-kontakt modun biraz değişik biçimidir. Bu modda kantilever kendi rezonans frekansından titreştirilir ve uç her bir salınımında yüzey ile anlık temas sağlar. Numuneye yaklaştığında salınımın şiddetinde meydana gelen değişim esas alınır. Fakat bu modda kuvvetler non-kontakt moddakinden daha yüksek olduğundan ölçüm ucun kalitesine veya dış titreşimlere karşı duyarsızdır (Çörekçi, 2008; Şişman, 2006).



Şekil 3.11. AFM cihazı (Kesik, 2011)

Şekil 3.11' de gösterilen XE-70 AFM moleküler görüntüleme sistemi laboratuvarımızda bulunmaktadır. Elde edilen ince filmlerin yüzey morfolojisindeki değişim, bu sistem kullanılarak belirlenmiştir.

3.2.3. ZnO' nun Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi

3.2.3. 1. Hall Etkisi Ölçüm Cihazı

Yarıiletkenlerin iletkenlik tipini (n-tipi veya p-tipi) belirlemek için bazı yöntemler bulunmaktadır. Bunlardan biri Hall Etkisi ölçümü yapmak ve taşıyıcı konsantrasyonunun işaretine bakmaktır. Verici veya n-tipi yarıiletken için taşıyıcı konsantrasyonu işareti negatiftir, alıcı veya p-tipi yarıiletken için taşıyıcı konsantrasyonunun işareti pozitifdir. Bu çalışmada üretilen ince filmlerin elektriksel ölçümleri “ Hall Effect Measurement System HMS-3000” sistemi kullanılarak yapılmıştır. Bu sistemle taşıyıcı konsantrasyonu, Hall mobilitesi, direnci, yüzey konsantrasyonu ve iletkenliği de hesaplanabilmektedir.

3.2.4. ZnO' nun Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi

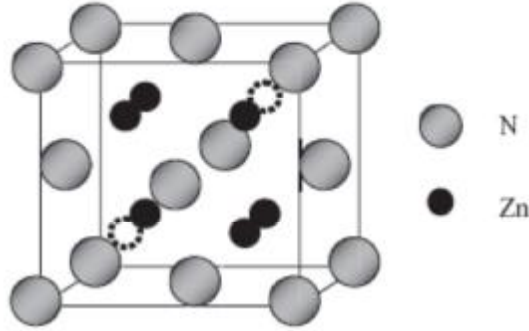
Elde edilen ince filmlerin optiksel özelliklerini belirlemek için önce oda sıcaklığındaki optik geçirgenlikleri ölçülmektedir. Bu ölçümler 200 – 1100 nm dalga boyu aralığına sahip Perkin-Elmer UV/VIS Lamda 2S Spektrometresi ile yapılmaktadır. Ölçümlerde elde edilen optik geçirgenlik değerlerinin alt taban soğurmasından bağımsız olmasını sağlamak için önce sistemin zemin düzeltmesi yapılarak camdan geçen ışık %100 olarak normalize edilmektedir. Elde edilen geçirgenlik ve soğurma eğrilerinden, soğurma katsayısı, enerji bant aralığı, yarıiletkenin kalınlığı, bant kuyruğu, kırılma indisi hesaplamaları yapılmaktadır.

3.3. ZnO İnce Filmlerinin Karakterizasyonu için Yapılan Hesaplamalar

ZnO, hegzagonal sıkı paket yapıya sahip bir yarıiletken materyaldir. Hegzagonal (altıgen) yapı için örgü parametrelerinin $a = b \neq c$ ve $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ olduğu bilinmektedir.

Zn_3N_2 kübik antibiksbayt yapılı bir yarıiletkendir (anti- Mn_2O_3 tipi, Şekil 3.12). Şekilde görüldüğü gibi antibiksbayt yapısındaki metal atomların yaklaşık

olarak kapalı bir küpün 4 köşesine N atomlarını yerleştirilerek oluşturulur. Azot atomları genel pozisyonda bulunurlar ve dördül olarak metal atomlara bağlıdır (Partin ve ark, 1997).



Şekil 3.12. Zn_3N_2 ' in kristal yapısı

Zn_3N_2 kübik antibiksbayt yapısı, eksik Zn iyonlarının kübik kafes yapısı ile tanımlanır. Zn atomları 4 kenarın 3' ünde yer alır. Her N (azot) atomu en yakın 4 Zn atomu çevresindedir. Zn_3N_2 , direk bant aralığına sahip n tipi bir yarı iletkenidir. Bant aralığı hala tartışmalıdır. Zn_3N_2 ' deki N atomları O atomları ile yer değiştirebilir. Eğer bu olay gerçekleşirse p tipi ZnO yarıiletken ince film ortaya çıkmış olur. Tavlama koşulları kontrol edilirse, kalan N atomları ZnO:N (azot katkılı ZnO) ince filmdeki alıcılar olabilecektir. N atomlarının yerini O atomları alırken faz değişimi gerçekleşir. O atomları, Zn_3N_2 yapısının içine ara yer atomları aracılığıyla yayılıp yerleşerek Zn atomları ile birleşir. O atomlarının elektronegatifliği N atomlarına kıyasla daha büyük olduğu için Zn atomları ile birleşmesi daha uygundur. Sonuç olarak N atomları O ile yer değiştirir. Tavlama sıcaklığının artışı ile O atomları filmlerin içine yayılır ve daha çok N atomu O atomu ile yer değiştirir. Bu olay gerçekleşirken yapısal faz değişimi olur. Yani filmler, kübik antibiksbayt yapıdan, hekzagonal vurtzit yapıya geçerek ZnO:N ince filmlere dönüşmüş olur. Kalan N konsantrasyonu ortam, tavlama zamanı ve tavlama sıcaklığına göre değişir (Li ve ark., 2002).

XRD sonuçlarına göre yapılan hesaplamalarda, düzlemler arası uzaklık değeri Bragg yasasına göre

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n= 1, 2, 3, \dots) \quad (3.2)$$

formülü ile belirlenir. Burada λ kristal örgüsüne düşen x-ışınlarının dalga boyu, ($\lambda=0.154$ nm) θ örgüye düşen X-ışınları ile örgünün yüzeyi arasındaki açı, d kristaldeki atomlar arası mesafe veya düzlemler arası uzaklık olarak tanımladığımız ifadedir. Yansıma derecesi n olup, ince filmin kristal örgüsündeki düzlemler arası uzaklık hesaplanacaksa 1 alınır.

Örgü parametrelerinin ölçümü ve tanecik büyüklüğü hesabı ise şu şekildedir: Hegzagonal kristal yapının birim hücreleri a , c gibi iki değişken parametre ve d düzlemler arası uzaklığı

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

eşitliği ile karakterize edilmektedir. Ayrıca hegzagonal sıkı paket yapı için oran $\frac{c}{a} = 1.61836$ dir (Kittel, 1996). Bu eşitlikler kullanılarak örgü parametreleri hesaplanmaktadır.

Düzlemler arası uzaklığı bilinen filmlerin X-ışınlarının kırınım deseninden yararlanıp Scherrer formülü kullanılarak tanecik büyüklükleri hesaplanabilmektedir.

Aşağıda Scherrer formülü ile tanecik büyüklüğünün nasıl hesaplandığı görülmektedir:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B(\text{radyan}) \cos(\theta_b)} \quad (3.4)$$

Denklemdaki λ , kırınımda kullanılan X-ışınının dalga boyu, D toz taneciğinin çapı, B değeri, kırınım deseninde gözlenen maksimum piklerin yarı maksimumdaki genişliklerinin (FWHM de denir) radyan cinsinden değeridir, θ_b dikkate alınan pikin Bragg yansıma açısıdır. Bu denklemden yararlanarak tanecik büyüklükleri tahmin edilebilir.

Optiksel özelliklerini belirlemek için foto spektrometreden alınan veriler kullanılarak analizler yapılmaktadır.

Tek renkli ışık demetinin soğurucu özelliğe sahip örnek üzerine

$$-\Delta I = I_T - I_0 = I_0 \alpha \Delta x \quad (3.5)$$

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

$$\Delta I = -I_0 \alpha \Delta x \quad (3.6)$$

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I_0 \Delta x} \quad (3.7)$$

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

$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha dx \quad (3.8)$$

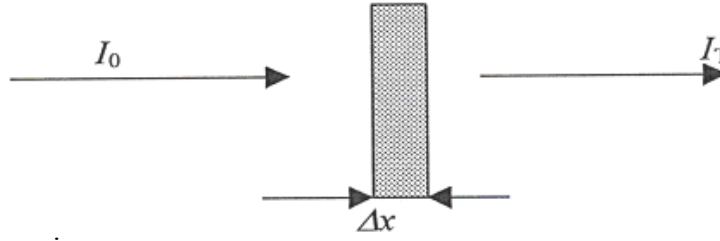
şekline gelecektir. Toplam x kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade, $x=0$ da I_0 ve $x=x$ de I_T olmak üzere entegre edilirse;

$$\int_0^x \frac{dI}{I_0} = -a \int_0^x dx \quad (3.9)$$

$$\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -ax \quad (3.10)$$

$$I_T = I_0 e^{-ax} \quad (3.11)$$

Elde edilen bu üssel soğurma yasasıdır ve Lambert tarafından geliştirilmiştir.



Şekil 3.13. İnce bir tabakadaki soğurma (Meyer, 1972).

Buradan gördüğümüz gibi soğurma için Beer-Lambert yasası:

$$a = \frac{I}{I(I)} \frac{dI(I)}{dx} \quad (3.12)$$

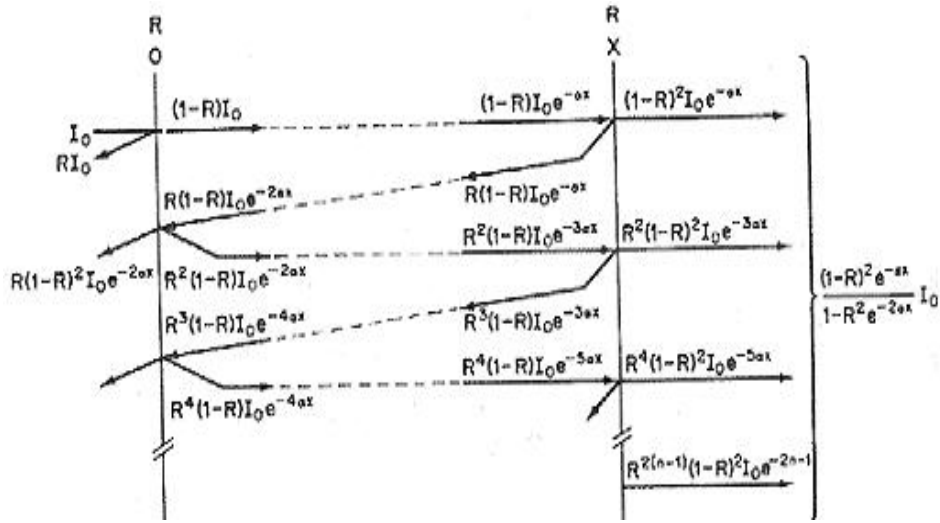
şeklinde yazılabilir. Burada $I(\lambda)$ ışık şiddetini, x ortam içinde gidilen yolu ve a soğurma katsayısını göstermektedir. Yansıma R ;

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (3.13)$$

şeklinde verilebilir. n ve k kırılma indisinin gerçek ve sanal kısımlarıdır. Görünür bölgede k , n den çok küçük olduğundan (3.13) denklemi;

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (3.14)$$

şekline indirgenir. Toplam geçirgenliği ZnO ince film için bulmak için şekilde gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz.



Şekil 3.14. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi (Pankove, 1971).

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

$$I = (1 - R) I_0 \quad (3.15)$$

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise;

$$I = I_0 (1 - R) e^{-ad} \quad (3.16)$$

şeklindedir. Filmden geçen ışık miktarı;

$$I = I_0 (1 - R)^2 e^{-ad} \quad (3.17)$$

olur. Bu şekilde iç yansımalar devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir;

$$I = R^{2n} (1 - R)^2 I_0 e^{-(2n+1)ad} \quad (3.18)$$

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

$$I = (1 - R)^2 I_0 e^{-ad} \left(\sum_r R^{2n} e^{-2n\alpha d} \right) \quad (3.19)$$

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

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.20)$$

Bu iç yansımalar şekilde gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik;

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-ad}}{1 - R^2 e^{-2ad}} \quad (3.21)$$

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

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3.22)$$

T, daha sade bir hal alır. Burada eğer R ve d bilinirse, eşitlik a için çözülebilir.

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad A = -\log_{10} T \quad (3.23)$$

$$T = (1 - R)^2 e^{-ad} \quad (3.24)$$

$$2.3 \log_{10} T = \ln \left[(1 - R)^2 e^{-ad} \right] \quad (3.25)$$

$$-2.3A = \ln(1 - R)^2 - a d \quad (3.26)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[2.3A + \ln(1 - R)^2 \right] \quad (3.27)$$

elde edilir. Soğurma katsayısı, denklemdeki R yansıma değeri içeren kısmı ihmal ederek hesaplanmaktadır. A ifadesi spektrometreden aldığımız soğurma verileridir. Kısaca,

$$a = \frac{1}{d} [2.3A] \quad (3.28)$$

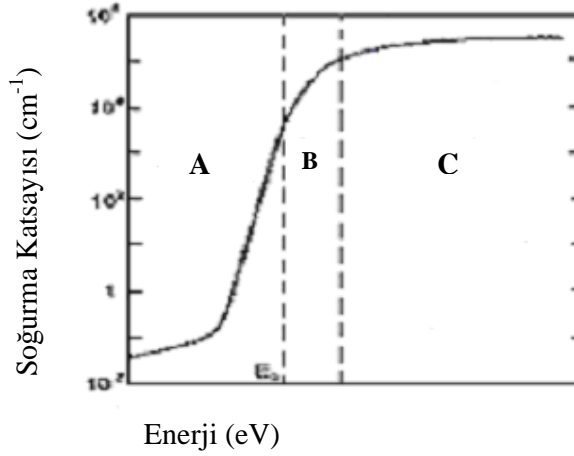
Diğer soğurma katsayısı hesaplama formülü ise,

$$a = -\frac{1}{d} \left[\ln \left(\frac{T}{100} \right) \right] \quad (3.29)$$

Soğurma katsayısı hesaplanıp optik karakterizasyonda kullanılabilir.

Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerjeye göre değişimi şekil 3.15' te görülmektedir. Burada işaretlenen A bölgesi enerji aralığındaki yapı kusurlarının oluşturduğu elektron enerji durumlarına bağlı soğurma olup $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ dir. B bölgesi Urbach kuyruğu denen değerlik ve iletkenlik bandı elektron enerji durumlarının uzantılarının oluşturduğu ($1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) bölgedir. Bu bölgeler

arasındaki sınırlar kesin değil, içi içe girmiş haldedir. Yarıiletkenin yasak enerji aralığı B bölgesine düşer. Ölçülen soğurma katsayısından E_g aşağıdaki yöntem ve yaklaşımlar kullanılarak hesaplanabilir. C bölgesi ise banttan banda geçişlerin oluşturduğu bölge olup fotoiletkenlik yöntemiyle bile tamamı ölçülemeyen $\alpha > 10^4$ cm^{-1} bölgesidir.



Şekil 3.15. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi. (Mott, 1979)

Doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerde soğurma katsayısı olarak

$$a(h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.30)$$

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

İnce filmin kalınlığını belirlemek için, bir boyutta +x yönünde ilerleyen bir elektromanyetik dalga;

$$E = E_0 e^{i2\pi\nu(t - \frac{x}{v})} \quad (3.31)$$

bağıntısı ile verilir. Burada E , E_0 elektrik alanı, v , elektromanyetik dalganın ortam içindeki hızını, n , frekansını, t ise zamanı göstermektedir. Elektromanyetik dalga n kırılma indisli, x kalınlıklı bir film içine girdiğinde film çıkışındaki düzlem dalganın faz değişimi;

$$q = \frac{n}{c} 2pnx = 2p \frac{n}{l} x \quad (3.32)$$

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

$$x = \frac{(2m+1)\lambda}{2n} \quad (\text{yapıcı girişim}) \quad (3.33)$$

$$x = \frac{(2m+1)l}{4n} \quad (\text{yıkıcı girişim}) \quad (3.34)$$

Böylece ince bir filmden çıkan elektromanyetik dalganın şiddeti $\cos\theta$ gibi bir faz farkıyla modüle edilmiş olur (Pankove, 1971).

İki ardışık tepe değerlerinin gözleendiği λ_1 ve λ_2 dalga boylarının farkı alınırsa eşitlik (3.118) den;

$$n = \frac{1}{\left(\frac{1}{\Delta l}\right)^x} \quad (3.35)$$

bulunur. Eşitlikten kırılma indisi bilindiğinde, film kalınlığı ya da diğer yönüyle kırılma indisi hesaplanabilir. Eğer farklı dalga boylarına ait farklı kırılma indisleri olursa, denklem şu şekilde yazılabilir. Bu denklem ardışık iki maksimum tepe değeri için geçerli olan ifadedir.

$$x = \left\{ 2 \left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right] \right\}^{-1} \quad (3.36)$$

Kalınlık hesabında kullanılan kırılma indisini bulabilmek için birkaç yöntem bulunmaktadır. Bunlardan birisi ince filmlerin girişim deseninin varlığından dolayı zarf yöntemidir.

Kırılma indisi, birçok çalışmada zarf metodu kullanılarak belirlenmiştir. Zarf metodunda, geçirgenlik eğrisi bir zarf içine alınır. En üst ve en alt zarflara belirli dalga boylarına karşılık gelen T_{max} ve T_{min} değerleri belirlenmektedir. Aşağıdaki Formül kullanılarak kırılma indisi hesaplanmaktadır.

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (3.37)$$

Burada N,

$$N = \frac{(n_s^2 + 1)}{2} + 2n_s \frac{(T_{max} - T_{min})}{T_{max} T_{min}} \quad (3.38)$$

ile tanımlanır ve n filmin kırılma indisi, n_s cam alt tabanın kırılma indisi ve değeri 1.53' tür (Gümüş, 2006).

3.4. ZnO' nun Fotoiletkenlik Özelliklerinin Belirlenmesi

Tarihsel olarak fotoiletkenlik konusu, ilk olarak bir telgraf şirketinde elektrikçi olan Willoughby Smith tarafından araştırıldı. Willoughby Smith Xerografi' nin gelişiminde oldukça önemli olan selenyum (Se) elementi üzerine incelemelerde bulunmuştur. Smith, deniz altındaki telgraf kabloları testinde Se çubuğu bir resistör gibi kullanarak ışık sızdırmayan bir kutu içerisinde bir ışık kaynağı meydana getirip getirmediklerini inceleyerek kabloların yük dirençlerini bulmuştur.

Fotoiletkenlik, bir malzeme aydınlatıldığında, malzemenin optik soğurma sonucu elektriksel iletkenliğindeki değişimdir. Katılarda fotoiletkenlik, ikiye ayrılır. Birinci kısımda, serbest taşıyıcıların tuzak seviyelerinde yakalanması veya tuzaklanmış taşıyıcıların serbest kalması ve bu taşıyıcıların rekombinasyon olaylarını içerir. Bu olaylar çerçevesinde yapılan hesaplamalar τ_n , tuzaklanma süresi, τ_r , serbest kalma süresi, τ_o , mikroskobik ömür süresi, G üretim oranı, tuzak seviyeleri ve rekombinasyon merkezlerinin sayıları ve tipleri gibi bazı parametrelerin hesaplanmasına olanak sağlar. İkinci kısmı ise uygun kuantum mekaniksel dalga fonksiyonu yardımıyla geçişlerin hesaplanması ile ilgilidir. Karanlık akım için akım yoğunluğu,

$$J=nev_{dr} \quad (3.39)$$

Burada n, elektron yük taşıyıcılarının yoğunluğu, e, elektron yükü, v_{dr} elektronun sürüklenme hızıdır. Mobilite, (3.40) denklemi olduğundan (3.41) denkleme dönüşebilir.

$$\mu=v_{dr}/E \quad (3.40)$$

$$J=ne\mu E \quad (3.41)$$

Burada E elektrik alandır. Buradan iletkenlik yazılırsa,

$$\sigma=J/E=ne\mu \quad (3.42)$$

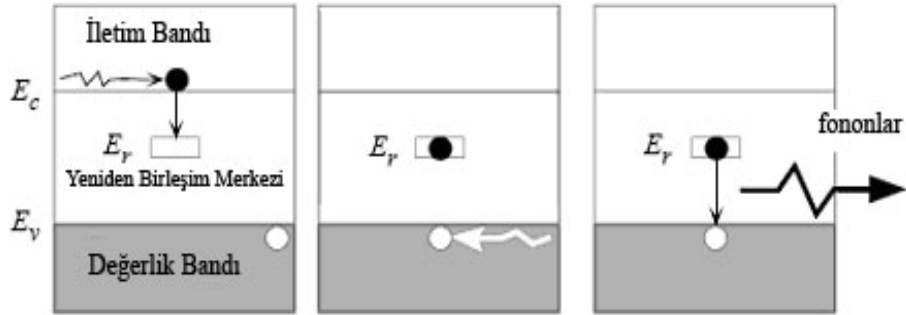
μ_n elektron mobilitesi, benzer şekilde μ_p deşik mobilitesi olmak üzere, hem elektronlar hemde deşikler için formül düzenlenirse fotoiletkenlik şu hale gelir (Şahin, 1999).

$$\Delta\sigma_{ph}=e(\Delta n\mu_n+ \Delta n\mu_p) \quad (3.43)$$

3.4.1. Yarıiletkenlerde Elektron-Deşik Rekombinasyonu

3.4.1.1. Direk Olmayan Rekombinasyon Kinetikleri

Direk olmayan yasak enerji bant aralığına sahip yarıiletkenlerde rekombinasyon mekanizmaları, yeniden birleşim merkezleri içerirler. Yeniden birleşim olurken momentumun şekilde gösterildiği gibi korunması gerekir.



Şekil 3.16. Silisyum materyalde orta seviyeye yakın bir yerde E_r enerji seviyesinde lokalize olmuş yeniden birleşim merkezi aracılığıyla rekombinasyon (Kasap, 2001)

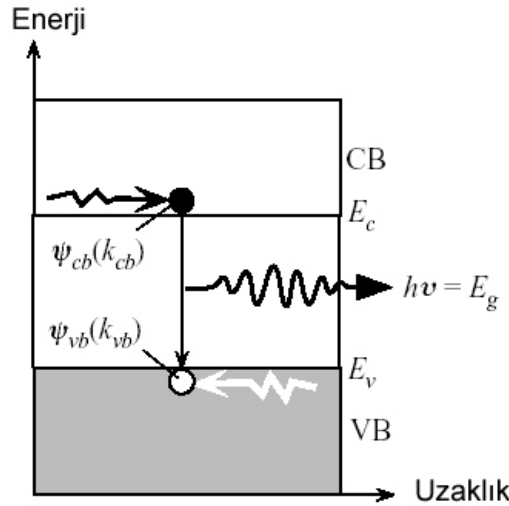
Elektron, E_r enerji seviyesinde bulunan yeniden birleşim merkezi tarafından yakalandığında rekombinasyon meydana gelir. Elektron yakalanır yakalanmaz p-tipi yarıiletkenlerde deşiklerin sayısı elektronların sayısından çok olduğundan deşik ile rekombinasyona uğrar. Diğer bir deyişle, çoğunluk taşıyıcıları rekombinasyon oranını sınırladığından azınlık taşıyıcılarının esas yakalanma işlemi yeniden birleşim merkezinde gerçekleşir. Bu nedenle τ_e elektron için rekombinasyon zamanı olmak üzere elektronlar merkez tarafından yakalanacağından, τ_e ' yi şu şekilde ifade edebiliriz.

$$t_e = \frac{1}{S_r N_r u_{th}} \quad (3.40)$$

Denklemden 3.40' ta \S merkezin yakalama (veya rekombinasyon) tesir kesitini, N_r merkezin konsantrasyonunu ve u_{th} ' de $(1/2)m_e^* u_{th}^2 = (3/2)kT$ ile verilen termal hız etkisi olarak alabileceğimiz iletim elektronlarının hızını ifade etmektedir.

Denklemin 3.40 az miktarda doldurulma durumlarında ($p_{po} \gg n_p$ olduğu durumlarda) mantıklı sonuçlar verir. Daha genel direkt olmayan rekombinasyon durumları için Shockley-Read-Hall istatistiği olarak adlandırılan istatistik ile açıklanmaktadır. Bu istatistik, düşük doldurma seviyeleri için çok ideal fiziksel durumlar için türetilmiştir.

3.4.1.2. Direkt Rekombinasyon Kinetikleri



Şekil 3.17. GaAs' de direkt rekombinasyon. $k_b = k_{vb}$ olduğundan momentum korunumu istenilen gibidir. (Kasap, 2001)

Yukarıdaki şekilde CB, iletim bandını, VB, valans yani değerlik bandını göstermektedir. Burada katkılanmış GaAs gibi direkt bant aralığına sahip p-tipi yarıiletkenlerde oluşan rekombinasyon olayı göz önüne alınmaktadır. Rekombinasyon Şekil 3.17' de gösterilen bir elektron-dışık çiftinin direkt olarak karşılaşmasını içerir.

Burada fazlalık elektron ve deşiklerin enjekte edildiği varsayılmaktadır, Δn_p fazlalık elektron konsantrasyonu ve Δp_p de fazlalık deşik konsantrasyonudur. Δn_p nin sadece rekombinasyon ve ısısal yeniden oluşum ile kontrol edilebildiği varsayılmaktadır. Rekombinasyon oranı $n_p p_p$ ile, ısısal yeniden oluşum $n_{po} p_{po}$ ile orantılı olacaktır. Karanlık durumda meydana gelen dengede, ısısal yeniden oluşum oranı rekombinasyon oranına eşittir. Bu durumda ikisi de $n_{no} p_{po}$ ile orantılıdır. Δn_p nin değişim oranı

$$-\frac{\partial \Delta n_p}{\partial t} = B[n_p p_p - n_{po} p_{po}] \quad (3.41)$$

Denklem 3.41 de görülen B, direk yeniden birleşim yakalama katsayısı olarak adlandırılan bir orantı sabitidir.

3.4.1.2.(1). Düşük Seviyeli Enjeksiyon ($n_{po} \ll \Delta n_p \ll p_{po}$)

Düşük seviyeli enjeksiyon ile $n_p \approx \Delta n_p$ ve $p_p \approx p_{po} + \Delta p_p \approx p_{po} \approx N_a$ (alıcı katkılama konsantrasyonu) olur. Bundan dolayı bu yaklaşım ile 3.41 denkleminde

$$-\frac{\partial \Delta n_p}{\partial t} = B p_{po} \Delta n_p \quad (3.42)$$

şeklinde elde edilir.

(3.42) eşitliği ile yeniden birleşim zamanı τ_r nin tanımı ile karşılaştırıldığında

$$-\frac{\partial \Delta n_p}{\partial t} = \frac{\Delta n_p}{\tau_r} \quad (3.43)$$

olur. Gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra

$$t_r = \frac{1}{Bp_{po}} = \frac{1}{BN_o} \quad (3.44)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik düşük seviyeli enjeksiyon şartları altında geçerlidir.

3.4.1.2.(2). Yüksek Seviyeli Enjeksiyon ($\Delta n_p \gg p_{po}$)

Bu şartı denklem (3.41)' de kolayca gösterebiliriz.

$$-\frac{\partial \Delta n_p}{\partial t} = B \Delta n_p \Delta p_p = B (\Delta n_p)^2 \quad (3.45)$$

$$t = \frac{1}{B \Delta p_p} = \frac{1}{B \Delta n_p} \quad (3.46)$$

Denklem (3.40)' tan yüksek seviyeli enjeksiyon şartları altında τ_e ömrünün enjekte edilmiş taşıyıcı konsantrasyonu ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Fotoüretim oranı rekombinasyon oranına eşit olduğu zaman kararlı duruma ulaşılabacaktır. Bu denklem (3.47) ile ifade edilir.

$$G_{ph} = \left(\frac{\partial \Delta n_p}{\partial t} \right)_{yenidenbirleşim} = B [n_p p_p - n_{po} p_{po}] \quad (3.47)$$

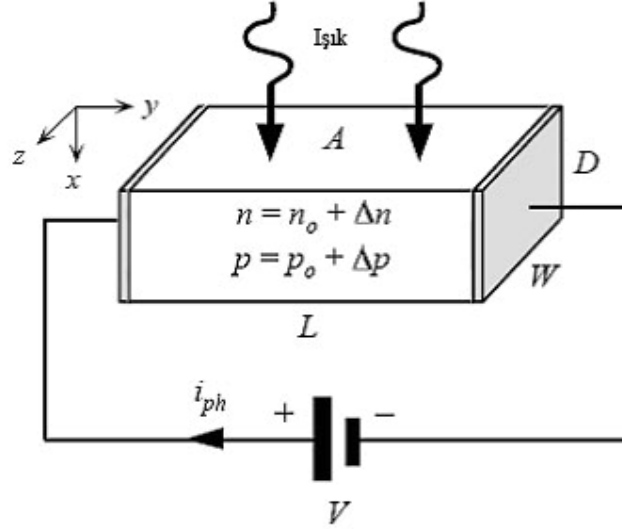
3.4.2. Fotoiletkenliğin Elemanları

Fotoiletkenlik, foton soğurulduğunda üretilen serbest taşıyıcıların sayısındaki artış ile sonuçlanan elektriksel iletkenlikteki değişme (artma veya azalma) olarak tanımlanır.

Fotoiletkenlik işlemi, peş peşe meydana gelen veya eş zamanlı olarak gerçekleşen olaylar dizisini içerir. Bu nedenle fotoiletkenlik karşımıza karmaşık bir

olgu olarak çıkar; fakat malzemenin fiziksel özelliklerinin anlaşılması açısından oldukça önemlidir.

3.4.2.1. Düzgün Hacim Soğurması İçin Yarıiletken Eşitlikler



Şekil 3.18. L uzunluğunda, W genişliğinde ve D derinliğinde kalın bir dilim halinde olan yarıiletkenin λ dalga boylu ışık ile aydınlatılması (Kasap, 2001)

Fotoiletken detektörler tipik olarak basit bir metal-fotoiletken-metal yapıya sahiptirler. Bu yapı Şekil 3.18 de şematik olarak gösterilmiştir. İki elektrot, çalışılmak istenen dalga boylarında, istenilen kuantum verimi ve soğurma katsayısına sahip olan bir yarıiletkene takılır. Fotonlar yarıiletken ve fotoüretim elektron-deşik çiftleri tarafından soğurulur. Bunların sonucunda yarıiletkenin iletkenliği artar. Bu artıştan dolayı Şekil 3.18 de gösterildiği gibi oluşan I_{ph} fotoakımı olan dış akımdaki artıştır.

Fotoiletkenin ani bir basamak ışığı ile aydınlatıldığını varsayalım. Birim saniyede birim alan başına düşen foton miktarı Γ_{ph} olarak gösterilirse buradan Γ_{ph} yi $\Gamma_{ph} = L_0/h\nu$ şeklinde ifade edebiliriz. Burada $h\nu$ fotonun enerjisi, L_0 ışık yoğunluğudur.

Asıl soğurulan ışık yoğunluğu L_{ab} (birim saniyede birim alan başına soğurulan enerji)

$$L_{ab} = T.L_0[1 - \exp(-aD)] \quad (3.48)$$

olur. Bu ifadede T hava-yarıiletken yüzey geçirgenliği, L_0 yarıiletken üzerindeki ışık yoğunluğunu, a ise soğurma katsayısını göstermektedir. Şekil 3.18' de aydınlanan yüzeyde olan uzaklığın fotoüretime olan oranındaki değişim ihmal edilerek problem basitleştirilmeye çalışılmıştır. Her x noktasındaki ışık yoğunluğu $T.L_0 \exp(-ax)$ dir ve g_{ph} , x uzaklığı ile azalır. Hesaplamalar yapılırken g_{ph} ' nin uzaysal değişimi ihmal edilerek bunun yerine fotoiletkenin D kalınlığının fotoüretim etkisine oranının hesabı yapılmıştır. Zamana bağlı olarak g_{ph} fotoüretimi $g_{ph}=g_{ph}(t)$ şeklinde ifade edilebilir. Buna ek olarak Şekil 3.18' de gösterilmiş olan LxW fotoiletken alanında ışıklandırmanın düzgün olduğu varsayılmıştır.

Bir yarıiletkenin kuantum etkisi η , soğurulan foton başına fotoüretilen serbest elektron deşik çiftlerinin sayısı olarak tanımlanır. Fotoüretim işlemi %100 verimli bir işlem değildir; ve soğurulan her foton serbest elektron-deşik çifti oluşturmaz. Sadece soğurulan fotonların bir kısmı serbest elektronları üretir. Bu bilgiler ışığında birim saniyede birim hacim başına üretilen elektron-deşik çiftlerinin sayısı bir başka deyişle birim hacim başına fotoüretim oranı g_{ph} , şu şekilde ifade edilebilir.

$$I_{ph} = \frac{ehl t (m_e + m_h) T.L_0 [1 - \exp(-aD)]}{hc} \left(\frac{W}{L}\right)V \quad (3.49)$$

Herhangi bir andaki elektron konsantrasyonu n (fotoüretim elektronlarını içeren) ve karanlıktaki termal denge konsantrasyonu n_0 olmak üzere fazlalık elektron konsantrasyonu olan Δn , $\Delta n = n - n_0$ şeklinde ifade edilebilir. Fotoüretim için $\Delta n = \Delta p$ dir. Anlık fazlalık elektron konsantrasyonunu değiştiren yeniden birleşim ve yeniden oluşum olarak adlandırılan iki karşıt olay vardır.

Fazlalık elektron konsantrasyonundaki artış oranı = Fazlalık elektronların yeniden oluşumu oranı – Fazlalık elektronların yeniden birleşim oranı

T fazlalık elektronların yeniden birleşim zamanı olmak üzere,

$$\frac{d\Delta n}{dt} = g_{ph} - \frac{\Delta n}{t} \quad (3.50)$$

olur. Bu eşitlik, fotoüretime (Δn artışına eğilimli) ve yeniden birleşime (Δn azalışına eğilimli) göre Δn fazlalık yük taşıyıcı konsantrasyonunun anlık oranını gösteren “yariletken oran eşitliği” dir. Denklem (3.50) elde edilirken çeşitli varsayımlar yapılmıştır. Bunlardan en önemlileri örnek alanın üzerinin düzgün aydınlatıldığı, bu da Δn ' nin sadece zamana bağımlı (uzaysal bağımsız değil) olması ile mümkün olur, örneğin zayıf doldurma altında ($\Delta n \ll$ çoğunluk yük konsantrasyonu durumunda) veya yeniden birleşim oranı yeniden birleşim merkezlerinin konsantrasyonu tarafından belirlendiğinde τ sabit veya Δn ' den bağımsız olduğu durumlardır. Bu durumda direkt olmayan yeniden birleşim (3.52) denklemi ile ifade edilir.

$$t = \frac{1}{S_r u_{th} N_r} \quad (3.51)$$

Denklem (3.51)' de S_r yeniden birleşim merkezinin yakalama tesir kesitini, u_{th} yük taşıyıcıların termal hızını (m_e elektronların etkin kütlesi olmak üzere $\frac{1}{2} m_e u_{th}^2 \approx \frac{3}{2} kT$, N_r de yeniden birleşim merkezlerinin konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Denklem 3.50 de, g_{ph} ' in sabit olduğu durumda, Δn ' ninışık saçıldığı andan $t \rightarrow \infty$ (ya da $t \gg \tau$) durumuna ulaşana kadar üssel olarak artacağı açık olarak görülmektedir. (3.50) denklemi sifıra eşitlendiği takdirde kararlı durumdaki fazlalık taşıyıcı konsantrasyonu bulunabilir. Bu durumdaki fazlalık taşıyıcı konsantrasyonu denklem (3.52) şeklinde yazılır.

$$\Delta n = t g_{ph} = \frac{thl L_{ab}}{hcD} \quad (3.52)$$

Bir yarıiletkenin iletkenliği, $\sigma = e\mu_e n + e\mu_h p$ eşitliği ile ifade edilir ve iletimdeki değişim fotoiletkenlik olarak adlandırılır.

$$\Delta\sigma = \sigma_{ph} = e\mu_e \Delta n + e\mu_h \Delta p \quad (3.53)$$

Elektronlar ve deşikler çift oluşturduklarından $\Delta n = \Delta p$ olur. Böylece (3.53) denklemi (3.54) denklemine dönüşür.

$$\Delta\sigma = e\Delta n (\mu_e + \mu_h) \quad (3.54)$$

(3.52) denklemiyle ifade edilen Δn değeri denklem (3.54) denkleminde yerine koyulduğunda kararlı durum fotoiletkenliği elde edilir.

$$s_{ph} = \frac{ethl (m_e + m_h) L_{ab}}{hcD} \quad (3.55)$$

$$s_{ph} = \frac{ethl (m_e + m_h) TL_o [1 - \exp(-aD)]}{hcD} \quad (3.56)$$

Kararlı durum fotoakımı i_{ph} ($t \gg \tau$ olduğu durumda) = I_{ph} , (3.57) ve (3.58) denklemleriyle ifade edilebilir.

$$I_{ph} = \frac{W D s_{ph}}{L} V \quad (3.57)$$

$$I_{ph} = \frac{ehl t (m_e + m_h) TL_o [1 - \exp(-aD)]}{hc} \left(\frac{W}{L}\right) V \quad (3.58)$$

Verilen bir voltaj uygulaması için geniş fotoakımda geometrinin geniş W aralığına sahip ve kısa L uzunluğuna sahip olması istenir. (3.56) denkleminde σ_{ph} fotoiletkenliğinin L_o ışık yoğunluğu ile lineer bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum sadece Δn , τ dan bağımsız olduğu zaman mümkündür. Bu tip yeniden

birleşim monomoleküler yeniden birleşim olarak adlandırılan yeniden birleşim oranının fazlalık taşıyıcı konsantrasyonu ile orantılı olduğu bir yeniden birleşim modelidir. Bu tip yeniden birleşimde tek tip fazlalık taşıyıcı vardır, diğer bir deyişle Δn ve $\Delta p'$ den sadece biri mevcuttur $\Delta n'$ nin çoğunluk taşıyıcıdan çok küçük olduğu yerlerde zayıf doldurma dikkate alınır. Bir fazlalık taşıyıcı bir yeniden birleşim merkezi tarafından tutulur tutulmaz bir çoğunluk taşıyıcı ile birleşir ve gözden kaybolur. Böylece yeniden birleşim oranı azınlık taşıyıcı konsantrasyonu ile belirlenir.

3.4.2.2. Basamak Şeklinde Aydınlatma ve Geçiş Fotoakımı

Bu bölümde $t=0$ ile $t=t_{\text{off}}$ ($t_{\text{off}} \gg$ azınlık taşıyıcı yeniden birleşim ömrü τ olmak üzere) zaman aralığında basamak şeklinde bir aydınlatmaya tabi tutulan n tipi yarıiletkenin azınlık taşıyıcı konsantrasyonu tanımlanacaktır. Fazlalık taşıyıcı konsantrasyonu bilindiğinden dolayı ve fazlalık taşıyıcı konsantrasyonu fotoakım ile orantılı olduğundan geçiş fotoakımı belirlenebilir.

Düzgün bir basamak aydınlatması altında g_{ph} 'ı sabit alınarak (3.50) denklemi $0 < t < t_{\text{off}}$ aralığında integre edildiğinde

$$\ln(g_{\text{ph}} - [\Delta p_n / t]) = -\frac{t}{\tau} + c_1 \quad (3.59)$$

(3.59) denklemi elde edilir. Bu ifadede c_1 integral sabitidir.

Sınır şartları ($t = 0$ da, $\Delta p_n = 0$) uygulandığında $c_1 = g_{\text{ph}}$ olarak bulunur; ve çözüm (3.60) denklemi halini alır.

$$\Delta p_n(t) = t g_{\text{ph}} [1 - \exp(-t/\tau)] ; \quad 0 < t < t_{\text{off}} \quad (3.60)$$

Aydınlatma açılır açılmaz azınlık taşıyıcı konsantrasyonu kararlı durum değerine doğru bir artış gösterir.

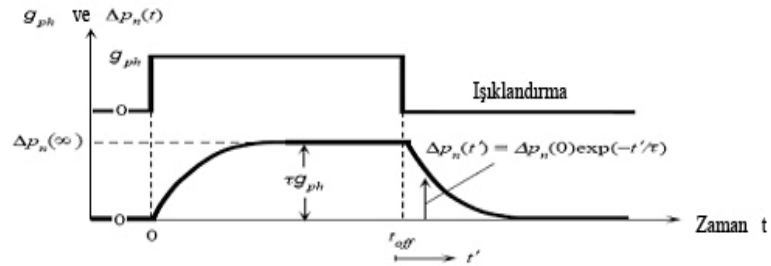
Aydınlatmanın kapatıldığı anı göz önüne alacak olursak, eğer $t_{\text{off}} \gg \tau$ olduğu varsayımı yapılırsa (3.52) denkleminde $\Delta p_n(t_{\text{off}}) = \tau g_{ph}$ olarak bulunur. $t = t_{\text{off}}$ aracılığıyla ölçülebilen bir zaman (t') belirlenebilir. $t' = t - t_{\text{off}}$ olarak seçildiği takdirde $\Delta p_n(t' = 0) = \tau g_{ph}$ olur. (3.52) denklemini $t > t_{\text{off}}$ ve $t_{\text{off}} > 0$ da $g_{ph} = 0$ şartları altında çözümlenirse

$$\Delta p_n(t) = \Delta p_n(0) \exp(-t'/\tau) \quad (3.61)$$

$\Delta p_n(0)$ gerçekte $t' = 0$ da Δp_n ' nin sınır koşullarında aldığı sabit bir değerdir, diğer bir deyişle integral sabitidir. $t' = 0$ ve $\Delta p_n = \tau g_{ph}$ değerlerini yerlerine yerleştirdiğimiz takdirde

$$\Delta p_n(t) = \tau g_{ph} \exp(-t'/\tau) \quad (3.62)$$

τ zamanında azınlık taşıyıcı yeniden birleşimine eşit bir zaman sabiti ile ışık kapatıldığı andan itibaren fazlalık taşıyıcı konsantrasyonunun üssel olarak azaldığı görülmektedir. Azınlık taşıyıcı konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 3.53' de gösterilmektedir.



Şekil 3.19. Azınlık taşıyıcı konsantrasyonunun zamanla değişimi (Kasap, 2001)

Şekil 3.19' da aydınlanma $t=0$ da açılmış, $t=t_{\text{off}}$ da kapatılmıştır. Fazlalık azınlık taşıyıcı konsantrasyonu zaman sabiti τ ile kararlı durum değerine doğru üssel olarak artar. Aydınlanma kapatıldıktan sonra fazlalık azınlık taşıyıcı konsantrasyonu sifira doğru üssel olarak azalır.

Geçiş fotoakımının sonucunda ışık açıldığında ve kapatıldığında, $\Delta p_n(t)$ fazlalık taşıyıcı konsantrasyonu aşağıdaki gibi bir davranış gösterir.

$$i_{ph}(t) \propto \Delta p_n(t) \quad (3.63)$$

Bu durumda sürüklenme mobilitesinin aydınlanmadan etkilendiği varsayılabilir. Fotoenjeksiyon yük taşıyıcıları konsantrasyonu ile τ' nun hemen hemen hiç değişmediği varsayılabilir. Bu varsayım sadece zayıf enjeksiyon altında veya yeniden birleşim merkezlerinden geçerek dolaylı yeniden birleşim altında geçerlidir. (3.63) denklemi monomoleküler yeniden birleşim kinetikleri altında fotoiletkenliği gösterir (Özbayraktar, 2006).

3.4.3. Yarıiletkenlerde Eşit ve Eşit olmayan Elektron ve Deşik Ömürleri

Yük nötrleşmesi şartı ile yeniden birleşim merkezlerinde ortaya çıkmak zorunda olan elektron ve deşik yoğunlukları arasındaki farklılığın elektronlar veya deşiklerden herhangi birisinin yoğunluğu ile kıyaslandığında çok küçük olması gerekmektedir. Bu yüzden elektron ve deşik yoğunlukları hemen hemen eşittir. Yani aynı zamanda ömürlerinin de eşit olmak zorundadır.

Elektron ve deşik ömürleri eşit olduğu durumda, durum şu şekildedir: ilk olarak azınlık yük taşıyıcılarını ele alalım. Burada azınlık yük taşıyıcısı ısısal taşıyıcıların daha az yoğunluklu olanları anlamına gelmektedir. Isıl yoğunluklar üzerindeki varsayımlarından dolayı sadece bir Fermi düzeyleri bulunmaktadır. Bu Fermi düzeyi karanlık veya ısısal denge Fermi düzeyi olarak adlandırılmaktadır. Bir elektronun bulunduğu durum ise lokalize olmuş bir elektronun ısısal olarak iletkenlik bandına uyarılması olasılığı ve serbest bir deşik tutma olasılığına eşit olacaktır. Bu şart aşağıdaki denklem ile verilir

$$v_n^* \exp\left[\frac{|D_n \cdot E_c|}{kT}\right] = P_0 v S_p \quad (3.64)$$

Burada P_0 deşiklerin ısı yoğunluğudur. Denklem $|D_n, E_c|$ için çözülrse şu hale gelir,

$$|D_n, E_c| = kT \ln \frac{v_n^*}{P_0 v S_p} = kT \ln \left(\frac{v_n^* S_n}{P_0 v S_n S_p} \right) \quad (3.65)$$

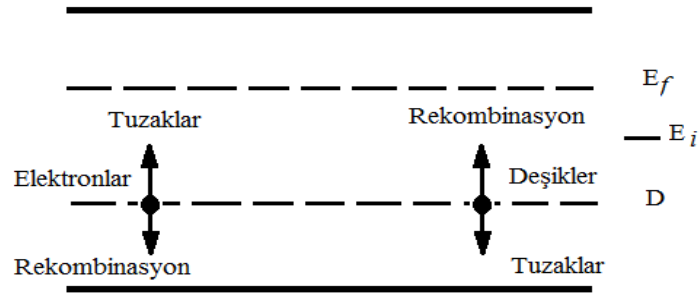
ayrıntılı bir eşitlikten,

$$\frac{v_n^*}{v S_n} = N_c \quad (3.66)$$

Olarak yazılır ve $N_c = N_v$ yaklaşımı yapılabilir. Çünkü değerleri logaritmik olarak ortaya çıkar. Bu yaklaşım ile (3.66) denklemini şu hale dönüştür,

$$|D_n, E_c| = kT \left[\ln \frac{N_v}{P_0} + \ln \frac{S_n}{S_p} \right] = |E_f, E_v| + k \ln \frac{S_n}{S_p} \quad (3.67)$$

$S_n = S_p$ için denklem, E_f 'nin değerlik bandından olduğu kadar D_n ' de iletkenlik bandından o kadar uzaktadır diye yorumlanabilir. Gerçekte D_n yasak bölgenin yaklaşık ortasından yansıtılmış olan E_f nin ayna görüntüsüdür. Bu basit ayna kavramına eklenecek olan düzeltme terimi $kT \ln(S_n/S_p)$ ' dir (Rose, 1978).



Şekil 3.20. Yarıiletkenlerde çeşitli enerji düzeylerinde durumların önemli işlevleri (Rose, 1978)

D_p ' nin D_n gibi aynı enerji düzeyinde lokalize olduğu varsayımında, ilgileneceğimiz sadece bir enerji düzeyi olacaktır. Şekil 3.20 de görüldüğü gibi D ile

gösterilen tek bir düzey belirlenecektir. Elektron ve deşikler için D' nin önemi bu şekil üzerinde gösterilmektedir.

Optik uyarılmış deşiğin ömrü seçilirse, D üzerindeki birçok elektronla dolu durumlar böyle deşikler için yeniden birleşme durumları olacaktır. D_n ve E_f arasındaki durumlara genellikle elektronlar lokalize oldukları için dolu anlamına gelirler. E_f ve E_c arasında yer alan bu durumlar rekombinasyon için hızlı bir şekilde etkisiz olurlar. Çünkü elektronlar tarafından doluluğu E_f' den uzaklaştıkça üstel olarak sıfıra doğru yaklaşır. Aynı zamanda D ve E_v arasındaki durumlar D den aşağı doğru uzaklaştıkça yeniden birleşim merkezleri olarak hızlı bir şekilde etkisiz olurlar. D' nin tamından dolayı bu durumlar deşik tuzakları gibi hareket ederler. D' nin altındaki durumlarda olduğu gibi E_f' nin üzerindeki durumlar için ölçüm faktörü $\exp(-\Delta E/kT)$ olarak verilir. Burada ΔE göz önüne alınan durumlarda E_f ve D arasındaki enerji aralığıdır. E_f ve D arasındaki durumlar, deşikler için tamamıyla yeniden birleşim merkezi olarak hesap edilir. Aynı zamanda bu düzeylerin dışında yer alan durumlar Boltzman faktörü ile hızlı bir şekilde sıfıra giderler.

Elektron ve deşik ömürleri eşit olmadığı durum, çoğunluk yük taşıyıcılarının azınlık yük taşıyıcıların ömrüne eşit olmadığı durum anlamına gelmekte ve ayrı bir hesaplama yöntemi kullanılmaktadır.

Çoğunluk yük taşıyıcılarının ömrü için basit hesaplama yöntemi bulunmamaktadır. Bu problemin çözümündeki karmaşıklık bir perturbasyon tartışmasından elde edilen elektronların deşik ömürlerine oranı için aşağıdaki bağıntı kullanılacaktır (Rose, 1978).

$$\frac{\tau_n}{\tau_p} = \frac{(n_0+n_1)S_n+(n_r+p_0+p_1)S_p}{(n_0+n_1+p_r)S_n+(p_0+p_1)S_p} \quad (3.68)$$

Burada n_1 ve p_1 serbest elektron ve serbest deşik yoğunluklarıdır. Fermi düzeyi yeniden birleşim merkezleri düzeyinde ise ortaya çıkmaktadırlar. Bir çok problem için (3.68) denklemi basit bir hale getirilebilmektedir. Örneğin eğer malzeme n tipi bir materyal ise, yeniden birleşme durumları yasak aralığın ortasından

daha yukarıda yer alıyorsa, çoğunlukla p_o ve p_l , n_o ve n_l ile karşılaştırıldığında ihmal edilir. Bu durumda denklem şu hale dönüşür,

$$\frac{\tau_n}{\tau_p} = \frac{(n_o+n_l)S_n+n_rS_p}{(n_o+n_l)S_n+p_rS_n} \quad (3.69)$$

Denklem (3.68)' den ömürlerin eşit olması için gereken koşul, n_oS_n veya n_lS_n 'nin, n_rS_p ve p_rS_n nin her ikisinden de büyük olması durumudur. Bu optik yük taşıyıcılarının hemen hemen var olan küçük yoğunluklarına ait perturbasyon problemi için ömürlerin eşit olması şartıdır. Ömürlerin eşit olması için daha basit bir şart şudur: rekombinasyon yoğunluklarından daha fazla olan optik olarak üretilmiş yoğunluklar yüksek miktarlarda tutulurlar. Yeteri kadar büyük olan n_r ve p_r için (3.69) denklemi şu hale getirilir.

$$\frac{\tau_n}{\tau_p} = \frac{n_rS_p}{p_rS_n} \quad (3.70)$$

$$\tau_n = \frac{1}{p_r v S_n} \tau_p = \frac{1}{n_r v S_p} \quad (3.71)$$

$n_rS_p > n_oS_n > p_rS_n$ durumunda Fermi düzeylerinin rekombinasyon durum düzeyinden yukarıda olduğu varsayılırsa,

$$\frac{\tau_n}{\tau_p} = \frac{n_rS_p}{n_oS_n} \quad (3.72)$$

$$\tau_n = \frac{1}{n_o v S_n} \tau_p = \frac{1}{n_r v S_p} \quad (3.73)$$

olarak bulunur. Bu iki uç noktanın seçilmesinin sebebi, denklemler (3.71) ve (3.73) denklemlerindeki çoğunluk yük taşıyıcısı olan elektronların ömürlerinin rekombinasyon durum yoğunluğu veya serbest yük taşıyıcı yoğunluğunun ikisinden birinin üzerinde bağımlı olabileceğini göstermektir.

Optik yük taşıyıcıların daha büyük yoğunlukları için rekombinasyon merkezlerinde optik olarak üretilen deşiklerin yoğunluğu serbest elektronların optik yoğunluğuna hemen hemen eşit olacaktır ve rekombinasyon merkezlerindeki deşiklerin ısı yoğunluğunu arttıracaktır.

$$\tau_n = \frac{1}{n_o v S_n} \quad (3.74)$$

Bu durumda, τ_n (3.74) denkleminde dönüşecektir (Rose, 1978).

3.5. Yüzey Rekombinasyonları

Çoğunluk taşıyıcıların rekombinasyonu sadece yarıiletken kristal içinde meydana gelmez. Aynı zamanda kristal yüzeyinde de meydana gelir. Atomların periyodikliği kristal yüzeyinde kesilir ve yüzey yarıiletken ve diğer materyal arasında ara yüzey olarak davranır. Yüzeyde rekombinasyon hızı (genellikle daha yüksek) yarıiletken içinde olan rekombinasyon hızından farklıdır. Rekombinasyon mekanizmalarından dolayı kristal yüzeyinde birim zamanda birim alan başına kaybolan taşıyıcı sayısı olarak elektron ve deşikler için yüzey rekombinasyon hızları belirlenebilir. Metal-yarıiletken kontaklar gibi bazı durumlarda yüzey rekombinasyon hızı sonsuz olabilir (Tüzemen ve ark, 2011)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, n ve p tipi ZnO ince filmler, cam alt tabanlar üzerine PFCVAD sistemi kullanılarak üretildi. p tipi ZnO ince filmler iki farklı yöntem kullanılarak üretildi. Birinci yöntemdeki ince filmler, çinko nitrürün ısısal oksidasyonu ile elde edildi. İkinci yöntemde üretilen ince filmler ise reaksiyon odacığına hem oksijen hem de azot gaz akış oranlarının değiştirilmesiyle üretildi. n tipi ZnO ince filmler doğrudan çinko-oksijen plazması ile elde edildi.

ZnO ince filmler oda sıcaklığında, katot olarak %99.99 saflıkta çinko tel kullanılarak azot ve/veya oksijen plazmasında üretildi. Hem ısısal oksidasyonla p tipi ZnO' ya dönüştürülen hem de oksijen ve azot gaz akış oranının değiştirilmesiyle elde edilen ZnO ince filmlerde yapısal, optiksel, elektriksel ve fotoiletkenlik özelliklerin üretim yöntemine etkisi belirlendi.

İlk olarak ısısal oksidasyon metodu ile n ve p tipi ZnO ince filmler elde edildi. Çinko nitrür olarak üretilen ince filmlerin ısısal oksidasyonu ile p tipi ZnO ve çinko zengini olan ZnO ince filmlerin oksidasyonu ile de n tipi ZnO ince filmler elde edildi. Burada ZnO ince filmler üç ayrı alt seriyeye ayrıldı. Birinci ve ikinci alt seride sadece oksijen gaz akış oranları ve oksidasyon için tavlama sıcaklıkları değiştirildi. Üçüncü alt seride ise azot gaz akış oranları aynı kalmak şartıyla ZnO ince filmlerin oksidasyon için tavlama sıcaklıkları değiştirildi. Birinci alt seride NO₂, NO₆ ve NO₉ olarak adlandırılan ve sırasıyla 4, 5 ve 6 sccm oksijen gaz akış oranlarında ZnO ince filmler üretildi ve üretim sonrasında 400 °C' de tavlandı. İkinci alt seride 4 sccm oksijen gaz akışında üretilen NO₂ ve NO₁₂ isimli ZnO ince filmler, üretim sonrası 450 °C' de tavlandı. Üçüncü alt seride NO₁₈ ve NO₂₀ adlı ince filmler, 4 sccm azot gazı akışında üretilerek ısısal oksidasyonunun gerçekleşmesi için sırasıyla 400 ve 450 °C' de tavlandı. Tüm ince filmler için aynı koşullarda yapılan tavlama işlemi 1 saat süreyle ve hava ortamında gerçekleştirildi.

Birinci kısımdaki ZnO ince filmlerin, XPS ölçüm sonuçları yorumlanarak gaz akış oranı fazla olan ince filmin O/Zn miktarının en yüksek olduğu belirlenmiştir. XRD sonuçları ile birleştirilerek ikinci kısımdaki ZnO ince filmlerin daha yüksek çalışma basıncında üretilmesi gerektiği öngörülmüş ve daha yüksek çalışma basıncında ZnO ince filmler üretilmiştir.

İkinci olarak yaklaşık $\sim 4.3 \times 10^{-2}$ Torr çalışma basıncında sisteme sadece oksijen gazı verilerek n tipi ZnO ince filmler üretildi. Üretim sonrası elde edilen n tipi ZnO ince filmler, 1 saat hava ortamında 200, 400 ve 600 °C' de tavlandı

Son olarak çalışma basıncı sabit olmak koşulu ile ($\sim 4.3 \times 10^{-2}$ Torr) azot miktarı değiştirilerek katkılı ZnO ince filmler üretildi.

4.1. Isısal Oksidasyon ile Elde Edilen n ve p Tipi ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonları

Çizelge 4.1. Isısal oksidasyon ile elde edilen n ve p tipi ZnO ince filmlerin üretim parametreleri

Film Adı	Vakum Taban Basıncı (Torr)	Çalışma basıncı (Torr)	Gaz Akışı (sccm)	Tavlama Sıcaklığı (C)
NO2	2.9×10^{-4}	4.6×10^{-3}	4	400
NO6	3.2×10^{-4}	5.0×10^{-3}	5	400
NO9	2.9×10^{-4}	7.5×10^{-3}	6	400
NO12	2.8×10^{-4}	4.6×10^{-3}	4	450
NO18	3.2×10^{-4}	4.8×10^{-3}	4 (azot)	400
NO20	3.2×10^{-4}	4.7×10^{-3}	4 (azot)	450
NO69	3.6×10^{-4}	4.6×10^{-3}	4 (azot)	450
NO70	2.9×10^{-4}	4.7×10^{-3}	4 (azot)	400
NO80	2.5×10^{-4}	4.8×10^{-3}	4	400
NO81	2.5×10^{-4}	4.6×10^{-3}	4	450
NO82	2.5×10^{-4}	4.8×10^{-3}	4	500
NO83	2.5×10^{-4}	4.7×10^{-3}	4	550

Çizelge 4.1 ısısal oksidasyon ile elde edilen n ve p tipi ZnO ince filmlerin özelliklerini göstermektedir. Vakum çekişi LS (28krpm), 1 s aralıklarla 700 atım, ark

voltajı 500V, trigger voltajı 20 kV serilerin ortak olan üretim koşulları olarak alınmıştır.

NO2' den NO20' ye kadar olan ince filmlerin ilk olarak optiksel ölçümleri daha sonra XPS ve en son XRD ölçümleri elde edildi. NO69' dan NO83' e kadar olan ince filmler ise diğerleri ile aynı üretim koşullarında seri olarak üretilmiş ve fotoiletkenlik ölçümleri için hazırlanmıştır.

Özetlersek, n tipi ZnO olarak üretilen NO2, NO6 ve NO9 isimli ince filmlerin oksijen gaz akış oranları sırasıyla 4, 5 ve 6 sccm olarak arttırılmıştır, tavlama sıcaklığı 400 °C' de olmak üzere aynı kalmıştır. NO2 ve NO12 adlı ince filmlerin oksijen gaz akış oranları 4 sccm olmak üzere aynı kalmıştır, tavlama sıcaklıkları sırasıyla 400 ve 450 °C olarak arttırılmıştır. NO18 ve NO20 isimli ince filmlerin azot gaz akış oranları 4 sccm olmak üzere aynı kalmıştır, tavlama sıcaklığı sırasıyla 400 ve 450 °C olarak arttırılmıştır. n ve p tipi ZnO ince filmlerin özelliklerini kıyaslamak için NO2 ve NO12 isimli n tipi ZnO ince film serisine, ek seri olarak NO18 ve NO20 isimli p tipi ZnO ince film serisi elde edilmiştir.

4.1.1. Optiksel Özellikler

Elde edilen n ve p tipi ZnO ince filmlerin optiksel özellikleri, Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan 190-1100 nm dalga boyuna sahip UV-VIS-NIR Lamda 25 spektrofotometre kullanılarak belirlendi.

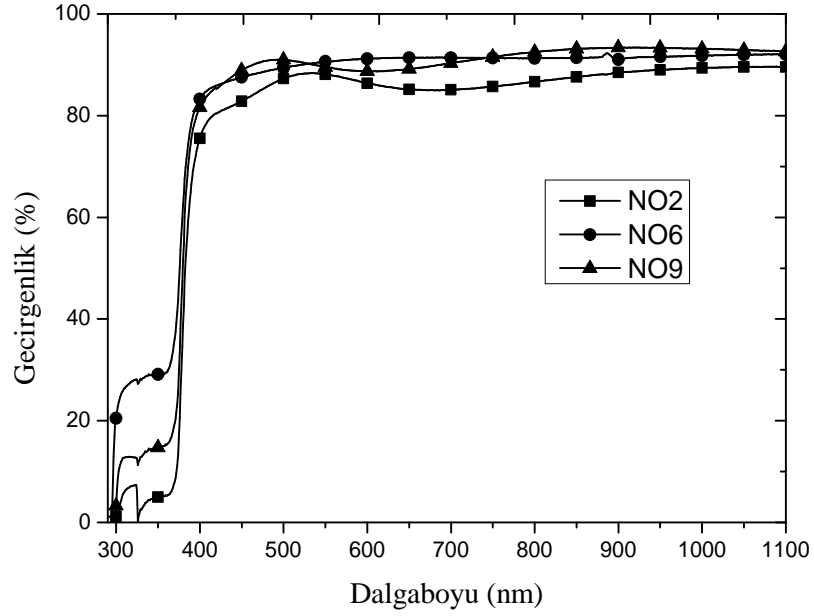
İlk üretimlerinden sonra, yüzeylerine çıplak gözle bakıldığında, metalik veya açık kahve renk tonlarında görülen bu ince filmlerin tavlama sonrası (%T) geçirgenliklerinin yaklaşık %90 civarında değerlere sahip oldukları görüldü. Buna ek olarak, 400-450 °C ısıl oksidasyondan sonra bütün ince filmler için, 380 nm civarında çok keskin yakın UV soğurma kenarları gözlenmiştir. Bu da onların hemen hemen saf ZnO fazına sahip olduklarını ve çok kuvvetli UV soğurma nitelikleri sergilediklerini işaret etmektedir.

Elde edilen ince filmlerde oda sıcaklığında eksitonik etkiler ihmal edilmiştir. Enerji bant aralığı, $(\alpha h\nu)^2$ nin foton enerjisine $(h\nu)$ karşı grafiğinde, enerji eksenini kestiği yer dikkate alınarak tahmin edilmiştir (Erdoğan, 2010).

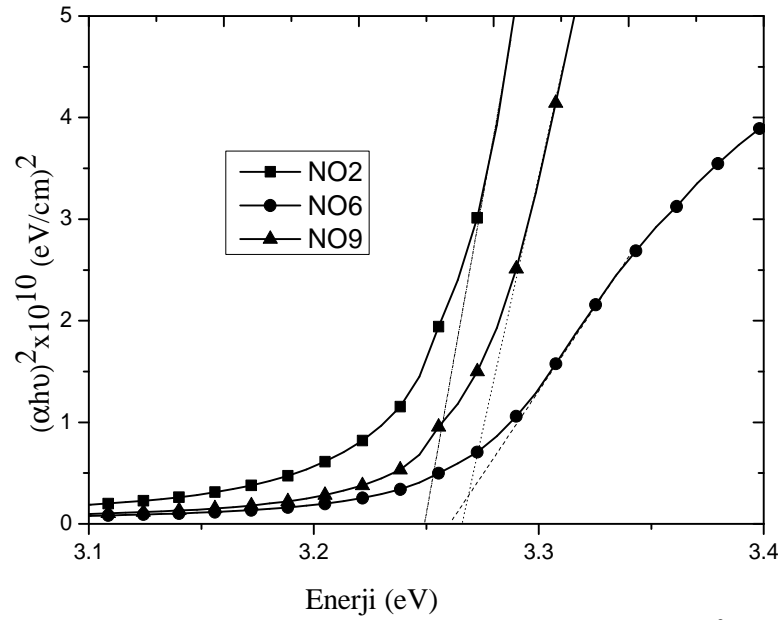
Şekil 4.1' de tavllanmış NO₂, NO₆ ve NO₉ isimli ince filmlerinin geçirgenliğin dalgaboyuna karşı grafiği ve şekil 4.2' de ise tavllanmış NO₂, NO₆ ve NO₉ isimli ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ -E grafikleri görülmektedir. Şekil 4.2' de enerji bant aralığı (E_g) değerleri sırasıyla 3.25, 3.26 ve 3.27 eV olarak tahmin edildi. Burada gaz basıncı arttıkça E_g değerlerinin arttığı görülmektedir. Yasak enerji bant aralığındaki bu artış değişik sebeplerden kaynaklanmaktadır. Örneğin, stres ve deformasyon, safsızlık atomları sebep olabilir.

NO₂ ve NO₁₂ isimli ince filmlerde üretim sırasında oksijen gaz akışı (4 sccm) sabit tutulmuş, ısıl oksidasyonda tavlama sıcaklığı artırılmıştır. Şekil 4.3' te geçirgenliğin dalgaboyuna karşı grafiği ve şekil 4.4' te $(\alpha h\nu)^2$ nin enerjiye göre grafiği çizilerek yasak enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 3.25 ve 3.26eV olarak tahmin edilmiştir. Sonuçta tavlama sıcaklığının artırılmasıyla E_g değerlerinin arttığı görülmüştür (Şenadım Tüzemen, 2007).

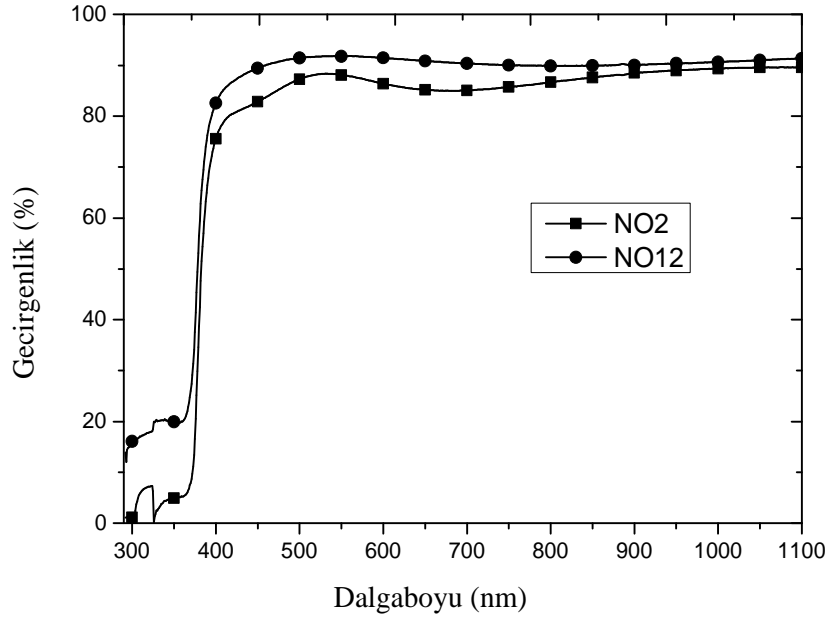
NO₁₈ ve NO₂₀ isimli ince filmlerde üretim sırasında azot gaz akışı (4ccm) sabit tutulmuş, ısıl oksidasyonla tavlama sıcaklığı artırılmıştır. Buradaki amaç oksijen ile üretilen NO₂ ve NO₁₂ isimli seriler ile azot ile üretilen NO₁₈ ve NO₂₀ isimli serileri karşılaştırıp, n ve p tipi ZnO ince filmlerin nasıl davranış sergilediğini göstermektir. İnce filmlerin üretilme sırasındaki tek fark, sisteme oksijen (NO₂ ve NO₁₂) ve azot (NO₁₈ ve NO₂₀) gaz akışının sağlanmasıdır. NO₁₈ ve NO₂₀ isimli ince filmler için şekil 4.5' te geçirgenliğin dalgaboyuna karşı grafiği ve şekil 4.6' da ise yasak enerji bant aralığını belirlemek için $(\alpha h\nu)^2$ nin enerjiye karşı grafiği çizilerek tahmin edilmiştir. p tipi ZnO olarak üretilen NO₁₈ ve NO₂₀ isimli ince filmlerde E_g değerleri 3.26 ve 3.24 eV olarak belirlendi. E_g değerlerinin tavlama sıcaklığının artması ile azaldığı görülmektedir (Erdoğan ve ark, 2011). n tipi ZnO ince filmlerde tavlama sıcaklığı arttıkça yasak enerji bant aralığı artarken, p tipi olarak üretilen ZnO ince filmlerin yasak enerji bant aralığının azaldığı görülmüştür (Erdoğan ve ark, 2011).



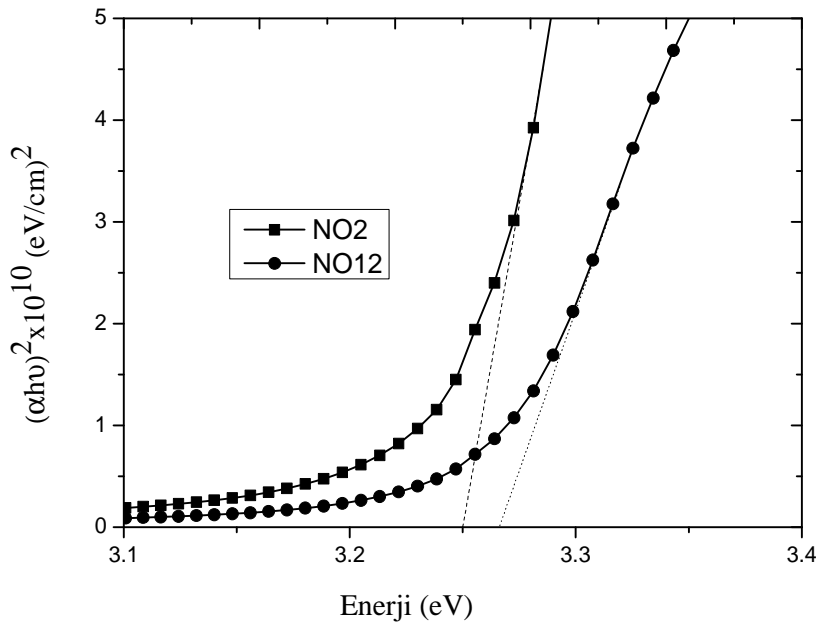
Şekil 4.1. Tavlanmış NO₂, NO₆ ve NO₉ isimli ince filmlerin geçirenliğin dalgaboyuna göre grafikleri



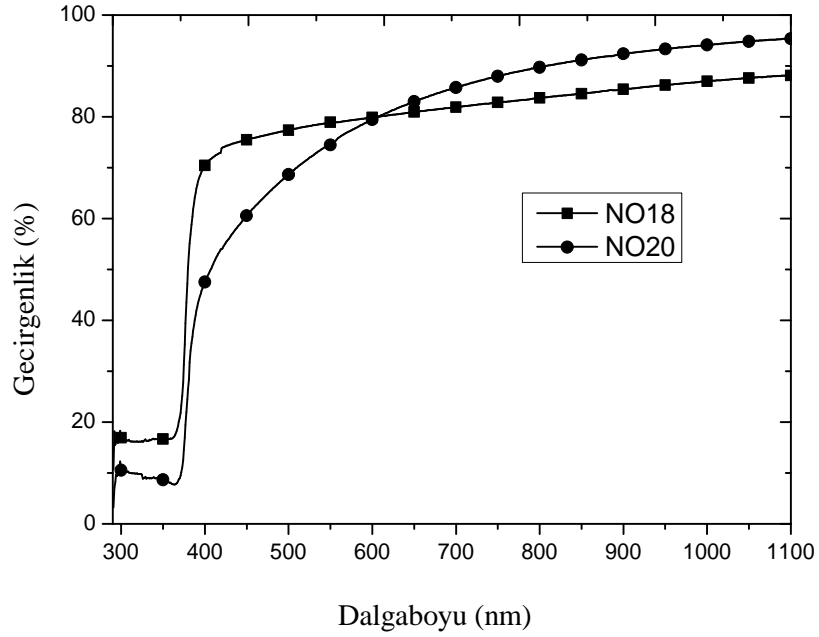
Şekil 4.2. Tavlanmış NO₂, NO₆ ve NO₉ isimli ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ -E grafikleri



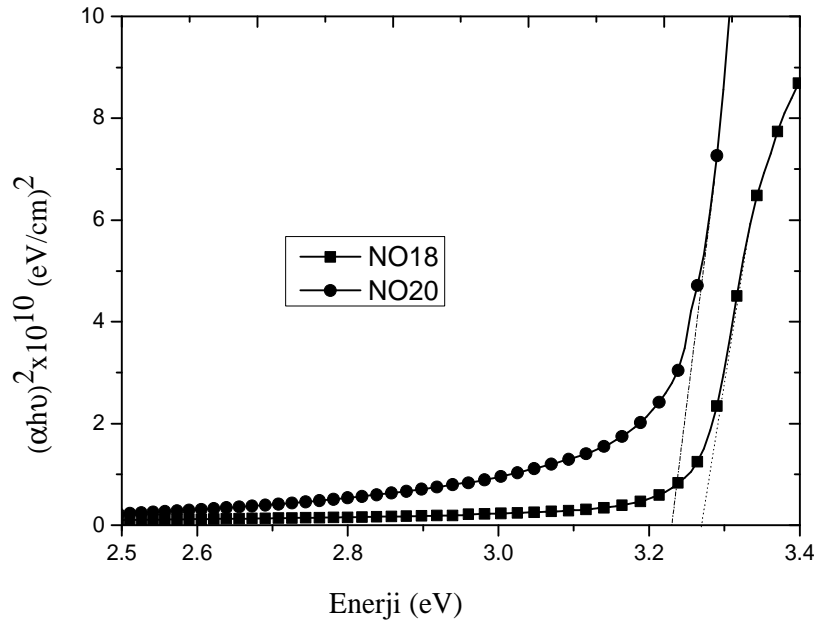
Şekil 4.3. Sabit oksijen gaz akışı (4 sccm) ve farklı tavlama sıcaklıklarında tavllanmış NO2 ve NO12 isimli ince filmlerin %T-dalgaboyu grafikleri



Şekil 4.4. Sabit oksijen gaz akışı (4 sccm) ve farklı tavlama sıcaklıklarında tavllanmış NO2 ve NO12 isimli ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ -E grafikleri



Şekil 4.5. Sabit azot gaz akışı (4 sccm) ve farklı tavlama sıcaklıklarında tavllanmış NO18 ve NO20 isimli ince filmlerin %T-dalgaboyu grafikleri

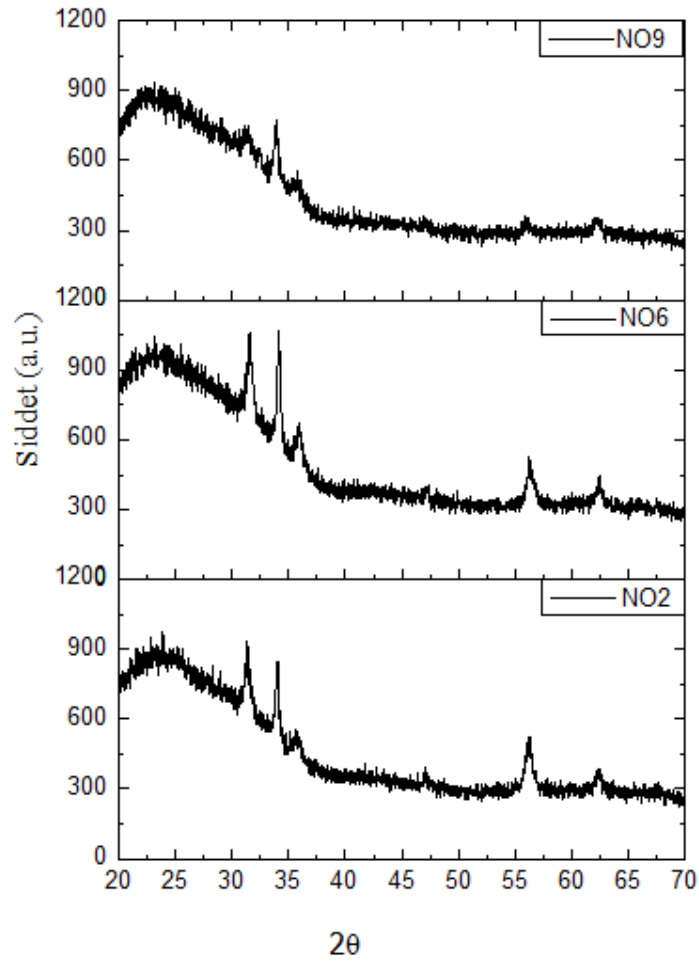


Şekil 4.6. Sabit azot gaz akışı (4 sccm) ve farklı tavlama sıcaklıklarında tavllanmış NO18 ve NO20 isimli ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ -E grafikleri

4.1.2. Yapısal Özellikler

4.1.2.1. XRD Sonuçları

n ve p tipi ZnO ince filmlerin kristal özelliklerini belirlemek için Şiddet-2 θ desenleri elde edildi. Ölçümler için CuK α ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) radyasyonlu Rigaku Miniflex XRD ölçüm sistemi kullanıldı.

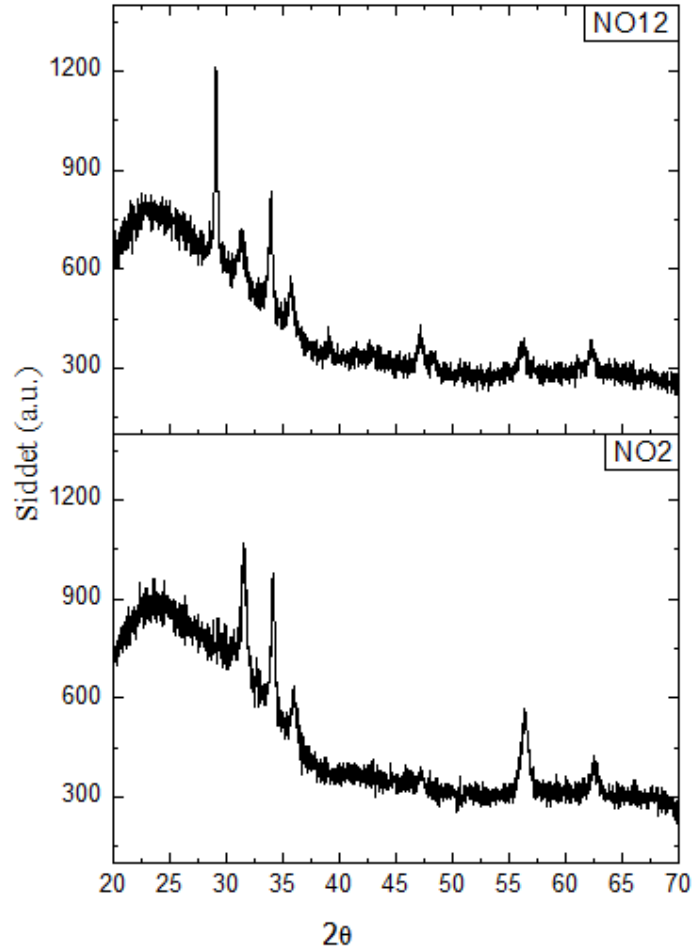


Şekil 4.7.NO2, NO6 ve NO9 isimli ince filmlerin XRD desenleri

Şekil 4.7' de NO2, NO6 ve NO9 isimli ince filmlerin,şekil 4.8' de NO2 ve NO12 isimli ince filmlerin ve şekil 4.9' da NO18 ve NO20 isimli ince filmlerin XRD

desenleri görülmektedir. Bu serideki tüm ince filmlerin XRD ölçümleri, XPS ölçümlerinin sonrasında ölçüldüğünü belirtmek gereklidir.

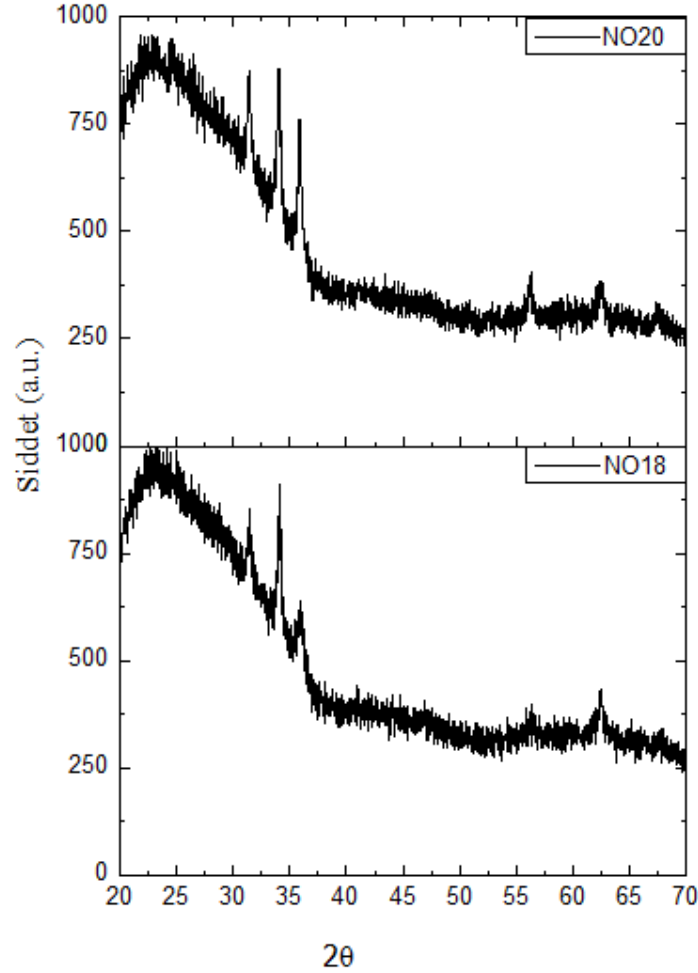
NO2, NO6 ve NO9 isimli ince filmlerin XRD desenleri incelendiğinde, üretim sırasındaki gaz akış oranının artışı ile (002) pikinin baskınlaştığı, diğer piklerin ise küçüldüğü ve tek yönelimli yapıya gittiği anlaşılmıştır.



Şekil 4.8.NO2 ve NO12 isimli ince filmlerin XRD desenleri

XPS ölçümleri için yapılan küçük bir indiyum kontakta kaynaklanan ve Ar yüzey söktürmenin de etkisi ile şekil 4.8' deki XRD desenlerinde 2θ m 29° de indiyuma ait olan pik görülmektedir. 2θ değeri 31° , 34° , 36° , 56° ve 62°

civarlarındaki kırınım pikleri ise ZnO' ya ait olduğu görüldü. Bu piklerin ayrıntıları çizelge 4.2 ve çizelge 4.3' tebelirtilmiştir.



Şekil 4.9. NO18 ve NO20 isimli tip ZnO ince filmlerin XRD desenleri

Elde edilen p ve n tipi ZnO ince filmlerin XRD kırınım desenlerinden, büyütme yönelimleri, tanecik büyüklükleri, düzlemler arası uzaklıkları hesaplanmıştır. Şekil 4.7, şekil 4.8 ve şekil 4.9' da elde edilen XRD kırınım desenlerinde hem katkılı hem de katkılanmamış ZnO ince filmlerin hepsinde, yaklaşık olarak her bir 2θ değeri 31° , 34° , 36° , 56° ve 62° civarlarında kırınım pikleri gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla hegzagonal vürtzit kristal yapısına sahip olan ZnO' nun (100), (002), (101), (110) ve (103) düzlemlerine atfedilmektedir. Bu piklerin

hekzagonal würtzit kristal yapısına ait olan karma yönelimle birlikte polikristal hekzagonal (würtzite) yapıya sahip oldukları anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.2. Isısal oksidasyon ile elde edilen n tipi ZnO ince filmlerin XRD analizleri

Film Adı	Açı (2 θ) (derece)	FWHM (derece)	Atama	Tanecik Büyüklüğü(nm)	Düzlemler Arası Uzaklık (nm)
NO2	31.37	0.59	(100)	14	0.285
	34.01	0.34	(002)	24	0.263
	35.97	0.69	(101)	12	0.251
	56.26	0.75	(110)	12	0.163
	62.41	0.64	(103)	14	0.148
NO6	31.56	0.55	(100)	15	0.283
	34.15	0.35	(002)	23	0.262
	36.01	0.64	(101)	13	0.249
	56.36	0.70	(110)	13	0.163
	62.47	0.43	(103)	22	0.149
NO9	31.23	0.68	(100)	20	0.286
	33.89	0.36	(002)	12	0.264
	35.87	0.63	(101)	13	0.250
	56.15	0.75	(110)	12	0.164
	62.25	0.69	(103)	14	0.149
NO12	31.19	0.62	(100)	14	0.287
	33.86	0.44	(002)	19	0.265
	35.69	0.67	(101)	13	0.251
	56.12	0.69	(110)	13	0.164
	62.25	0.59	(103)	16	0.149

Şekil 4.7 ve şekil 4.8’ den elde edilen n tipi ZnO ince filmlerin XRD desenlerinden hesaplanan tanecik büyüklükleri ve düzlemler arası uzaklıkları, ayrıca kristal yönelimleri, FWHM ve 2 θ değerleri çizelge 4.2’ de gösterilmiştir.

Şekil 4.9’ daki kırınım desenlerinden elde edilen açı ve yarı maksimum genişlik kullanılarak hesaplanan tanecik büyüklükleri, düzlemler arası uzaklık değerleri çizelge 4.3’ te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Isısal oksidasyon ile elde edilen p tipi ZnO ince filmlerin XRD analizleri

Film Adı	Açı (derece)	FWHM (derece)	Atama	Tanecik Büyüklüğü (nm)	Düzlemler Arası Uzaklık (nm)
NO18	31.45	0.39	(100)	21	0.284
	34.05	0.33	(002)	25	0.263
	35.93	0.50	(101)	17	0.252
	56.30	0.41	(110)	22	0.163
	62.50	0.50	(103)	19	0.149
NO20	31.37	0.39	(100)	24	0.285
	34.01	0.42	(002)	20	0.263
	35.85	0.39	(101)	22	0.250
	56.30	0.40	(110)	23	0.163
	62.50	0.73	(103)	13	0.149

4.1.2.2. XPS Sonuçları

Doğasında n tipi olan ZnO ince filmler katkılanarak p tipi bir yarıiletken malzemeye dönüştürülebilmektedir. Zn arayer ve oksijen boşlukları gibi kusurlarından dolayı n tipi olan ve azot ile katkılanarak p tipi ZnO' e dönüştürülebilen bu malzemenin azot katkılanması zordur ve bu konu birçok araştırma grubu tarafından ele alınmaktadır. ZnO ince film şeklinde üretilen bu malzemelerin aygıt olarak kullanımı günden güne yaygınlaşmakta ve azot katkılanmadaki zorluklar üzerine çalışmalar devam etmektedir.

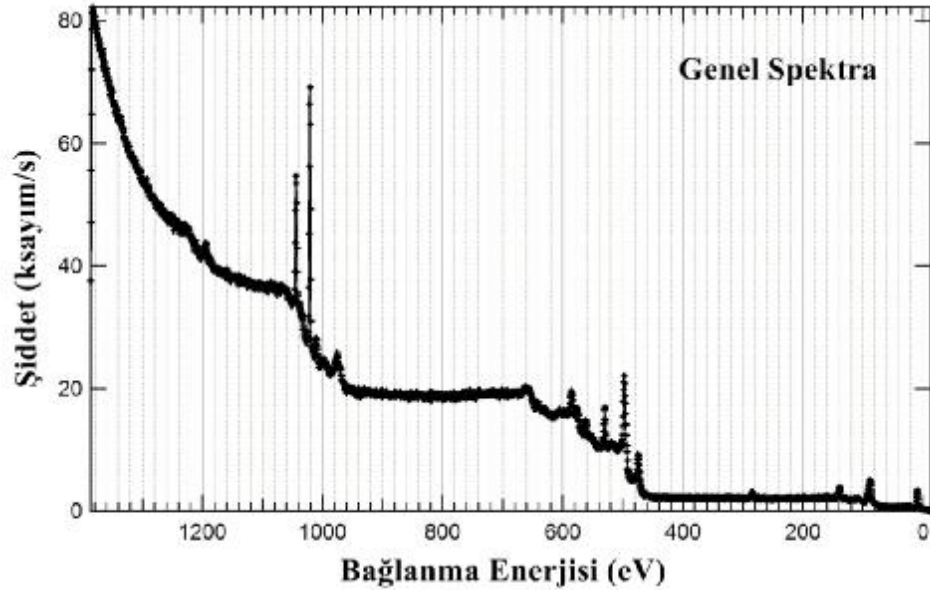
Bu çalışmada, ZnO' nun optiksel ve yapısal ölçümlerinin yanı sıra kimyasal bileşenlerini ve atomik oranlarını belirlemek için XPS ölçümleri yapılmıştır. Çinko nitrit ince filmlerin ısısal oksidasyonla ZnO:N' e dönüşümü sürecinde ZnO:N ince filmlerin içerisindeki azotun varlığından söz edebilmek için XPS çalışmaları bir çok araştırma grubu tarafından rapor edilmektedir. n ve p tipi ZnO ince filmlerin XPS ölçümleri Münih Teknik Üniversitesindeki VG marka X-ışın foto yayılım spektrometresi ile AlK_{α} radyasyon kaynağı ile ($h\nu=1486.6$ eV) yapıldı. Foto elektronlar yarı dairesel bir analizör ile detekte edildi. Spektrometrenin Pass enerjisi 20eV ve detaylı spektrum için 50eV olarak alındı. Sonuçlar IGOR programı ile ' lineer background' düzeltme ve Gaussian fitleri yapılarak analiz edildi.

Normalde kalibrasyon işlemi, karbon pikinin bağlanma enerjisi baz alınarak yapılmaktadır. Fakat bu çalışmada, yüzeyde soğurulan karbon tamamen söktürülebilmiştir. Elde edilen n ve p tipi ZnO ince filmlerdeki C1s bölgesi tarandığında pikler tamamen kaybolmuştur. Bu sebeple, kalibrasyon Ag3d_{5/2}' nin bulunduğu bağlanma enerjisi kullanılarak yapılmıştır. Kalibrasyon, XPS odacığindeki örnek tutucunun gümüş bölgesi kullanılarak yapılmıştır. Ag3d_{5/2}' nin bulunduğu bağlanma enerjisi E_B=368.26 eV pozisyonuna kaydırılarak diğer pikler kalibre edilmiştir (Geng ve ark, 2002).

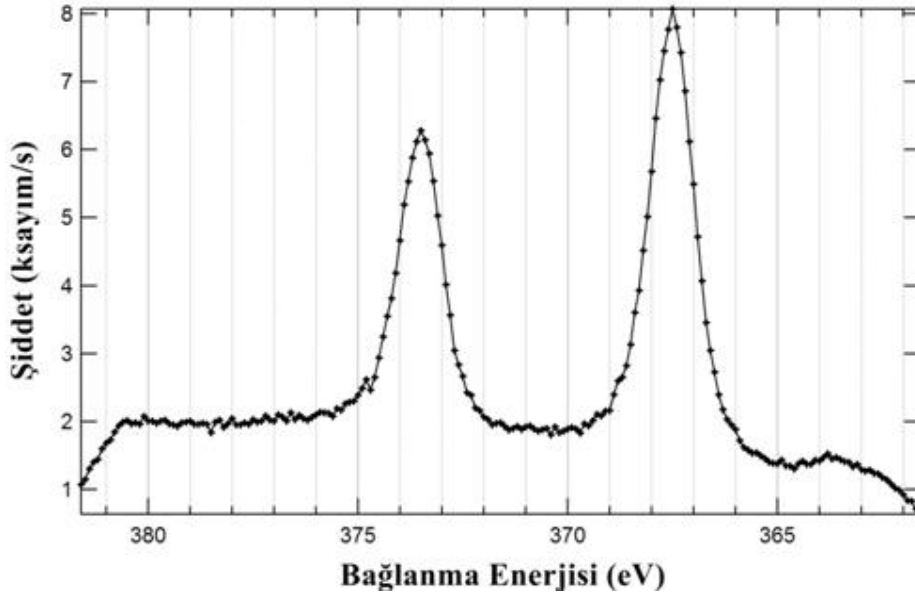
İnce filmlerin yüzeyine Ar gazı gönderilerek üst yüzey söktürülmüş ve ölçümler tekrarlanarak elde edilmiştir. Ar ile söktürme işlemi, C1s bölgesindeki pikin kaybolmasına dek 30 dakika ile 1 saat arasında gerçekleştirilmiştir. Söktürme parametreleri, uygulanan voltaj 1.0 kV, akım I_{film}=16 µA, odacığın ortalama basıncı~4.10⁻⁶ mbar olarak alınmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Koşullar ve söktürme parametreleri her ince film için aynıdır.

Şekil 4.10 ve şekil 4.11' de görülen C1s bölgesi, söktürme işlemi öncesi ve sonrası için elde edilmiştir. Kalibrasyonun, karbon bölgesi ile yapılmamasının sebebi bir sürelik söktürme sonucunda filmlerdeki karbon pikinin kaybolmasıdır. Karbon bölgesindeki C1s piki, NO2 isimli ince filmler için 30 dakika söktürme sonunda, NO6 ve NO9 isimli ince filmler için de 45 dakikalık söktürme sonunda kaybolduğu görülmüştür.

NO2 isimli ince film için yapılan detaylı ölçümler tezin devamında görülmektedir. XPS ölçümleri, söktürme öncesinde ve sonrasında genel spektrum, Ag3d, C1s, N1s, Zn2p ve O1s çekirdek seviye spektrumları grafiklerde verilmiştir.

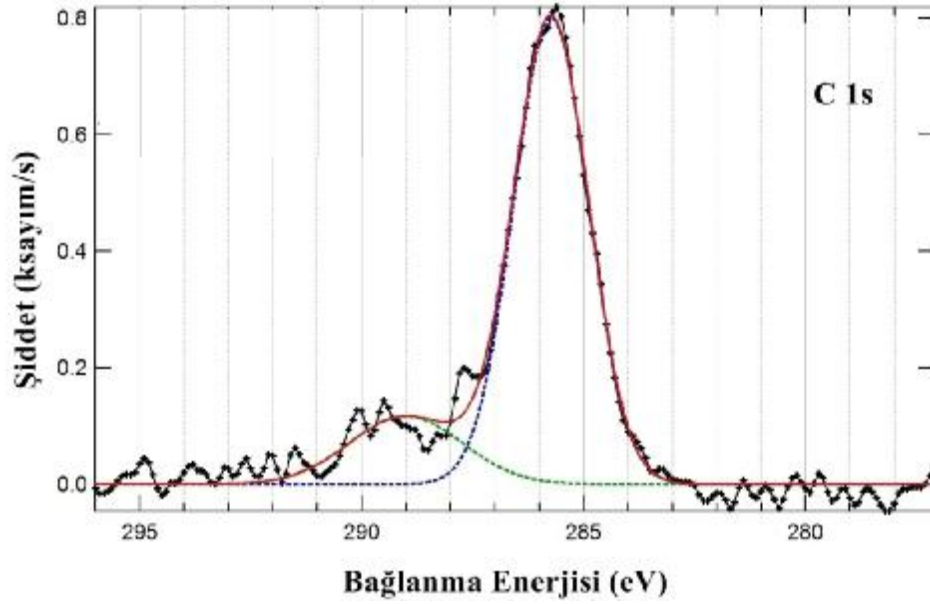


Şekil 4.10. NO₂ isimli ince filmin söktürme genel spektum bölgesi



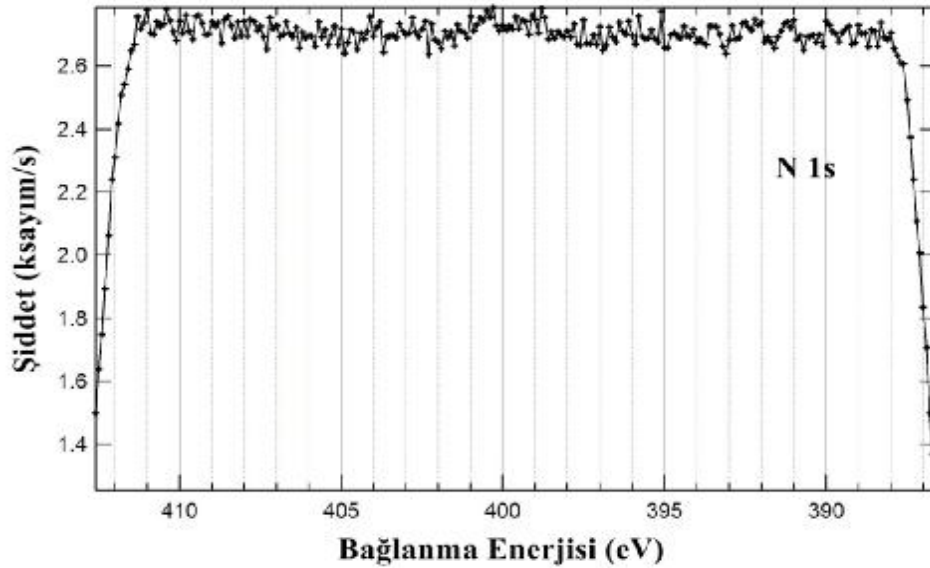
Şekil 4.11. NO₂ isimli ince filmin söktürme öncesi Ag3d bölgesi

Kalibrasyon için Şekil 4.11' de Ag3p bölgesi görülmektedir.



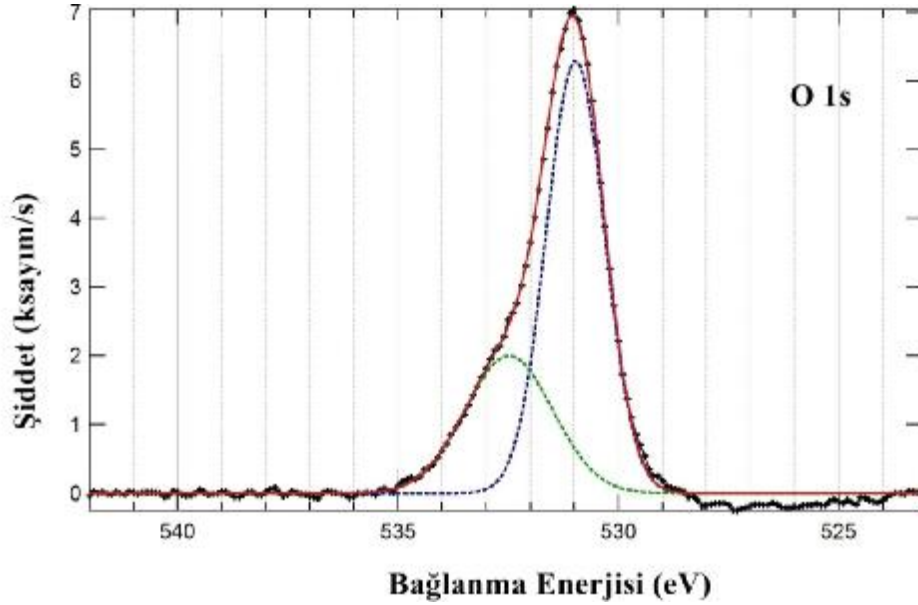
Şekil 4.12. NO₂ isimli ince filmin söktürme öncesi C1s bölgesi

Şekil 4.12' de görüldüğü gibi kalibrasyonun C1s pikleri ile yapılamayacağı anlaşılmıştır ve C1s bölgesindeki pikin söktürme öncesi mevcut iken söktürme sonrasında bu pikin kaybolduğu belirlenmiştir.

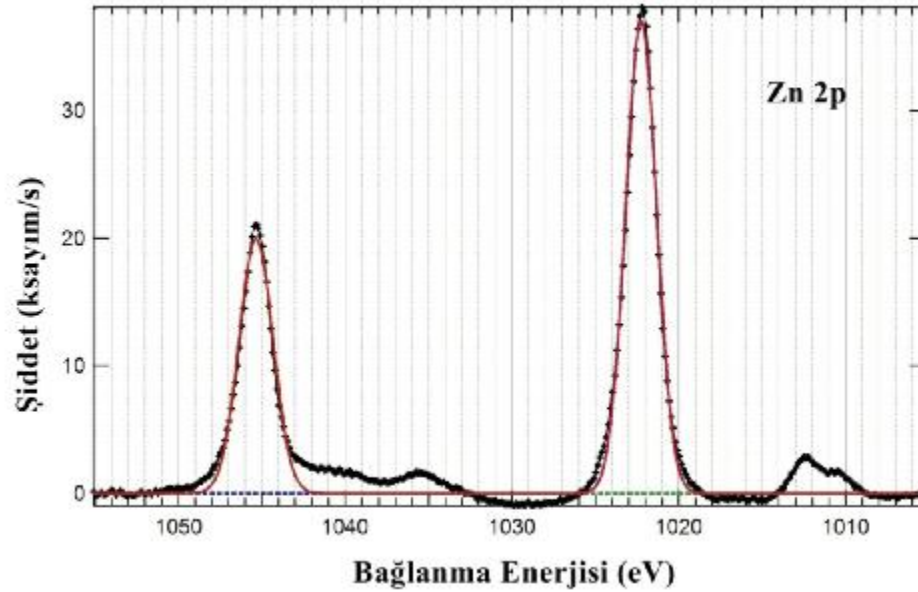


Şekil 4.13. NO₂ isimli ince filmin söktürme öncesi N1s bölgesi

Şekil 4.13' te N1s bölgesindeki pikin bulunmadığı fakat ZnO:N ince filmlerde azotun varlığı daha önceki çalışmalarımızda (Erdoğan, 2011) kanıtlanmıştır.



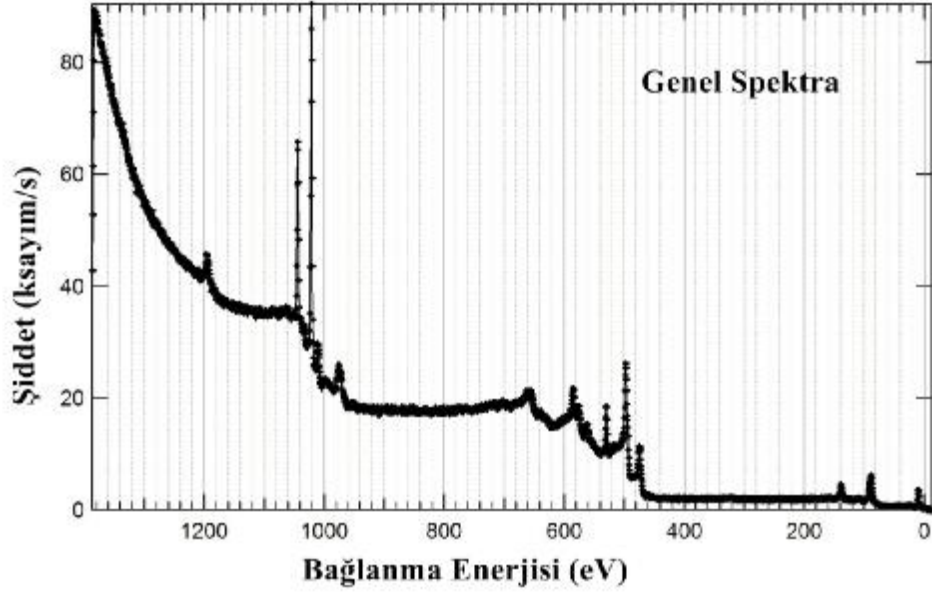
Şekil 4.14. NO2 isimli ince filmin söktürme öncesi O1sbölgesi



Şekil 4.15. NO2 isimli ince filmin söktürme öncesi Zn2pbölgesi

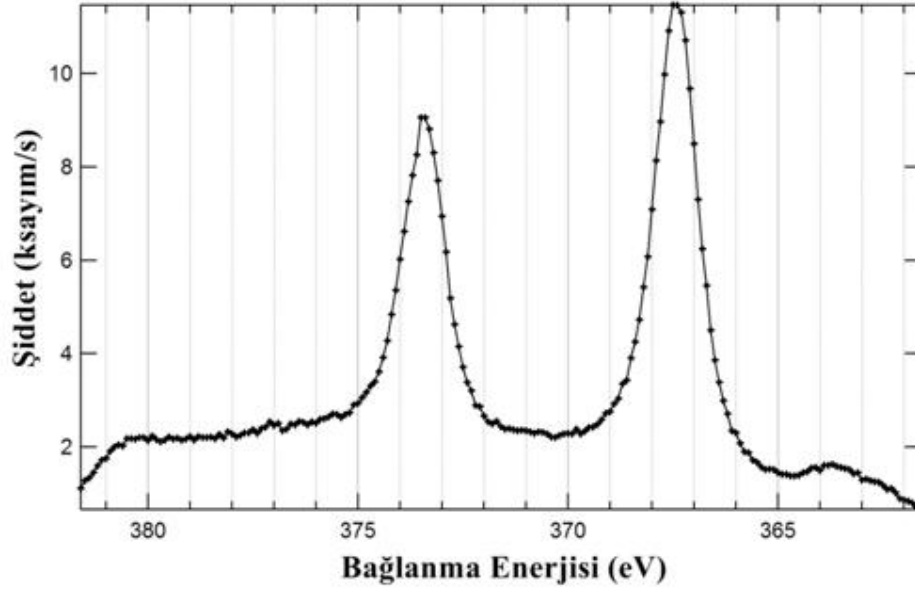
Şekil 4.14 ve şekil 4.15’ te atomik oranlar belirlemek amacıyla O1s ve Zn2p bölgeleri taranmıştır.

NO2 isimli ince filmi için aynı işlemler söktürme sonrası da tekrarlanmıştır.

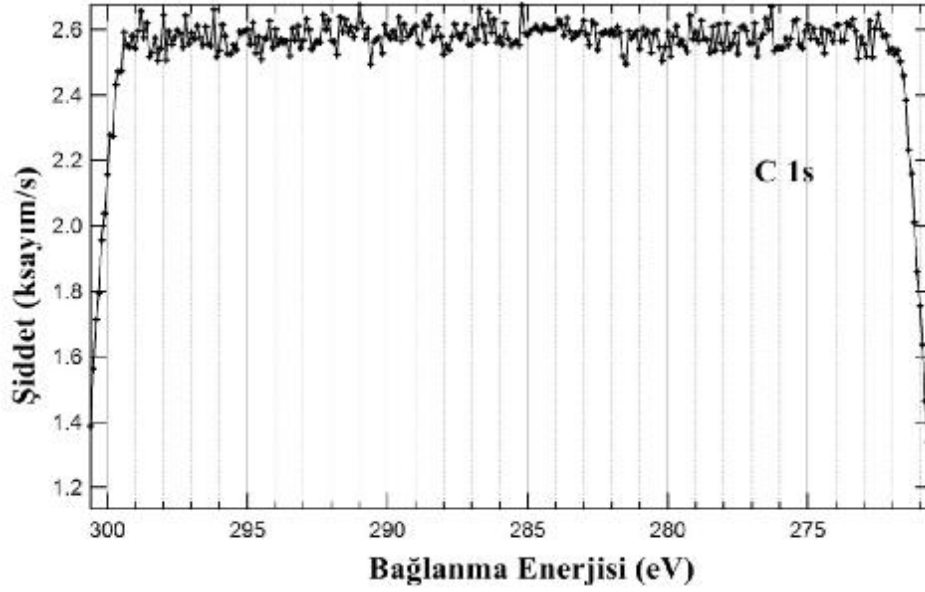


Şekil 4.16. NO2 isimli ince filmin söktürme sonrası genel spektum bölgesi

Şekil 4.16’ da NO2 isimli ince filmin söktürme sonrası genel spektum bölgesi görülmektedir. Şekil 4.17’ de ise her bir ölçüm bnda tekrarlanan kalibrasyon için elde edilen Ag3d bölgesi görülmektedir. Analizler her bir Ag3d bölgesinde belirlenen pik ile ayrı ayrı yapılmıştır.

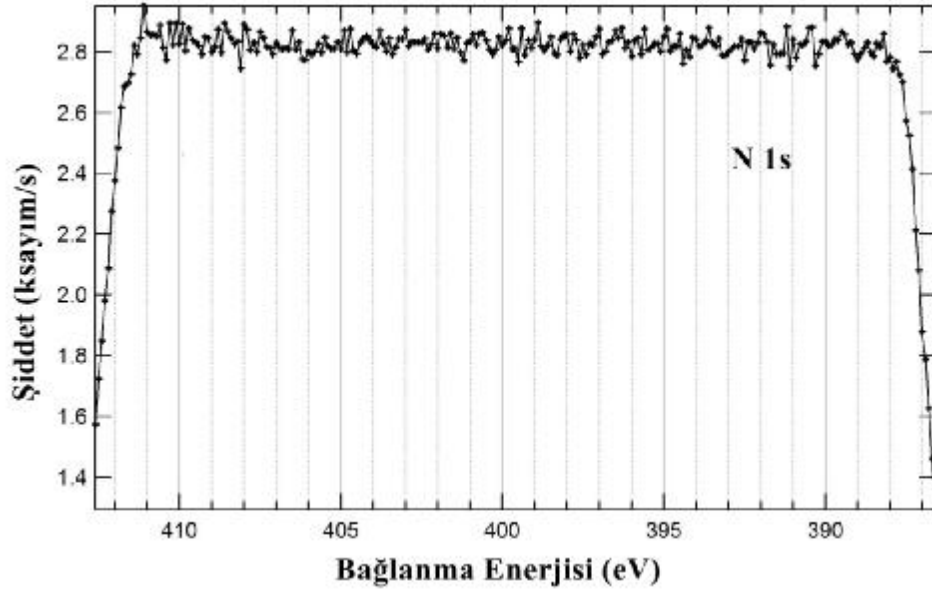


Şekil 4. 17. NO₂ isimli ince filmin söktürme sonrası Ag 3d bölgesi



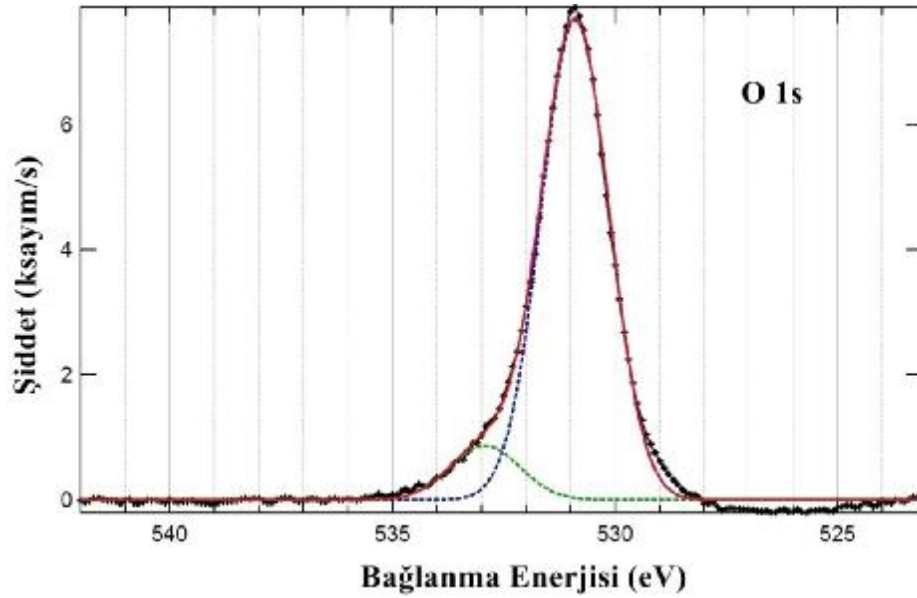
Şekil 4.18. NO₂ isimli ince filmin söktürme sonrası C1s bölgesi

Şekil 4.18' de C1s pikinin kaybolduğu görülmekte ve kalibrasyonun bu pik bölgesi ile yapılamadığı bu ince film için de belirlenmiştir.

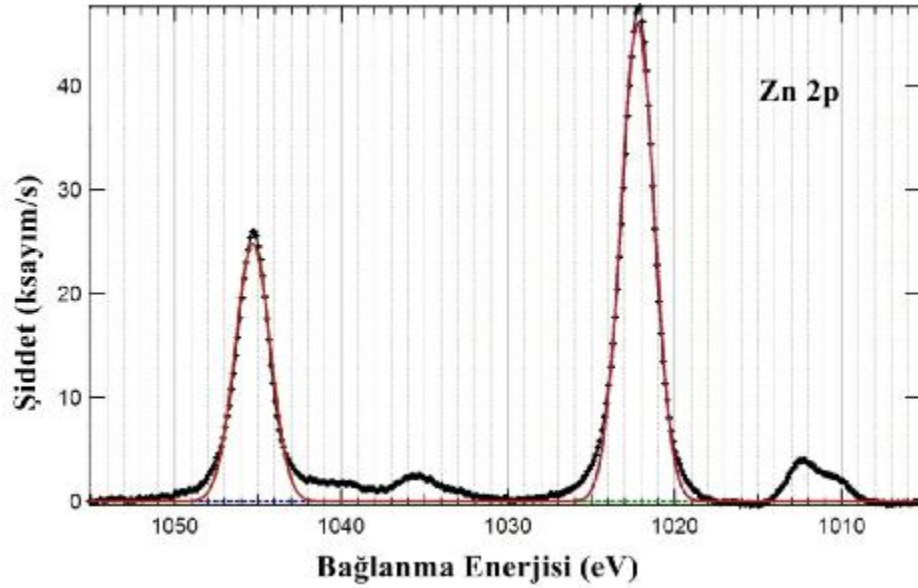


Şekil 4.19. NO₂ isimli ince filmin söktürme sonrası N1s bölgesi

Söktürme sonrasında da n tipi ZnO ince filmlerde N1s pikinin var olmadığı belirlenmiştir.



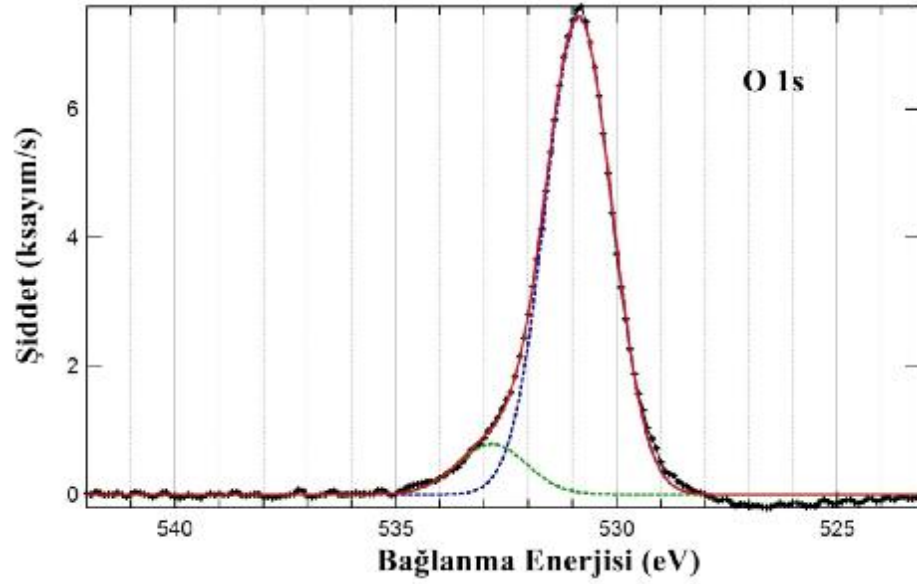
Şekil 4.20. NO₂ isimli ince filmin söktürme sonrası O1s bölgesi



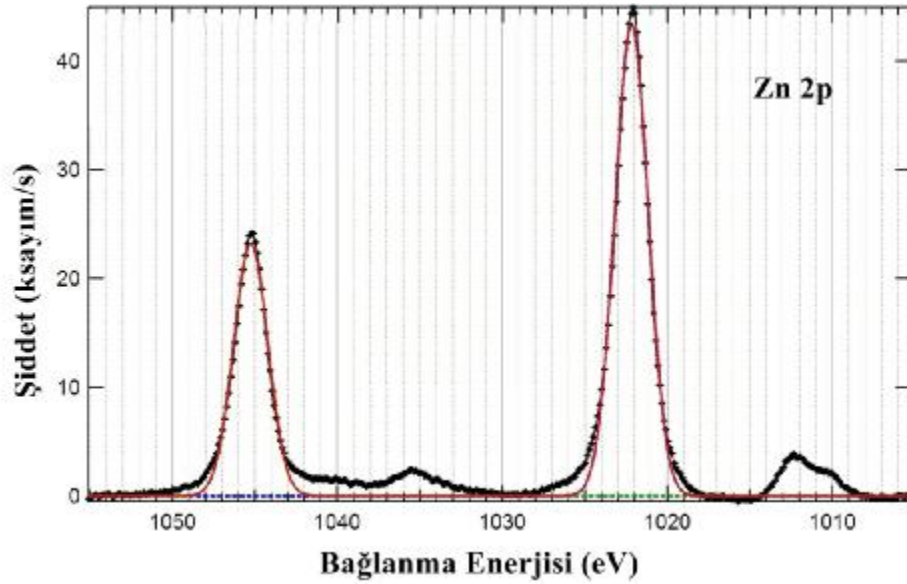
Şekil 4.21. NO2 isimli ince filmin söktürme sonrası Zn2p bölgesi

Şekil 4.20 ve şekil 4.21’ de belirlenen O1s ve Zn2p bölgelerinde bulunan pikler belirlenmiştir.

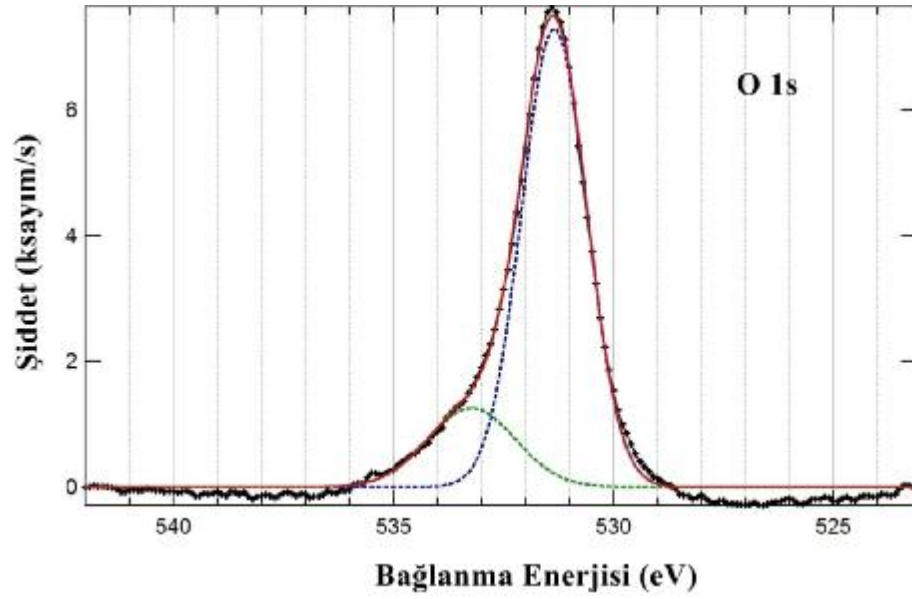
NO6 ve NO9 isimli ince filmlerin söktürme sonrasında elde edilen O1s ve Zn2p bölgeleri atomik oranları hesaplamak için çizilmiştir. Şekil 4.22’ de NO6 isimli ince film için O1s bölgesi görülmektedir. Her bir söktürme işlemi 15 dakika aralıklarla yapılmış ve her bir söktürme işleminden sonra tüm bölgeler taranmıştır. Fakat şekillerde sadece bizim için önemli olan O1s ve Zn2p bölgelerine ait grafikler görülmektedir. Kalibrasyon için her defasında Ag3p bölgesi belirlenerek IGOR programı ile analizleri yapılmıştır. Ölçümler aynı şartlarda birkaç defa tekrarlanarak her bir bölge için ölçüm sonuçlarının ortalaması alınmıştır. Gauss fit işlemi sonrasında eğri altında kalan pik alanları IGOR programı yardımıyla hesaplanmıştır.



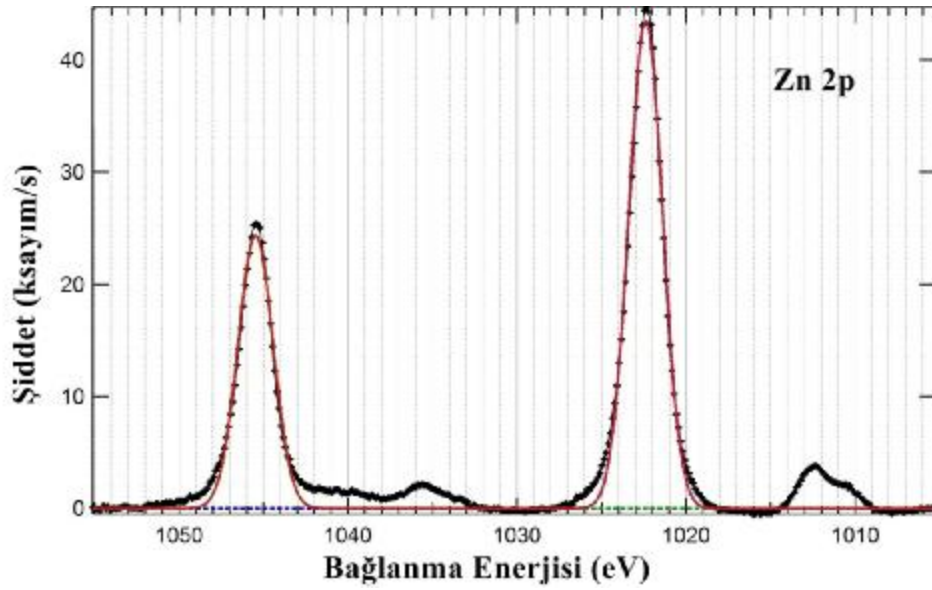
Şekil 4.22. NO₆isimli ince filmin söktürme sonrası O1s bölgesi



Şekil 4.23. NO₆isimli ince filmin söktürme sonrası Zn2p bölgesi



Şekil 4.24. NO9 isimli ince filmin söktürme sonrası O1s bölgesi



Şekil 4.25. NO9 isimli ince filmin söktürme sonrası Zn2p bölgesi

Genel spektrum ve Ag3d bölgeleri ham verilerden elde edilmiştir. Fakat C1s, O1s ve Zn2d bölgeleri için çizilen grafikler IGOR programı ile bileşen piklerine ayrılmıştır.

XPS grafiklerinde C1s bölgesinde 285 eV ve 289 eV civarındaki bağlanma enerjilerinde 2 ayrı pik görülmüştür. Fakat söktürme sonrasında bu pikler görülmemiştir. Bu da C1s bölgesindeki bu piklerin, yüzeyde soğurulan karbon bileşiklerinden kaynaklandığına atıf etmektedir.

Çinko ve oksijene ait pikler grafiklerde açıkça görülmektedir. Zn2p bölgesinde görülen ve keskin olmayan pikleri, X ışın kaynağından üretilen uydu (satellite peaks) pikleri olduğu düşünülmektedir. X ışını monokromatik bir kaynak değildir. Kaynak materyal Al ve Mg olduğu zaman $K\alpha_{1,2}$ çizgisi bir seri düşük şiddetli pik üretir ve buna X ışınının uydu pikleri (satellite peaks) denir. Genellikle $K\alpha_{1,2}$ geçişleri 2p - 1s bölgeleri içindir. (Briggs, 2005). Bu piklerin pozisyon ve yoğunluklarının literatürdeki değerleri çizelge 4.4 de verilmiştir.

Çizelge 4.4. X-ışın uydu piklerinin pozisyonları ve görelî yükseklikleri (Riviere ve ark, 2009)

	$\alpha_{1,2}$	α_3	α_4	α_5	α_6	β
Al Yerdeğiştirme(eV)	0	9.8	11.8	20.1	23.4	69.7
Görelî Yükseklik	100	6.4	3.2	0.4	0.3	0.6

Çizelge 4.5' te NO₂, NO₆ ve NO₉ isimli ince filmlerin Zn2p ve O1s bölgelerindeki piklerin eğri altında kalan alanları ve O/Zn atomik oranları görülmektedir. TA, çinko ve oksijen bölgeleri için toplam alan anlamına gelmektedir. Duyarlılık faktörü ise AlK α için foton enerjisi olan 1486.6 eV'ın foto soğurma tesir kesit (cross-section) tablosundaki Zn ve O'ya ait olan 0.3907 ve 0.04005 değerleridir. O/Zn için duyarlılık faktörü ise 0.1025 olarak hesaplanmıştır (Yeh ve ark, 1985).

Çizelge 4.5 de görüldüğü gibi üretimde gaz akış oranı arttıkça, O/Zn oranlarının da arttığı belirlenmiştir. Argon gazını yüzeye göndererek yapılan söktürme işlemlerinin sürelerinin farklı olması C1s bölgesinde bulunan piklerin kaybolmasına bağlıdır. Yani C1s bölgesindeki pikler kaybolunca söktürme durdurulmuştur.

Çizelge 4.5. NO2, NO6 ve NO9 isimli ince filmlerin Zn 2p ve O 1s bölgelerindeki piklerin eğri altında kalan alanları ve O/Zn atomik oranları.

Film Adı	Söktürme Süresi	TA(Zn)	TA(O)	O/Zn Atomik Oranı
NO2	30	181220	16380	0,88
NO6	45	171370	15621	0,89
NO9	45	173320	16793	0,95

Çizelge 4.5 te görülen en yüksek basınçta üretilen NO9 isimlin tipi ZnO ince filmde üretim sırasında daha fazla oksijen atomu filme difüz ettiği düşünülmekte ve ince filmlerdeki O/Zn atomik oranlarının gaz akış oranı ile arttığı görülmektedir. Bu serinin XRD sonuçlarında da, gaz akış oranı arttıkça (002) kristal yönelimi baskınlaşmakta ve diğer pikler kaybolmaktaydı.

Bu çalışmada bu ölçüm sonuçları baz alınarak, ikinci ve üçüncü kısım seriler üretilmeye karar verilmiştir.

Çizelge 4.6. NO2, NO6 ve NO9 isimli ince filmlerin Zn2p ve O1s bölgelerindeki pik pozisyonları ve FWHM değerleri

Film Adı (Özellikler)	Bağlanma enerjisi pik pozisyonu eV (FWHM)			
	Zn2p Pikleri		O1s Pikleri	
NO2 (30 dk Söktürme)	1022,2(2.4)	1045,3 (2.5)	530,9(1.8)	532,9(1.8)
NO6 (45 dk Söktürme)	1022,1(2.4)	1045,2 (2.5)	530,8(1.8)	532,8(1.8)
NO9 (45 dk Söktürme)	1022,2(2.4)	1045,3(2.5)	531,1(1.7)	533.0(2.5)

Çizelge 4.6' da Zn2p ve O1s piklerinin pozisyonu bulunmaktadır. ZnO bileşiği için, Zn2p (Zn2p_{1/2}, Zn2p_{3/2}) ve O1s bölgeleri tarandığında doğal formundaki bağlanma enerjilerinin değerleri sırasıyla 1044.9, 1021.8 ve 543.1 eV olarak

bilinmektedir (Thompson ve ark, 2001). Her bir pik pozisyonunu yapılan ZnO için önceki XPS çalışmalarıyla kıyaslanabilir. Her bir bölge için literatürden belirlenen değerler aşağıda açıklanmıştır.

Zn2p Bölgesi

Mass ve arkadaşları Al katkılı ZnO ince filmleri Al₂O₃ alt tabanlar üzerine değişik Al oranlarında 750 °C' lik yüksek alt taban sıcaklıklarında depolamışlardır. Metalik olmayan Zn için bağlanma enerjisinin 1021.5 eV olduğunu rapor etmişlerdir. Yüksek alt taban sıcaklıklarında depolanan ZnO ince filmlerin oksitlenme düzeylerinde bile metalik çinkonun varlığını göstermişlerdir (Mass ve ark, 2003). Wei ve arkadaşları da atmalı lazer depolama tekniği ile safir alt tabanlar üzerine ZnO ince filmleri depolamışlardır. Örnekleri vakumda N₂ ve O₂ ortamında 600 °C' de tavlamaşlardır. Onlar Zn2p_{3/2} ve Zn2p_{1/2} bölgesi için bağlanma enerjilerini 1022 ve 1045 eV olarak rapor etmişlerdir. Saw ve arkadaşları ise n tipi ZnO örnekleri DC magnetron söktürme yöntemi ile silikon, kuvars, tek kristal α-(0001) kuvars alt tabanlar üzerine depolamışlar ve aynı şekilde Zn2p_{3/2} ve Zn2p_{1/2} bölgesi için bağlanma enerjilerini 1021.4 ve 1044.5 eV değerlerinde bulunduğunu belirlemişlerdir. Bununla birlikte asimetrik olan Zn2p_{3/2} pikinin bağlanma enerjisinin, 1022.4 ve 1021.5 eV' de bulunabileceğini belirtmişlerdir. İlki oksit formundaki Zn ile bağlantılı iken ikincisi metalik çinko yapısının varlığından kaynaklanmaktadır (Saw ve ark, 2006). ZnO_{1-x} matrisindeki oksijen boşluklarının yerine Zn⁺² iyonlarının aynı denge durumunda yerleştiğini belirlemişlerdir (Chen ve ark, 1999).

Bu çalışmada, Zn2p_{3/2} ve Zn2p_{1/2} bölgesi için bağlanma enerjileri 1022.1-1022.2 ve 1045.2-1045.3 eV pik pozisyonunda bulunmuştur. Zn2p_{3/2} pik pozisyonu 1022.2±0.1 eV değerinde belirlendi. Bu da bulk yapıdaki ZnO' nun değerinden daha büyüktür. Bu kayma ise Zn-O bağındaki çinkonun pozitif yüklenmesinden Zn²⁺ kaynaklanmaktadır. Üretim sırasında oksijen basıncı arttığında tabloda görüldüğü gibi Zn2p_{3/2} pik pozisyonu aynı değerinde kalmaktadır. Bu da filmin içerisindeki Zn atomlarının kararlı kimyasal durumlarına işaretlerdir.

O 1s Bölgesi

O1s bölgesi için birçok araştırmacının bağlanma enerjilerine ait pik pozisyonları ile ilgili çalışmaları bulunmaktadır. O1s bölgesinde 530.8 eV bağlanma enerjisine ait pik normal vürtzit ZnO yapısındaki oksijen iyonlarının varlığından ve 533 eV' deki pik ise ZnO matrisindeki oksijen kusur bölgelerindeki $O^{\cdot-}$ den kaynaklanmaktadır (Wei ve ark, 2006) . Diğer bir grup ise 530 eV' lik bağlanma enerjisine ait pikin O-Zn bağına ait olduğunu söylemektedir. Daha yüksek enerjide yerleşen piklerin ise 531.5, 532 ve 533 eV deki piklerin ise OH ve/veya H₂O türleri gibi hidro oksitlerin varlığına işaret olduğunu rapor etmişlerdir (Meng ve ark, 1993). 532.40±0.15 eV bağlanma enerjisine ait pik genellikle alüminyum katkılı ince filmlerde yüzeyde zayıf bağlı olan oksijen bağlarının varlığına ve yüzeyde ortamdaki emilen H₂O, -CO₃ gibi türlerin varlığından kaynaklandığı rapor edilmiştir (Chen ve ark, 1999).

Bu çalışmada NO2, NO6 ve NO9 isimli ince filmlerin O1s bölgesinde 530.8±0.3 eV' lik bağlanma enerjisine sahip pik pozisyonları bulunmaktadır. Bu pikler ZnO yapısındaki oksijen iyonlarının varlığına işaret eder. O/Zn oranının en büyük olduğu NO9 isimli örnekte O1s bölgesinde, 533 eV bağlanma enerjisinde pik belirlenmiştir. Bu pik, ZnO matrisindeki oksijen kusur bölgelerindeki O^{2-} den kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

P tipi ZnO ince filmlerin XPS parametreleri, söktürme parametreleri aynı olmakla birlikte aynı şekilde analizleri yapılmıştır. Ölçümlerin IGOR programı ile yapılan analiz sonuçları çizelge 4.7' de görülmektedir.

Çizelge 4.7. NO18 ve NO20 isimli ince filmlerin Zn2p ve O1s bölgelerindeki piklerin eğri altında kalan alanları ve O/Zn atomik oranları.

Film Adı (Özellikler)	T.A.(Zn)	T.A.(O)	O/Zn Atomik Oranı
NO18(p-8,400) Söktürme 30 dk	168470	15767	0,91
NO20(p-8,450) Söktürme 30 dk	168170	15194	0,88

Çizelge 4.7' de O/Zn oranlama bakıldığında, 450 °C' de tavlanan ince filmin 400 °C' de tavlanan ince filme kıyasla bu oranın daha az olduğu görülmektedir. p tipi ZnO ince filmler için O/Zn oranının düşmesi beklenen bir sonuçtur. Çinko nitrürün ısısal oksidasyonu ile elde edilen p tipi ZnO ince filmlerde, 350' den 450°C' ye tavlama sıcaklığı arttırıldığında azot akseptörleri aktif hale gelmektedir ve bu da deşik konsantrasyonunu arttırmaktadır (Erdoğan ve ark, 2011).

Çizelge 4.8. NO18 ve NO20 isimli ince filmlerin Zn2p ve O1s bölgelerindeki pik pozisyonları ve FWHM değerleri

Film Adı (Özellikler)	Pik Pozisyonu(eV) (FWHM)			
	Zn 2p Peaks		O 1s Peaks	
NO18(p-8,400°C) Söktürme 30 dk.	1022.2 (2.3)	1045.3 (2.4)	530.9 (1.6)	532.0 (3.4)
NO20(p-8,450°C) Söktürme 30 dk.	1022.3 (2.3)	1045.4 (2.4)	530.9 (1.8)	532.8 (2.0)

Isısal oksidasyonla elde edilen p tipi iletim gösteren ZnO ince filmlerin XPS analizleri aynı zamanda,yapının içerisinde bulunan azot varlığını kanıtlamak içinde çok önemli bir yöntemdir.

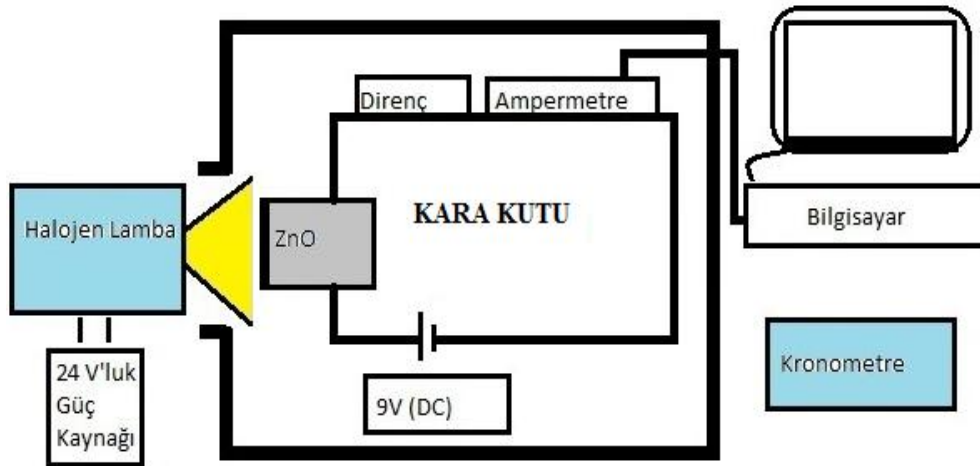
p tipi ZnO olarak üretilen ince filmlerin N1s bölgesi içinde detaylı bir XPS analizi yapılmış ve sonuçlar tartışılmıştır (Erdoğan ve ark, 2011). Beklendiği gibi azot atomları oksijen atomları ile ısısal oksidasyon sırasında yerdeğiştirmektedir.İnce filmlerin yapısı, beklendiği gibi azot atomlarının yerdeğiştirmesi ve difüz etmesi gibi

bir takım değişimlere uğramaktadır. İnce filmler 450 °C de maksimum seviyesinde p tipi iletimi sağlamaktadır (Erdoğan ve ark, 2011).

Bu çalışmada en iyi p tipi iletimin 450 °C’ de olduğu düşünülerek (Erdoğan, 2011) 400 ve 450 °C’ deki tavlama sıcaklıklarında ısıl oksidasyon ile elde edilen p tipi ZnO ince filmlerin foto iletkenlik özellikleri belirlenmiştir.

4.1.3. Fotoiletkenlik Sonuçları

Fotoiletkenlik devre düzeneği, (şekil 4.26) n ve p tipi ZnO ince filmlerin zamana bağlı fotoiletkenlik ölçümleri için tasarlanmıştır. Şekil 4.26’ da kara kutuya yerleştirilmiş devre düzeneği bulunmaktadır. Keithley 6485 marka pikoampermetrenin bilgisayar ile bağlantısı RS232 ara kablo ile yapılmıştır. Bilgisayar bağlantısı gerçekleştirilerek ExceLINX programında yazılan bir program ile bilgisayar ve ampermetre arasındaki iletişim sağlanmış ve veri aktarımı yapılmıştır.



Şekil 4.26.Zamana bağlı Fotoiletkenlik ölçümünde kullanılan devre şeması

Düzenekte, 24 V ile beslenen kuvarz bir halojen lamba kullanılmıştır. Halojen lamba, kara kutunun dışından, sadece kara kutu içerisini aydınlatacak şekilde monte edilmiştir.

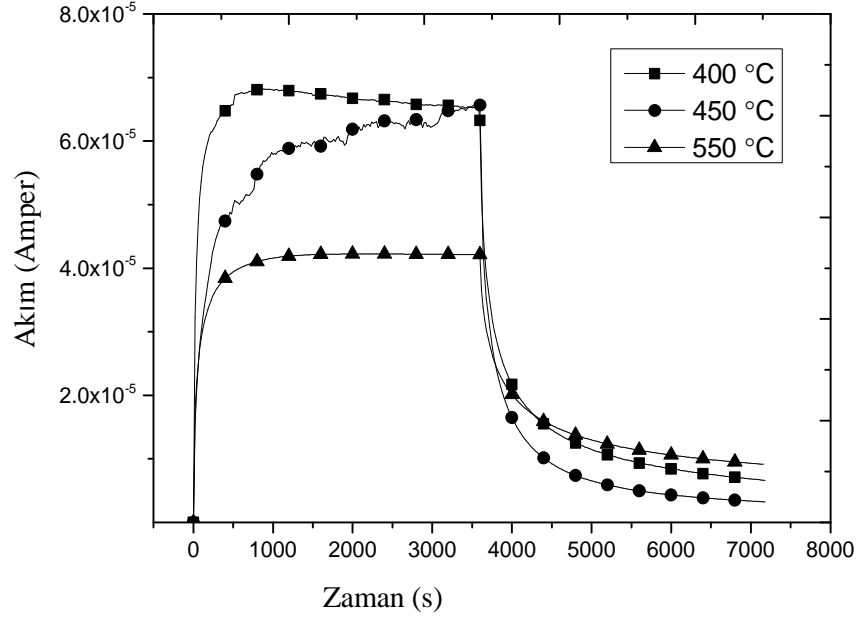
n ve p tipi ZnO ince filmler, 1 saat aydınlatılarak her 20 saniyede bir akım değerleri bilgisayara, ExceLINUX programı ile otomatik olarak kaydedilmiştir. Bir saat sonunda lamba kapatılmış ve ölçüm 20 saniye aralıklarla veri kaydetmeye devam etmiştir.

NO69-83 serisindeki ince filmlerin üretim sırasındaki gaz akış değerleri (4sccm) karşılaştırma amacıyla aynıdır. n tipi ZnO olarak NO80, NO81, NO83 ve p tipi ZnO olarak NO69, NO70 isimli ince film serileri üretilmiştir. NO80, NO81 ve NO83 isimli ince filmlerin tavlama sıcaklıkları sırasıyla 400, 450 ve 550 °C dir. p tipi ZnO olarak üretilen NO69 450°C ve NO70 400 °C' de tavlannmıştır.

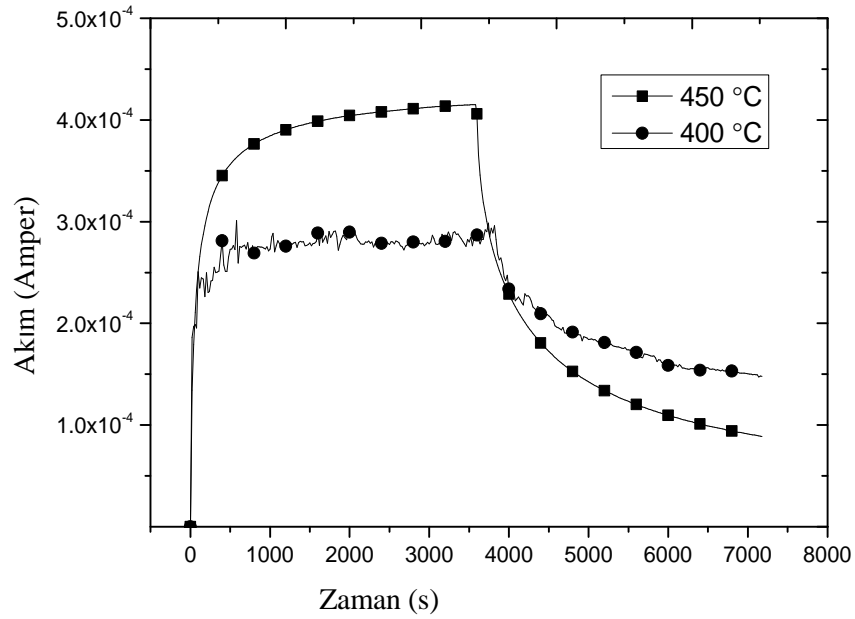
Elde edilen ZnO ve ZnO:N ince filmlerin üzerlerine PFCVAD yöntemi ile Zn kontaklar, 0.5 mm aralıklarla, saf çinko tel ile (%99.99) 10^{-4} Torr çalışma basıncı civarında 700 atım yapılarak depolanmıştır. Ark ve trigger voltajları, 500 V ve 20 kV olarak ayarlanmıştır.

Kontaklama işlemi sonrasında ise kontakların difüz etmesi için n ve p tipi ince filmler 200 °C' de 2 saat azot ortamında tavlannmıştır. Tavlama işlemi öncesinde ışığa yanıtı denenen ince filmlerde sonuç alınamamıştır.

Kontaklama ve tavlama sonrasında ise ölçümler yapılmış ve sonuçlar eksponansiyel olarak artış ve azalış bölgesi olacak şekilde iki kısımda incelenmiştir.



Şekil 4.27. n tipi ZnO ince filmlerin, zamana bağlı fotoiletkenlik grafikleri



Şekil.4.28. p tipi ZnO ince filmlerin zamana bağlı fotoiletkenlik grafikleri

n ve p tipi ZnO ince filmlerin ışığa karşı verdikleri bu tepki şekil 4.27 ve şekil 4.28' de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi grafikte 2 ayrı değişim söz

konusudur. Lamba yanık akımının arttığı durum ve kapalı iken akımının azaldığı durum incelenmiştir.

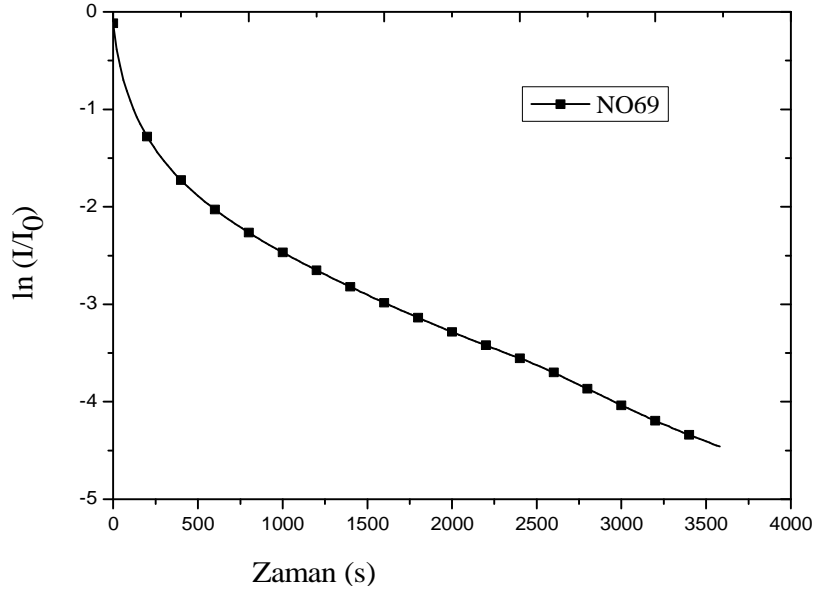
Lambanın yanık olduğu akımın artış durumunda, hızlı değişim bölgelerinde, elektron deşik çiftlerinin rekombinasyonu ve foto üretimi gerçekleşmektedir. Taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilite iletkenliği üreten elemanlardandır. Foto üretilmiş elektronların büyük bir kısmı taşıyıcı konsantrasyonunu artırır ve ince filmin iletkenliğinin hızlı bir şekilde artmasını sağlar. Diğer taraftan foto üretilmiş deşikler, negatif yüklü oksijen iyonları tarafından yakalanır ve yakalanan deşikler gibi aynı yoğunluğa sahip olan iletim bandındaki fazlalık elektronlar fotoakımı artırır ve taşıyıcı konsantrasyonu artar. Hızlı değişim bölümünde, foto üretilmiş oksijen iyonlarının miktarı, çoğu foto üretilmiş olan deşiklerle azalır ve iletim bandındaki elektronlarla birleşmesi için deşikler bir süre sonra bir engel teşkil eder. Taşıyıcı yoğunluğu artar. Ayrıca bu bariyer yüksekliği düşmesi sürecinde oksijen foto salınımı taşıyıcı mobilitelerini artırır. Sonuç olarak iletkenlik artmış olur. Elektron üretimi elektron deşik çiftlerinin rekombinasyonu ile birlikte gerçekleşir. Elektronların üretim oranı elektron deşik çiftlerinin rekombinasyon oranından daha fazla olduğu sürece fotoakım sabit bir şekilde artabilecektir. Fakat oksijenin kemisorpsiyonunun azalışı ile taşıyıcıların rekombinasyon oranı artar. Taşıyıcı üretim oranı ve rekombinasyon oranları eşit olduğunda fotoiletkenlik kararlı dinamik denge durumuna gelerek pik değerine ulaşır. Foto üretilmiş deşikler ve negatif yüklü oksijen iyonları arasındaki nötralizasyon, iletim bandındaki elektronların bir akım yaratması ile sonuçlanır.

Lamba kapatıldığında ise elektron ve deşik rekombinasyonları ilk olarak hızlı bir şekilde baskın hale gelir. Bu sebepten dolayı ilk kısımda hızlı bir düşme gözlenir. Oksijen kimyasal olarak tekrar eski haline döner. Kristalitler arasındaki ve yüzeydeki bariyer oluşumu başlar ve boşalım bölgeleri görülür. Taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitenin azalışı ile ince filmin iletkenliği azalır. Tipik olarak oksijenin yüzeye tutunması (adsorpsiyonu) foto salınımına (fotodesorpsiyonu) kıyasla daha yavaştır. Böylece iletkenliğin tekrar eski haline gelebilmesi için çok uzun zaman gereklidir (Zheng ve ark, 2007).

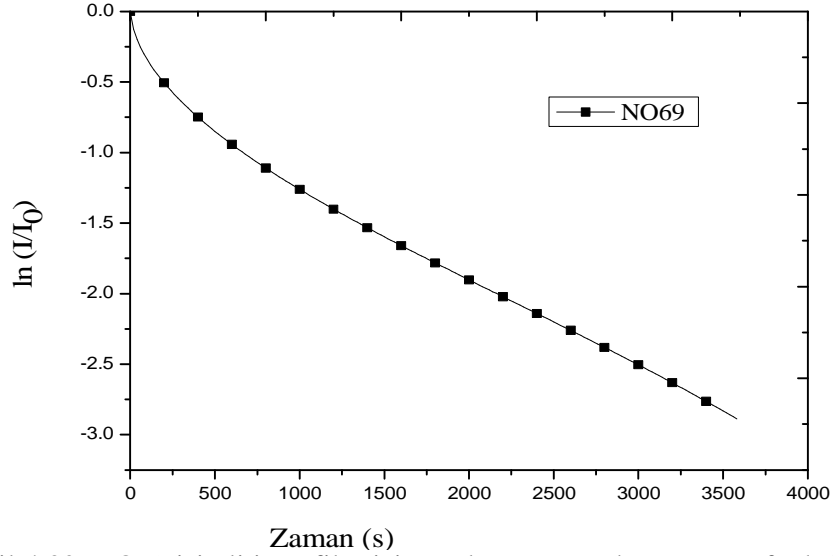
Yavaş değişim bölgesindeki yavaş yanıt zamanı, büyütölmüş bulk materyaldeki kusurların sebep olduğu dip seviyelerden kaynaklanmaktadır. Yavaş yanıt, oksijen boşlukları ve çinko arayer atomlarından kaynaklanmaktadır. Foto yanıt zamanında, dip seviye durumlarındaki azınlık deşik taşıyıcı ömür zamanı içerisinde, relaksasyonları (durulma) süresince elektronlar tuzaklanır.

Grafiklerde lamba yanıkken beklendiği gibi akımda zamanla eksponansiyel olarak artış, kapatıldığında ise azalış görölmektedir. Artış ve azalış bölgesi için akım değerlerinin, artış bölgesi için $I=I_0.(1-e^{-t/\tau})$ olarak değişeceği, azalış bölgesinin ise $I=I_0.e^{-t/\tau}$ şeklinde değişeceği bilinmektedir (Choe veark, 2012).

Elde edilen n ve p tipi ZnO ince filmlerin, taşıyıcı ömürleri belirlenmiştir. $\tau_{\text{artış}}$ ve $\tau_{\text{azalış}}$ değerleri herbir ZnO ince film için şekil 4.29 ve şekil 4.30' daki yöntem kullanılarak tahmin edilmiştir. $\tau_{\text{artış}}$ ve $\tau_{\text{azalış}}$ değerlerini hesaplayabilmek için her bir ölçüm artış ve azalış bölgesi olmak üzere ikiye ayrılmış ve zamana karşı $\ln(I/I_0)$ grafikleri çizilmiştir. Her bir grafikteki eğimler belirlenmiştir.



Şekil 4.29. NO69 isimli ince film için artış zamanında, zamanın fonksiyonu olarak $\ln(I/I_0)$ grafiği



Şekil 4.30. NO69 isimli ince film için azalış zamanında, zamanın fonksiyonu olarak $\ln(I/I_0)$ grafiği

NO69 isimli ince film için akımdaki artış (şekil 4.29) ve azalış bölgelerinde (şekil 4.30), zamana karşı $\ln(I/I_0)$ grafikleri görülmektedir. Grafiklerde görüldüğü NO69 isimli ince film için 3 farklı eğim görülmektedir. Artış bölgesinde ve azalış bölgesi için çizilen grafiklerdeki eğimlerin birincisi, 0-80 s içerisinde rekombinasyon olaylarının ve foto üretilmiş oksijenin varolduğu en hızlı değişimin gerçekleştiği kısımdadır. İkinci bölgede yavaşlamakta olan akım değerleri göze çarpmaktadır. Alınan eğimin arttığı bölgedir. Üçüncü bölgede ise akım değerleri neredeyse sabitlenmiş, doyuma ulaşmıştır ve bu yüzden de eğimin en büyük değere ulaştığı maksimum akım değerinin belirlendiği kısım olmuştur.

Artış ve azalış bölgelerinde taşıyıcı ömrü sırasıyla $\tau_{artış}$ ve $\tau_{azalış}$ değerleri çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11' de yer almaktadır.

Çizelge 4.9. Artış süresi içerisindeki NO69 ve NO70 isimli ince filmlerin taşıyıcı ömürlerinin hesaplanması

İnce Filmin Adı	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Artış Süresi (s) Eğim 1 (s)	Artış Süresi Eğim 2 (s)	Artış Süresi Eğim 3 (s)
NO69 (p-ZnO)	450	(20-80) 141	(100-500) 409	(500-1000) 861
NO70 (p-ZnO)	400	(20-80) 131	(100-500) 296	(500-1000) 627

Akımın arttığı, lambanın yanık olduğu durumda, yani artış bölgesinde, hem n hemde p tipi ZnO ince filmlerde, taşıyıcı ömrünün tavlama sıcaklığı ile arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.10. Artış süresi içerisindeki NO80, NO81 ve NO83 isimli ince filmlerin taşıyıcı ömürlerinin hesaplanması

İnce Filmin Adı	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Artış Süresi (0-300s) Eğim (s)
NO80 (n-ZnO)	400	92
NO81 (n-ZnO)	450	169
NO83 (n-ZnO)	550	172

Çizelge 4.11. Azalış süresi içerisindeki NO69-83 isimli ince filmlerin taşıyıcı ömürlerinin hesaplanması

İnce Filmin Adı	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Azalış Süresi (s) Eğim 1 (s)	Azalış Süresi Eğim 2 (s)	Azalış Süresi Eğim 3 (s)
NO69 (p-ZnO)	450	(20-80s) 346	(100-500s) 785	(500-1000s) 1215
NO70 (p-ZnO)	400	(20-80s) 475	(100-500s) 1295	(500-1000s) 1355
NO80 (n-ZnO)	400	(20-80) 194	(100-500) 511	(500-1000) 983
NO81 (n-ZnO)	450	(20-80) 129	(100-500) 435	(500-1000) 790
NO83 (n-ZnO)	550	(20-80) 279	(100-500) 584	(500-1000) 957

Hesaplamalar incelendiğinde, taşıyıcı ömürleri, ZnO:N ince filmlerde, katılanmamış ZnO ince filmlerden daha yüksek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Katılanmamış ZnO ince filmlerde hızlı artış bölgesinin 0-500 s

zaman aralığındaki bölgenin çok keskin olması sebebi ile tek eğim belirlenmiştir. ZnO:N ince filmlerde, katkılanmamış ZnO ince filmlere oranla, kusur ve safsızlıkların fazla olması sebebi ile hesaplanan taşıyıcı ömürleri daha yüksek değerlere sahiptir. Mandalapu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada artış zamanını 95 s ve azalış zamanını 2068s olarak rapor etmişlerdir (Mandalapu ve ark, 2007).

Foto duyarlılık η , maksimum fotoakımın karanlık akıma oranı olarak tanımlanır. $\eta \sim 1 + (\Delta n/n_0) = I_{\text{pik}}/I_0$ şeklinde ifade edilir. Burada Δn foto üretilmiş fazlalık taşıyıcı konsantrasyonu, n_0 dengedeki taşıyıcı konsantrasyonudur (Glosh ve ark. 2011).

Elde edilen ince filmlerin foto yanıtı, I_{ph} ile P_{opt} oranıdır (Ardakani ve ark, 2012). I_{ph} değeri, lamba yanık iken devreden okunan akımın sabitlendiği bölgedeki maksimum akım değeridir. P_{opt} değeri, birim alana düşen gelen ışığın şiddetidir. P_{opt} değerini hesaplamak için standart bir foto diyot kullanılmıştır. Bu foto diyota düşen ışık şiddeti ona bağlanan bir ışık ölçerden alınan ışık şiddeti kaydedilerek belirlenmiştir. İnce filmlerin aydınlatılan kısmının alanı ile bu standart foto diyot arasında orantı kurulmuş ve düşen ışık şiddeti bulunmuştur. P_{opt} değeri 1.613×10^{-3} W olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.12. Isısal oksidasyon ile üretilen n ve p tipi ZnO ince filmlerin Fotoiletkenlik parametrelerinin hesaplanması

Filmin Adı	İletkenlik Tipi	Tavlama sıcaklığı (°C)	Karanlık Akım (μA)	I_{ph} (μA)	Foto Yanıt (A/W)	Foto Duyarlılık ($I_{\text{ph}}/I_{\text{karanlık}}$)
NO70	p	400	7.69	300	0.186	39.01
NO69	p	450	34.49	420	0.260	12.17
NO80	n	400	14.41	65	0.040	4.51
NO81	n	450	12.01	55	0.034	4.58
NO83	n	550	7.78	43	0.027	5.52

Aydınlatmadan sonra iletkenlikte güçlü bir artış görülmektedir. Bu artış filmlerdeki oksijen boşlukları çinko ara yer atomlarından kaynaklanan tuzak seviyelerinden ve azot katkılı ince filmlerde de azot akseptörlerinin aktif hale

gelmelerinden kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.12' de görüldüğü gibi karanlık akım ve doyuma ulaştığı akım 450 °C' de tavlanan 400°C' de tavlanan ince filmle kıyasla, daha yüksek olduğu belirlenmiştir. n tipi ZnO ince filmlerde ise tavlama sıcaklığı arttıkça daha hızlı foto yanıtı sahip olmuş ve foto duyarlılık parametreleri artmıştır.

Foto yanıtındaki artış n ve p tipi ZnO olarak üretilen ince filmlerde film yüzeyindeki foto salınımdan (fotodesorpsiyon) kaynaklanmaktadır. Yüzey aydınlatılması yüzeydeki oksijen iyonlarının negatif yüklenmesine sebep olur. Deşikler, serbest elektron artışı ile tanecik sınırlarında derin tuzaklarda (deep trap) tutulur. Foto iletken yanıt bu tuzak seviyeleri ile tanımlanır.

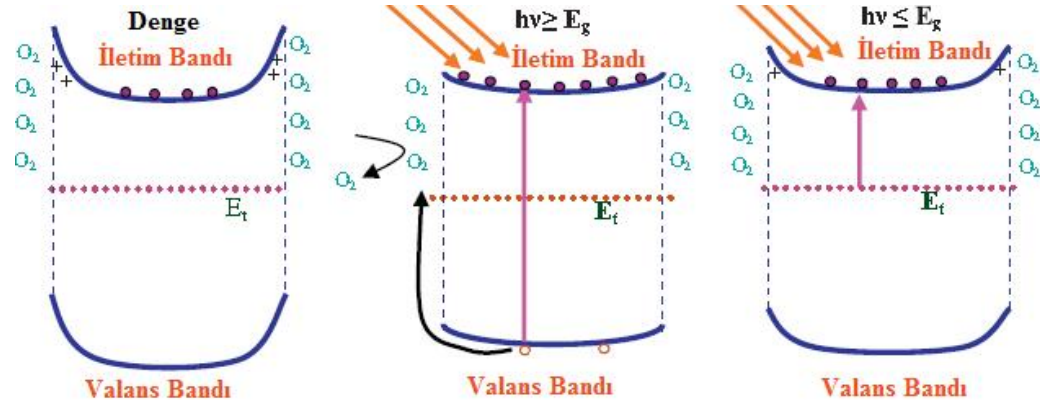
Yüzey aydınlatıldığında fazlalık elektronlar ve deşikler hızlı bir şekilde denge hallerine ulaşmaktadırlar. Böylece fotoüretilmiş yük taşıyıcılarının kusurlarda rekombinasyonu ve tuzaklanması gerçekleşmektedir. Tuzaklanmış yük taşıyıcılarının valans ve iletim bandında sayıları azalmakla birlikte başka bir durumda da (state) tutulabilmektedirler (kusur durumları). Tuzaklar baskınlaşmaya başlar ve bunun sonucunda da fotoiletkenlikteki yavaş artışlar meydana gelir. Yasak enerji bant aralığındaki tuzaklar ZnO için oldukça derindedir. Bu yüzden çok yavaş yanıtı sahip olmalıdırlar.

Işık kapatıldığında ise iletkenlikteki azalış doldurulan tuzakların yavaş yavaş boşalmasına takiben fazlalık yük taşıyıcılarının hızlı rekombinasyonlarından kaynaklanmaktadır. Alternatif olarak, pozitif yüklü bir boşluk kusur durumlarıyla (defect state) sonuçlanarak kalıcı fotoiletkenlikle sonuçlanabilir (Benouis ve ark, 2010).

ZnO ince filmlerin, UV bölgesine (200-400nm) duyarlı olmasının sebebi soğurma kenarlarının 380 nm olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden UV fotodetektör yapımına uygun bir materyaldir. UV bölgesine duyarlı olan bu malzemenin UV foto iletkenliği ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Ghosh ve arkadaşlarının yaptığı zamana bağlı fotoiletkenlik çalışmalarında UV foto yanıtı şu şekilde açıklanmıştır:

ZnO ince filmlerin yüzeylerinde soğurulan oksijen iyonları, yüzeyde yukarıya doğru kıvrımlı bir bant yapısında boşalma şeklinde serbest elektronlar tarafından tutulur (şekil 4.31). Eğer gelen ışığın enerjisi yasak enerji bant aralığından daha

yüksek enerjiye sahipse elektron deşik çiftleri oluşturulur. Foto üretilmiş olan bu deşikler yukarıda belirtilen bu kıvrımlı engeli aşar ve negatif yüklü oksijen iyonlarıyla tuzaklanır.



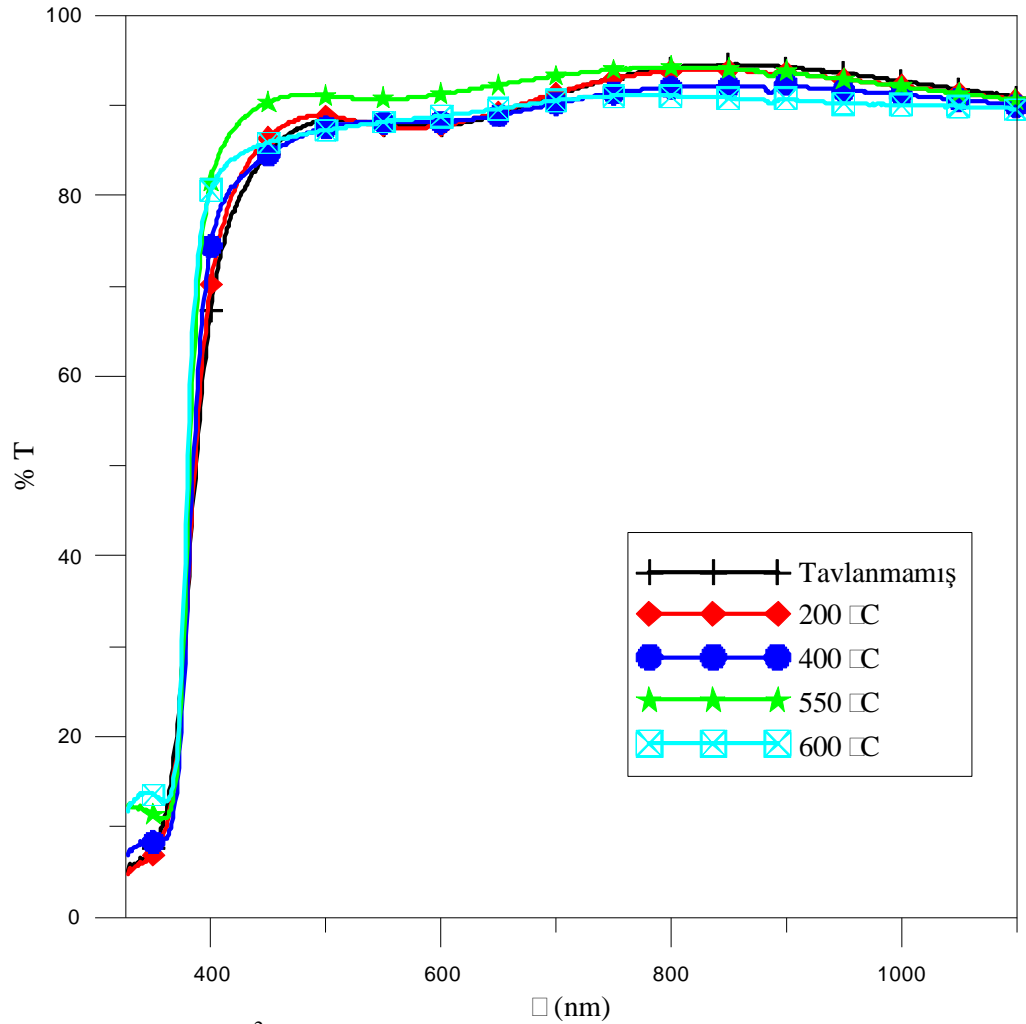
Şekil 4.31. Denge halinde ve aydınlatma durumunda ince filmlerin şematik bant modellemesi (Glosh ve ark. 2011).

4.2. Farklı Üretim Parametrelerinde Elde Edilen n Tipi ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu

İkinci kısımda, katkılanmamış ZnO ince filmler oda sıcaklığında cam alt tabanlar üzerine PFCVAD sistemi kullanılarak %99.99 saflıkta çinko tel katot olarak kullanılarak oksijen plazmasında üretildi. Cam alt tabanlar üretim öncesinde bazik ve asidik temizleme ile yıkanmış ve önce saf su sonrasında metanolde durularak azot gazında kurutulmuştur. Sistemin taban basıncı 10^{-5} Torr ve çalışma basıncı ise $\sim 4.3 \times 10^{-2}$ Torr olarak alınmıştır. Basınçlar SRS Stanford Research Systems Model PPM 100 ile kontrol edilmiştir. Üretim sırasında yüksek saflıkta (%99.999) oksijen gazı kontrollü olarak sisteme gönderilmiştir. Depolama parametreleri ise trigger voltajı 20 kV ve ark voltajı 600V' dir. Önceki ince filmlerden farklı olarak daha yüksek çalışma basıncında üretilmişlerdir. Bu kısımda elde edilen n tipi ZnO ince filmlerin yapısal, optiksel, elektriksel, yüzey morfolojileri ve foto iletkenlik özellikleri belirlenmiştir.

4.2.1. Optiksel Özellikler

Aynı şartlarda, seri olarak üretilen ince filmlerin tavlama işlemi 1 saat hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Tavlama sıcaklıkları 200, 400 ve 600 °C' dir. n tipi ZnO ince film serisinde, biri tavlınmamış ince film olmak üzere dört tane ZnO ince filmin belirtilen özellikleri incelenmiştir.



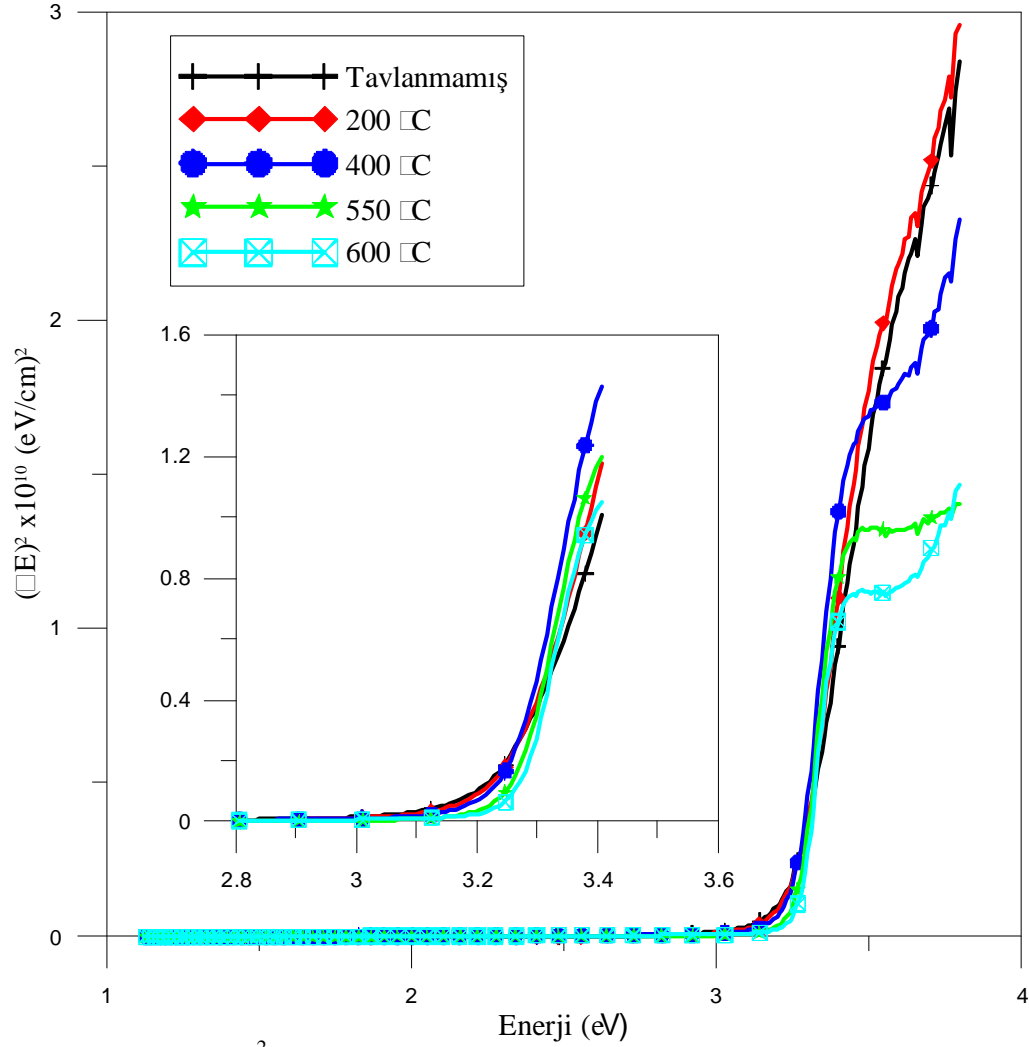
Şekil 4.32. 4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen tavlınmış ve tavlınmamış n tipi katkılanmamış ZnO ince filmlerin dalga boyuna karşılık geçirgenlik grafikleri

Elde edilen n tipi ZnO ince filmlerin optiksel özelliklerinin, tavlama sıcaklığına göre değişimi belirlenmiştir. Optiksel özellikler, bölümümüzdeki Pelkin Elmer marka UV-VIS-NIR spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.32' de elde edilen n tipi ZnO ince filmlerin geçirgenliğin dalgaboyuna karşı grafikleri görülmektedir. Üretim sonrası, tavlama yapılmadan elde edilen n tipi ZnO ince filmde bile görünür bölgedeki geçirgenlik değerinin %95 civarında olduğu göze çarpmaktadır. n tipi ZnO ince filmlerin tavlama sıcaklarının artırılmasıyla görünür bölgedeki geçirgenliklerinin %97 civarında olduğu belirlenmiştir.

Doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerde soğurma katsayısı olarak

$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.1)$$

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



Şekil 4.33. 4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen tavlanmamış ve tavlanmış n tipi katkılanmamış ZnO ince filmlerin $(\alpha E)^2$ nin E ye karşı grafikleri

Grafikte görülen girişim desenlerinden kalınlık hesabı

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (4.2)$$

ile yapılmıştır. $n(\lambda_1)$ ve $n(\lambda_2)$ optiksel ölçüm sonucunda elde edilen girişim desenlerindeki maksimum ve minimumdaki λ_1 ve λ_2 dalga boyu değerlerine ait kırılma indisleridir. Belirlenen her bir dalga boyuna ait kırılma indisi değerleri Zarf

Metodu ile teorik olarak hesaplanmıştır. Elde edilen n tipi ZnO ince filmlerin kalınlığının 213 nm civarında olduğu hesaplanmıştır. Bölümümüzde bulunan elipsometri ile bu kalınlık değerleri ± 3 nm doğrulukla hesaplandığı belirlenmiştir.

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha t) \quad (4.3)$$

denkleminde T ince filmlere ait geçirgenlik değeri, R yansımaya değeri t ise filmin kalınlığıdır. Geçirgenlik dalga boyu ölçümlerinde yansımaya ihmal edilir ve sonuçta soğurma katsayısı

$$\alpha = \frac{1}{t} (2.3 A) \quad (4.4)$$

ile elde edilir. Burada A geçirgenlik ölçümlerinden elde edilen soğurma datasıdır. t ise filmin kalınlığıdır.

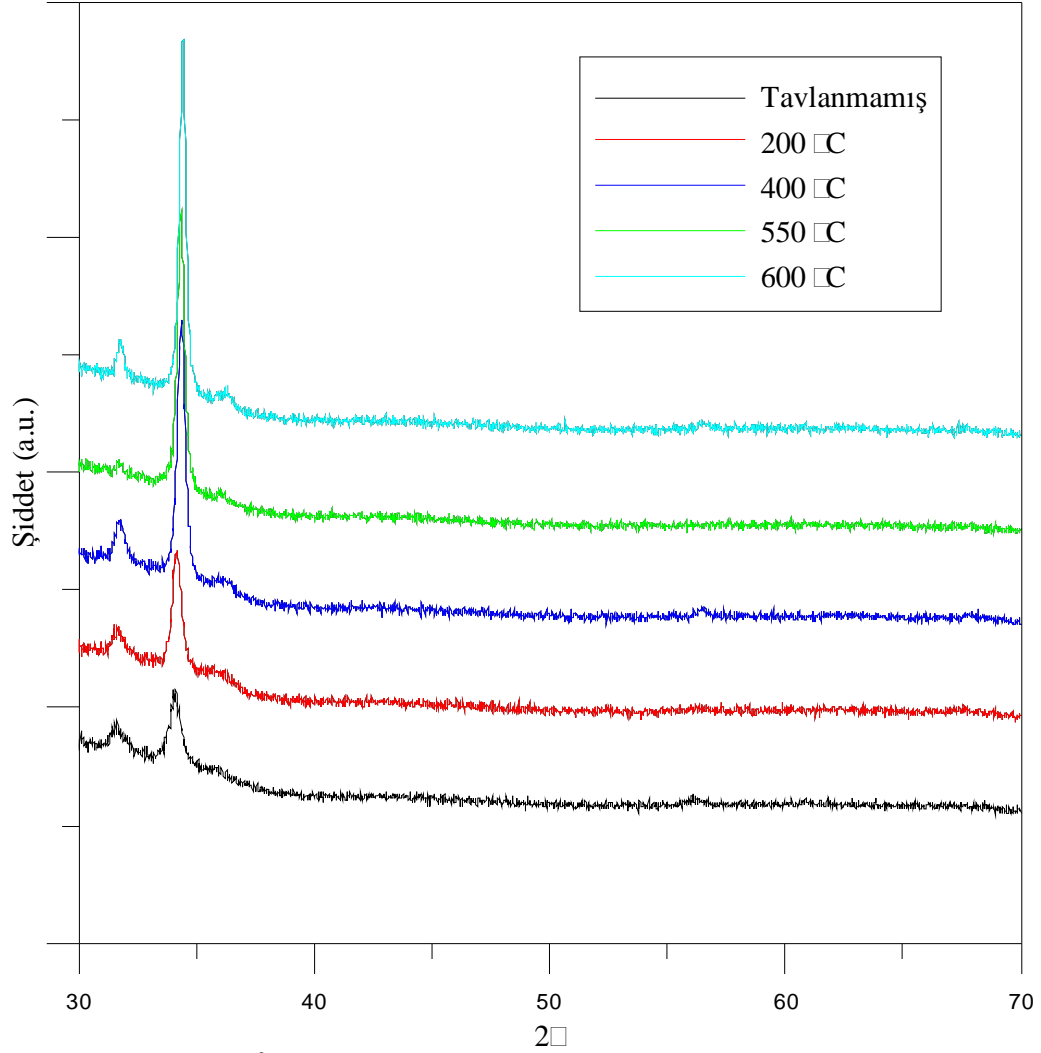
Tavlanmış ve tavlansmamış n tipi ZnO ince filmlerin tahmin edilen yasak enerji bant aralıkları şekil 4.33' den belirlendiği gibi, tavlansmamış n tipi ZnO ince film için 3.255, 200 °C' de tavlansmamış n tipi ZnO için 3.255, 400°C için 3.258, 550 °C için 3.267 ve 600 °C için 3.277 eV olarak belirlenmiştir. Değerlerden de anlaşıldığı gibi tavlama sıcaklığı arttıkça yasak enerji bant aralığı artmaktadır.

4.2.2. Yapısal Özellikler

$\sim 4.3 \times 10^{-2}$ Torr çalışma basıncında elde edilen n tipi ZnO ince filmler için XRD kırınım desenleri elde edilmiştir. Tavlama etkisiyle ince filmlerin büyütme yönelimlerinin, c örgü parametrelerinin, tanecik büyüklüklerinin ve düzlemler arası uzaklıklarının değişimleri üzerinde durulmuştur.

Kristal yapısı vürtzit hegzagonal yapı olarak bilinen ZnO' nun örgü sabiti c belirlenmiş ve düzlemler arası uzaklığı olan d Bragg yasasından $n\lambda = 2d \sin \theta$ formülü ile hesaplanmıştır. n kırınım mertebesi, λ gelen X ışınının dalga boyu, θ ise gelen X ışını ile kırınım düzleminin normali ile yaptığı açıdır.

Elde edilen n tipi ZnO ince filmlerin XRD ölçümleri, 20° ve 70° derece arasında 0.02° basamak aralığı ile detaylı bir şekilde taranmıştır.



Şekil 4.34. 4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen tavlanmış ve tavlanmamış n tipi katkılanmamış ZnO ince filmlerin XRD desenleri

Tanecik büyüklüğü,

$$D = \frac{0.9l}{B(\text{radyan}) \cos(q_B)} \quad (4.5)$$

ile verilen Scherrer formülü kullanılarak tahmin edilmiştir. Denklemdaki λ , kırınımında kullanılan x-ışınının dalga boyu, B kırınım deseninde gözlenen maksimum piklerin yarı maksimumdaki genişliklerinin (FWHM de denir) radyan cinsinden değeridir, q_B dikkate alınan pikin Bragg yansıma açısıdır.

Çizelge 4.13. 4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen tavllanmış ve tavlınmamış n tipi katkılanmamış ZnO ince filmlerin X-Işın analiz sonuçları

Film Adı	Açı (derece)	FWHM (derece)	Atama	Tanecik Büyüklüğü (nm)	Düzlemler Arası Uzaklık (nm)	Pik Şiddeti
Tavlınmamış	34.08	0.51	(002)	16.3	0.2628	1352
200 °C	34.16	0.45	(002)	18.5	0.2622	1735
400 °C	34.35	0.34	(002)	24.5	0.2607	2874
550 °C	34.37	0.33	(002)	25.202	0.2606	2846
600 °C	34.43	0.33	(002)	25.203	0.2603	3675

Şekil 4.34' te görülen Xışın desenleri katkılanmamış tavllanmış ve tavlınmamış ZnO ince filmler içindir. Tüm filmlerin c-eksenli (002) yönelimli hegzagonal vürtzit yapıda olduğu açıktır. Ayrıca tüm filmlerin (100) yönelimli $2\theta = \sim 32^\circ$ de zayıf bir pik gösterdiği de belirlenmiştir. En üstte görülen grafik 600 °C de tavlanan ZnO ince filme aittir. Tavlama etkisi ile pik şiddeti artmıştır. XRD desenlerindeki (002) kırınım pikleri sırasıyla $2\theta = 34.08^\circ, 34.16^\circ, 34.35^\circ, 34.43^\circ$ açılarındadır. Tabloda görüldüğü gibi (002) kırınım pikleri yüksek açığa doğru kaymıştır ve yarı maksimum genişlikleri (FWHM) ise azalmıştır.

Birim yüzeyde meydana gelen şekil değişimi deformasyon (strain) olarak tanımlanır. Belirli bir doğrultuda meydana gelen deformasyonun gerilime oranına Young Modülü denir ve yönelimin bir fonksiyonudur. Young Modülü bir kristaldeki atomlar ve moleküller arasındaki bağlar hakkında bilgi verir. Deformasyon parametresi, yüzeyde meydana gelen deformasyonu ifade etmektedir. ϵ ile gösterilir.

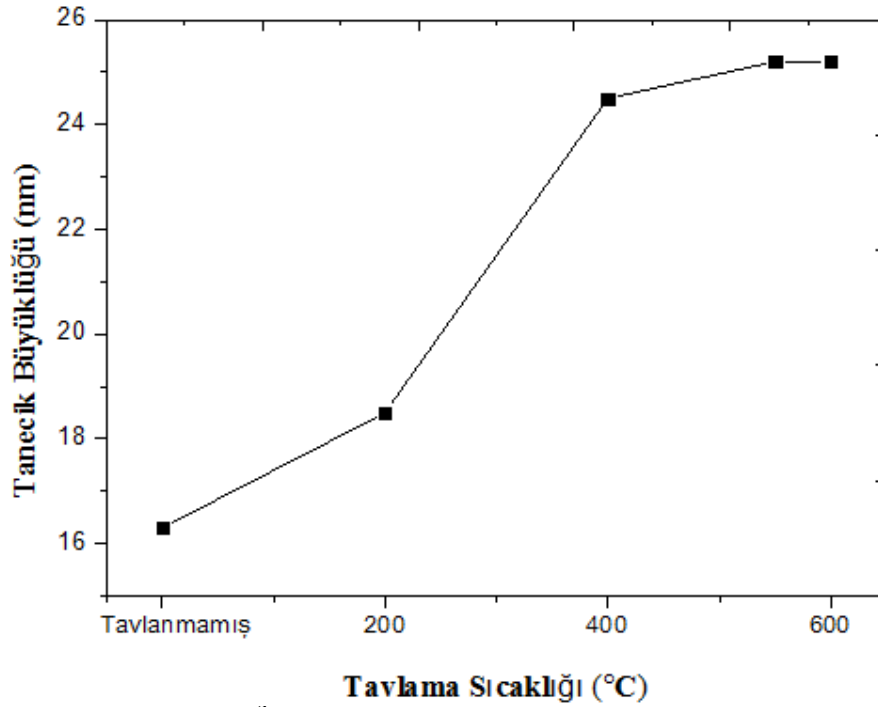
$$e = \frac{c_{film} - c_{bulk}}{c_{bulk}} \quad (4.6)$$

formülü ile tanımlanır. Alt taban yüzeyine dik c eksenindeki film deformasyonunu (strain) ifade eder ve x-ışını veri sonuçlarından hesaplanır. c_{film} filmin örgü parametresi olup deneysel değerlerdir, c_{bulk} ise serbest deformasyon örgü parametresidir. c_{bulk} değeri 0.5205 alınmıştır (Johan ooi ve ark, 2012).

Çizelge 4.14. 4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen tavllanmış ve tavlınmamış n tipi katkılanmamış ZnO ince filmlerin örgü parametreleri ve deformasyon hesabı sonuçları

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Örgü parametresi (nm)	Deformasyon (e) ($\times 10^{-3}$)
0	0.5256	9.8
200	0.5244	7.5
400	0.5214	1.7
550	0.5212	1.3
600	0.5206	0.2

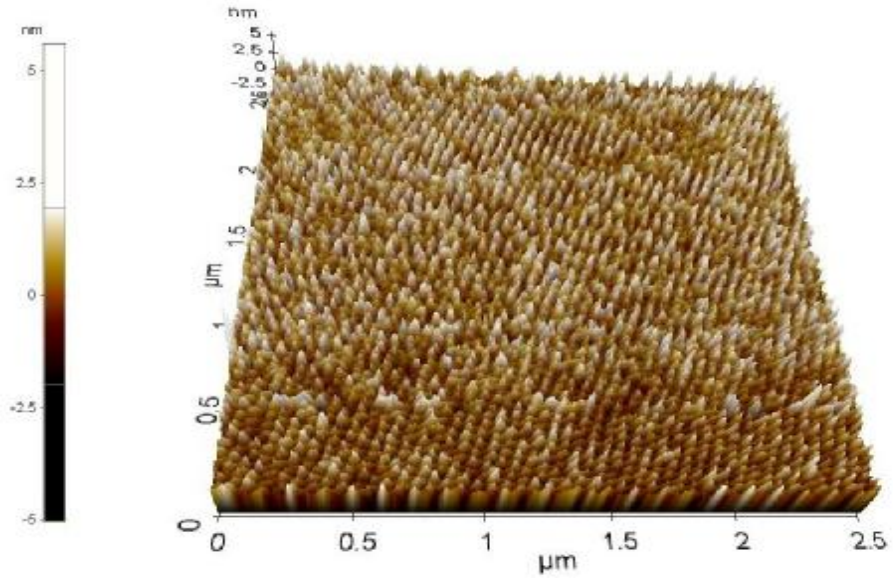
Çizelge 4.14' te örgü ve deformasyon parametreleri görülmektedir. Tavlama sıcaklığının artışı ile tanecik büyüklüğü artmış, kırınım pik şiddetleri artmış ve deformasyon parametreleri azalmıştır. Şekil 4.35' te de tavlama sıcaklığının artışı ile tanecik büyüklüğünün arttığı ayrıca 550 ve 600 °C' de tavlanan n tipi ince filmlerin tanecik büyüklüklerinin birbirine çok yakın değerlere sahip olduğu göze çarpmaktadır.



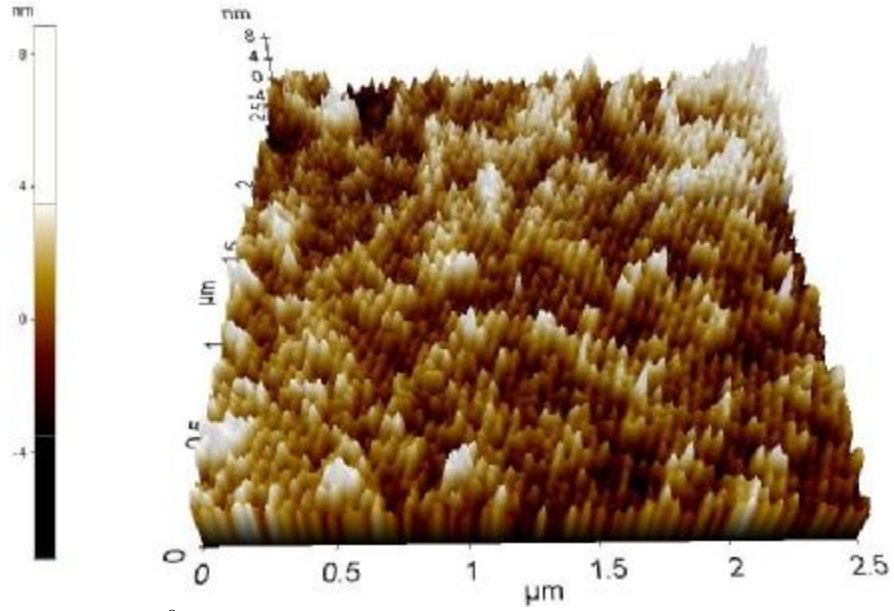
Şekil 4.35. 4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen tavlansmamış ve tavlansmamış n tipi katkılanmamış ZnO ince filmlerin tanecik büyüklüklerinin tavlama sıcaklığına karşı grafiği

4.2.3. Yüzey Görüntüleri

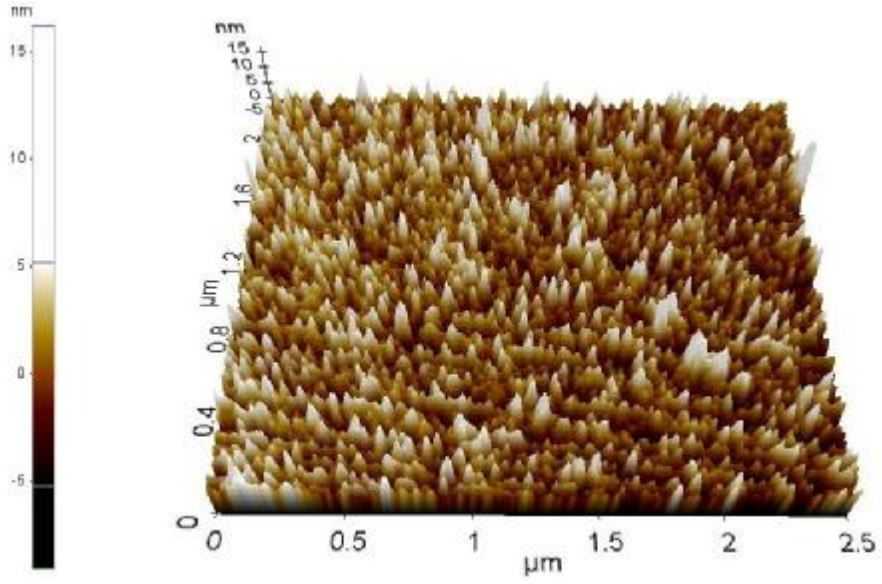
XE-70 AFM moleküler görüntüleme sistemi ile tavlansmamış ve tavlansmamış n tipi ZnO ince filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak, yüzey morfolojilerindeki değişimleri belirlenmiştir. Şekil 4.36, 4.37, 4.38 ve 4.39' da elde edilen görüntüler, tavlansmamış ve tavlansmamış n tipi ZnO ince filmlerin yüzey görüntüleridir. Şekil 4.40' da tavlama sıcaklığına karşı RMS (pürüzlülük) değerleri görülmektedir. Tavlama sıcaklığı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün arttığı belirlenmiştir. Elde edilen n tipi ZnO ince filmlerde tavlama sıcaklıklarının artması ile tanecik büyüklüklerinin arttığı belirlenmiştir. O halde taneciklerin büyümesi ile yüzey pürüzlülüğünün artışı söz konusudur.



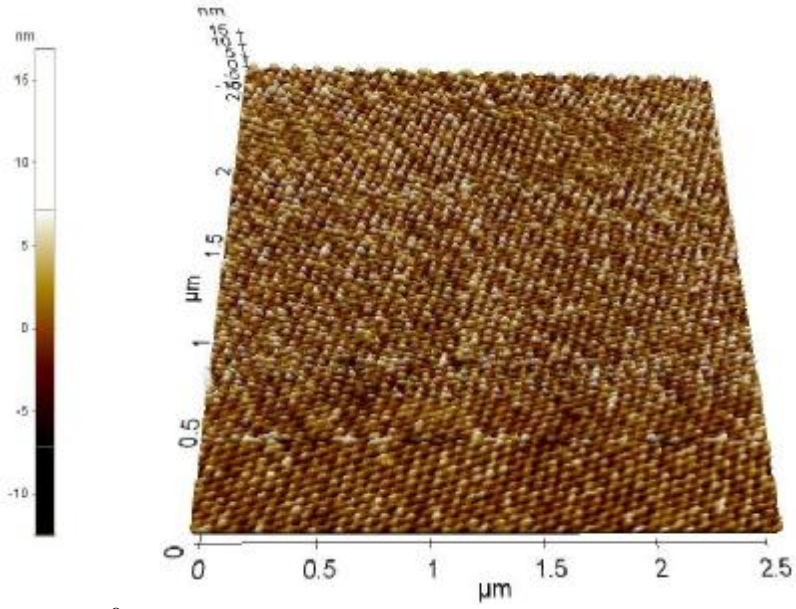
Şekil 4.36. Tavlanmamış ZnO ince filmin AFM görüntüsü



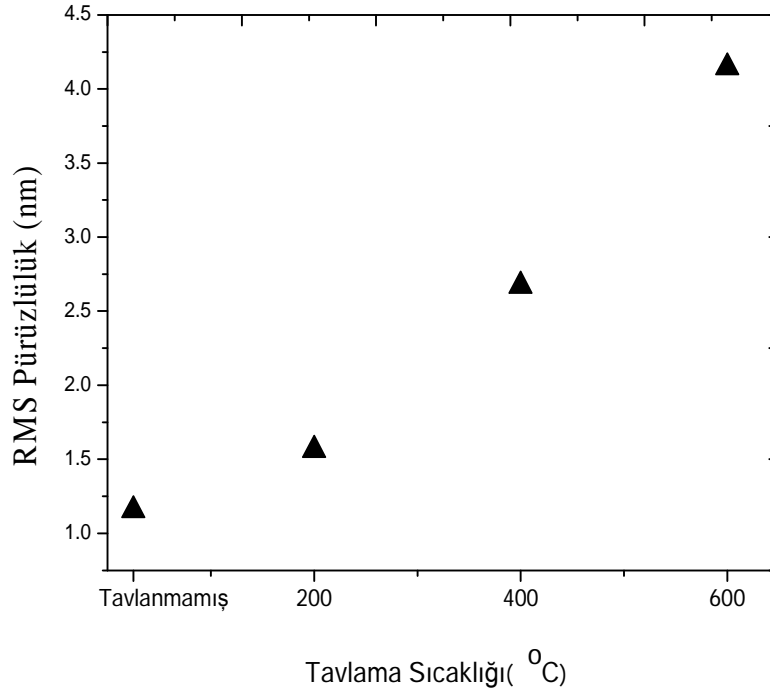
Şekil 4.37. 200 °C' de tavlanan n tipi ZnO ince filmin AFM görüntüsü



Şekil 4.38. 400 °C' de tavlanan n tipi ZnO ince filmin AFM görüntüsü



Şekil 4.39. 600 °C' de tavlanan n tipi ZnO ince filmin AFM görüntüsü



Şekil 4.40. Tavlanmamış ve tavlanmış n tipi ZnO ince filmlerin tavlama sıcaklığı ile yüzey pürüzlülük parametrelerinin değişimi

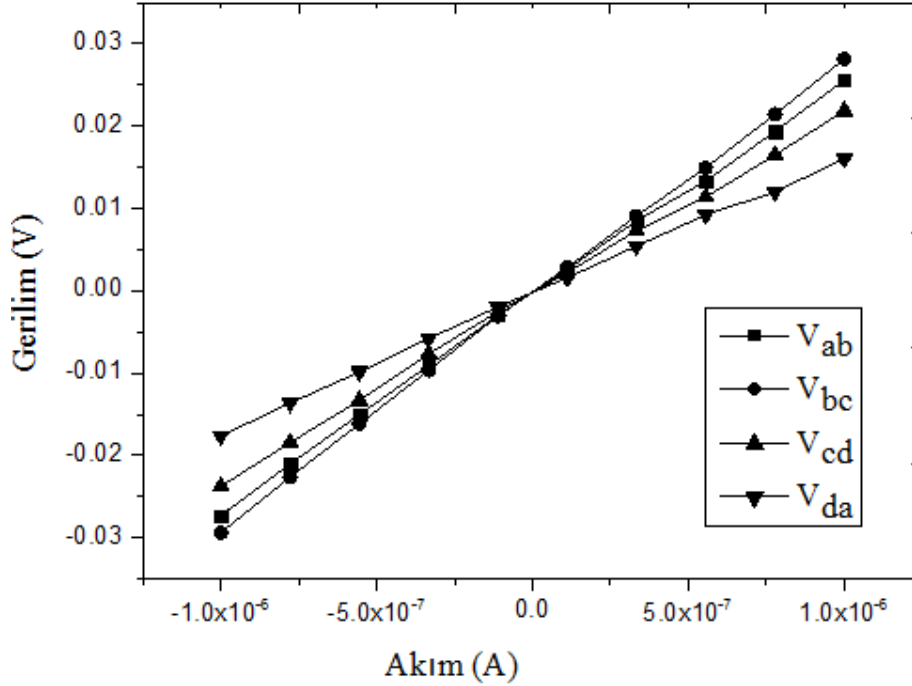
AFM sonuçlarına göre katılanmamış n tipi ZnO ince filmlerde, düzgün nanokristalin yüzey yapısı ve tavlama sıcaklığının artışı ile pürüzlülük değerlerinin arttığı görülmektedir.

4.2.4. Elektriksel Özellikleri

Elektriksel özellikleri için tavlanmamış ve tavlanmış n tipi ZnO ince filmlere kontaklar yapıldıktan sonra HMS-3000 Hall etkisi ölçüm sistemi kullanılarak ince filmlerin bulk konsantrasyonu, mobilite, özdirenç ve iletkenliği belirlenmiştir. ZnO ince filmlerin Hall etkisi ölçüleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Elektriksel ölçümlerde, akım $1\mu\text{A}$ olarak seçilmiş ve 0.54 Tesla'lık sabit manyetik alan uygulanmıştır.

ZnO ince filmleri ve indiyum elektrodu arasındaki omik kontakın kurallara uygun bir şekilde yapıldığını göstermek amacıyla her bir ince film ölçümünde $I-V$ eğrileri çizilmiştir ve bu işlem her örnek için tekrarlanmıştır. $I-V$ grafiklerden biri olan şekil 4.41' de 4.3×10^2 Torr çalışma basıncında üretilen ve depolama sonrası 200

$^{\circ}\text{C}$ de tavlanan katkılanmamış n tipi ZnO ince filmi için çizilen grafik görülmektedir. Diğer ZnO ince filmler için yapılan kontaklardaki, $I - V$ eğrilerinde de benzer doğrusallık gözlenmiştir.



Şekil 4.41. 200 $^{\circ}\text{C}$ ' de tavlanan katkılanmamış n tipi ZnO ince filmin $I-V$ grafiği

Çizelge 4.15. Tavlanan ve tavlama katkısız n tipi ZnO ince filmlerin Hall etkisi ölçüm sonuçları

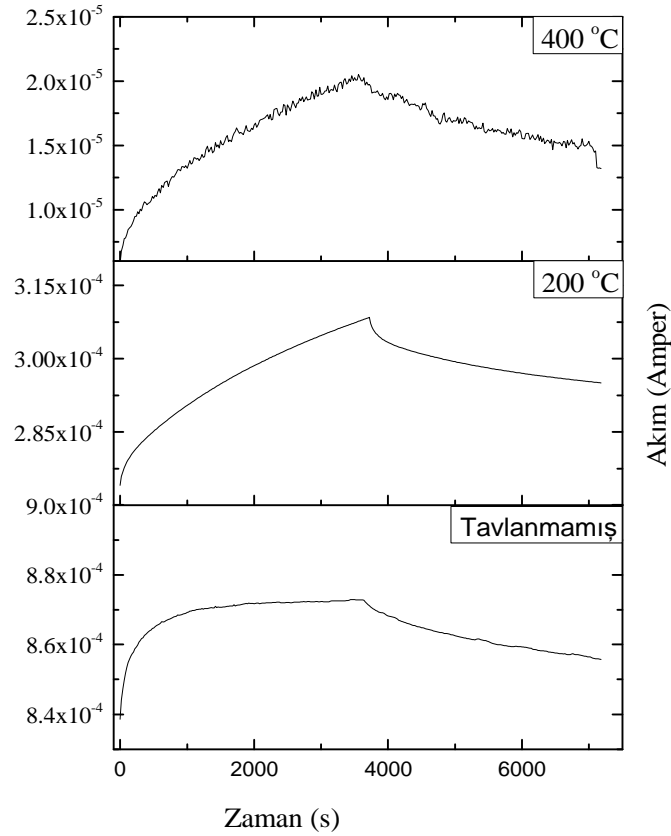
Tavlama Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Taşıyıcı Konsantrasyonu (cm^{-3})	Mobilite (cm^2/Vs)	Direnç ($\Omega \text{ cm}$)	İletkenlik Tipi
Tavlama	-7.484×10^{19}	32.80	2.543×10^{-3}	n
200	-2.702×10^{19}	2.066	1.118×10^{-1}	n
400	-1.660×10^{18}	0.409	7.37×10^0	n

Çizelge 4.15 de görüldüğü gibi tavlama sıcaklığının artışı ile taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilite azalmış buna karşın öz direnç artmıştır.

4.2.5. Fotoiletkenlik Özellikleri

Kaliteli olan 4.3×10^{-2} Torr çalışma basıncında n tipi olarak üretilen ZnO ince filmlerin zamana bağlı foto iletkenlikleri elde edilmiştir. Fotoiletkenlik ölçümleri için elde edilen ince filmlere yapılan kontaklar, bu seride buharlaştırıcı (evaporatör) aleti ile yapılan indiyum kontaklardır.

Tavlanmış ve tavlanmamış katkılanmamış n tipi ZnO ince filmlerin zamana bağlı foto iletkenlik grafikleri şekil 4.42 de görülmektedir.



Şekil 4.42. Tavlanmamış ve tavlanmış katkılanmamış n tipi ZnO ince filmlerin zamana bağlı fotoiletkenlik grafikleri

Çizelge 4.16 ve 4.17' deki taşıyıcı ömürleri, artış bölgesi ve azalış bölgeleri için önceki ince film serisi ile aynı yöntemle belirlenmiştir.

Çizelge 4.18 de ise yine aynı metotla kıyaslama amacı ile karanlık ve doyum akımı ayrıca foto duyarlılık ve foto yanıt hesaplamaları bulunmaktadır.

Çizelge 4.16. Artış süresinde tavlammamış ve tavllanmış n tipi ZnO ince filmlerin taşıyıcı ömürlerinin hesaplanması

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Artış Süresi (s) Eğim 1 (s)	Artış Süresi Eğim 2 (s)	Artış Süresi Eğim 3 (s)
Tavlammamış	(20-80) 325	(100-500) 1085	(500-1000) 2583
200	(20-80) 389	(100-500) 1759	(500-1000) 2088
400	(20-80) 479	(100-500) 684	(500-1000) -

Çizelge 4.16' da tavlama sıcaklığının artışı ile artış süresindeki taşıyıcı ömür değerleri de artmıştır. Azalış süresinde ise taşıyıcı ömrünün azaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.17. Azalış süresinde tavlammamış ve tavllanmış n tipi ZnO ince filmlerin taşıyıcı ömürlerinin hesaplanması

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Azalış Süresi (s) Eğim 1 (s)	Azalış Süresi Eğim 2 (s)	Azalış Süresi Eğim 3 (s)
Tavlammamış	(20-80s) 928	(100-500s) 1452	(500-1000s) 1493
200	(20-80s) 429	(100-500s) 963	(500-1000s) 1230
400	(20-80) 229	(100-500) 2860	(500-1000) -

Çizelge 4.18. Tavlammamış ve tavllanmış katılanmamış n tipi ZnO ince filmlerin zamana bağlı foto iletkenlik hesaplamaları

Tavlama Sıcaklığı (°C)	İletkenlik Tipi	Karanlık Akım (A)	Iph (A)	Foto Yanıt (A/W)	Foto Duyarlılık (Iph/Ikaranlık)
Tavlammamış	n	1.39×10^{-4}	8.92×10^{-4}	0.553	6.42
200	n	2.74×10^{-5}	3.10×10^{-4}	0.192	11.31
400	n	5.86×10^{-6}	1.35×10^{-4}	0.084	23.03

Yukardaki veriler incelendiğinde 3 değişik kusur tipinin baskın olduğu ve bu kusurların farklı taşıyıcı ömrü ölçülmesine neden olduğu görülmektedir. Bu

kusurların fotoiletkenliği artıracak şekilde davrandıkları görülmektedir. Bu kusurların oksijen eksikliklerinden kaynaklandığını önermekteyiz. 200 °C gibi nispeten düşük bir sıcaklıkta yapılan ısıl işleme bu kusurların bir kısmı yok olmakta ve bunlardan kaynaklanan fotoduyarlık da ısıl işleme birlikte azalmaktadır. Bu tezde kullanılan tüm ZnO ince filmlerde uzun süreli (yaklaşık 1 hafta) kalıcı foto etkiler gözlenmiştir.

Çizelge 4.18' de tavlama sıcaklığına bağlı olarak, foto yanıtın azaldığı ve foto duyarlılığın arttığı belirlenmiştir. Zeng ve arkadaşları MOCVD yöntemi ile p tipi ZnO ince filmleri safir alt tabanlar üzerine üreterek fotoiletkenlik çalışmalarını rapor etmişlerdir. Zamana bağlı fotoiletkenlik ölçümleri sonucunda belirlenen foto duyarlıklarını, farklı kalınlıklardaki ince filmlere göre kıyaslamışlardır. n tipi olarak ürettikleri ince filmde foto duyarlılığı 1.12 olarak belirlemişlerdir (Zeng ve ark, 2007).

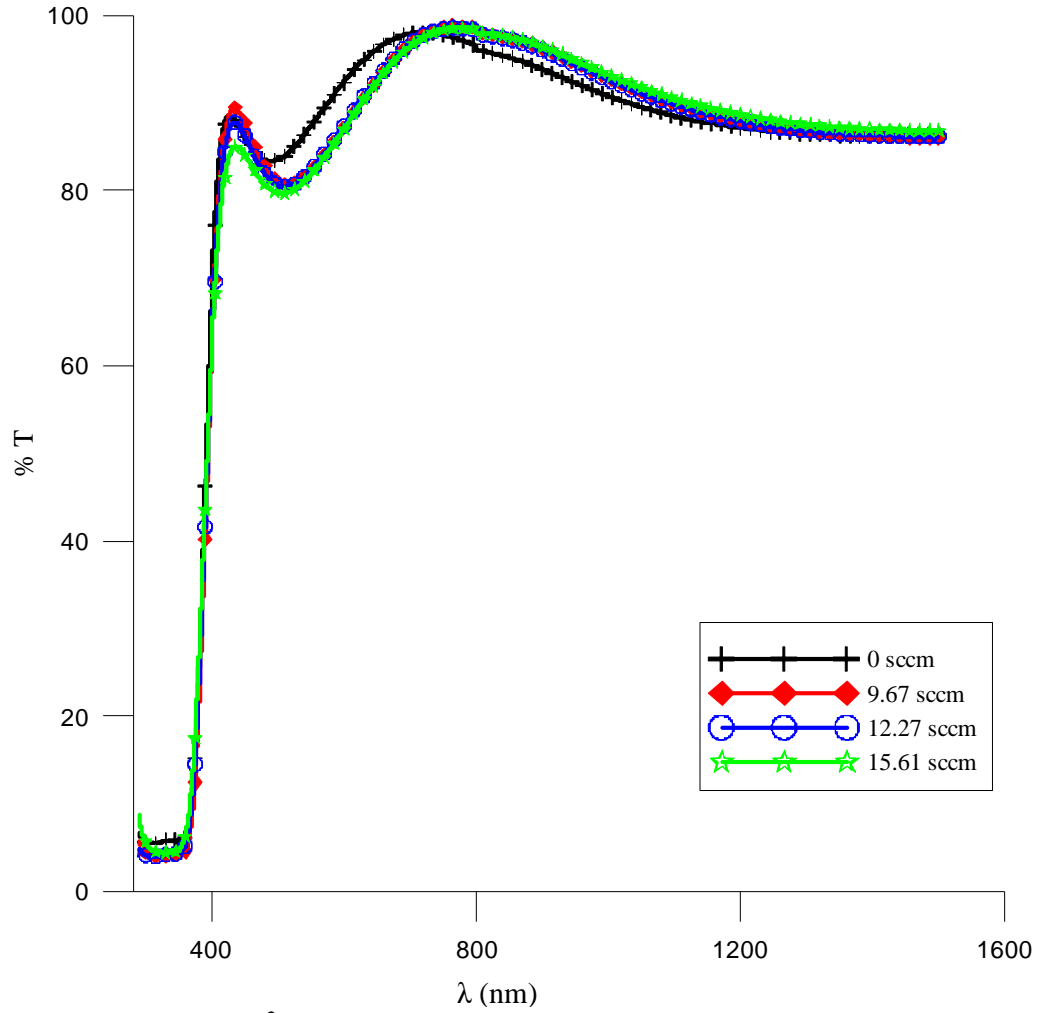
Elde edilen n tipi ZnO ince filmlerin, tavlama sıcaklıklarını arttırarak, tanecik büyüklüklerinin ve pürüzlülük değerlerinin arttığı, özdirencin azaldığı ve bununla birlikte foto yanıt parametresinin azaldığı ve foto duyarlılık parametrelerinin de arttığı belirlenmiştir.

4.3. Farklı Üretim Parametrelerinde Elde Edilen p tipi ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada katılanmamış ve azot katkılı ZnO ince filmler cam alt tabanlar üzerine oda sıcaklığında PFCVAD sistemi kullanılarak %99.99 saflıkta çinko tel katot olarak kullanılarak çinko - oksijen ve çinko-oksijen-azot plazmasında üretilmiştir. Yüksek çalışma basıncında üretilen p tipi ZnO ince filmlerin, katkı konsantrasyonunun, yapısal, optiksel, elektriksel, yüzey morfolojileri ve fotoiletkenlik özellikleri üzerine etkisi belirlenmiştir. Depolama sırasında azot gazı akışı 0, 9.67, 12.27 ve 15.61 sccm' dir. Ortak olan depolama parametreleri ise trigger voltajı 20 kV ve ark voltajı 600V' tur. Filmlerin ortalama kalınlıkları geçirgenlik verilerinden teorik olarak 207nm civarında olduğu hesaplanmıştır.

4.3.1. Optiksel Özellikler

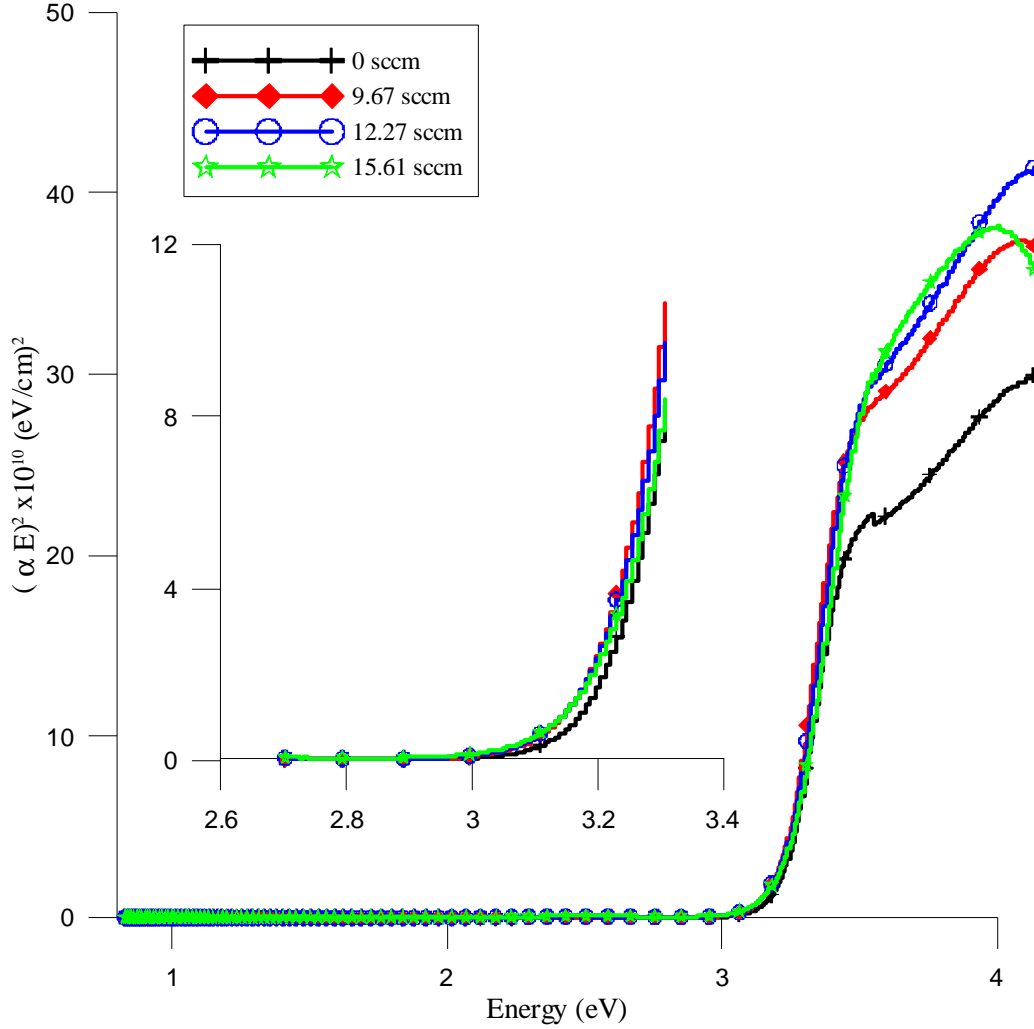
Optiksel özelliklerinin, N_2 gaz akış oranına bağımlılığı, Cumhuriyet Üniversitesi Nanoteknoloji merkezinde bulunan çift ışın demetli Cary 5000 UV-VIS-NIR spektrofotometre kullanılarak 300-1500 nm dalgaboyu aralığında taranmıştır.



Şekil 4.43. 4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen ZnO ve ZnO:N ince filmlerin geçirgenliğin dalga boyuna karşı grafikleri

Şekil 4.43' te dalga boyuna karşı geçirgenlik grafiği görülmektedir. Elde edilen n ve p tipi ZnO ince filmlerin görünür bölgedeki geçirgenlikleri oldukça yüksektir. Bütün ZnO ince filmler için, 380 nm civarında çok keskin, yakın UV

soğurma kenarları gözlenmiştir. Bu dayaklaşık saf ZnO fazına sahip olduklarını ve çok kuvvetli UV soğurma nitelikleri sergilediklerini işaret etmektedir.



Şekil 4.44. 4.3×10^{-2} Torr basıncında üretilen ZnO ve ZnO:N ince filmlerin $(\alpha E)^2$ nin E' ye karşı grafikleri

ZnO ve ZnO:N ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları optik geçirgenlik datasından hesaplanarak şekil 4.44' deki grafikten tahmin edilmiştir. Buradan soğurma katsayısının enerjile çarpımının karesinin enerjiye karşı çizilen $(ahv)^2-hv$ grafiğinin teğetinin enerji eksenini kestiği nokta E_g yasak enerji aralığını verir. Hesaplama diğer serilerdekilerle aynıdır. Şekil 4.44' de $(ahv)^2-hv$ grafiği ZnO ve ZnO:N ince filmler için elde edilmiştir. E_g değerleri 3.215' ten 3.195 eV' ye

değişmektedir. Katkı oranlarının artmasıyla (3.215, 3.210, 3.200 3.195 eV) E_g azalmaktadır.

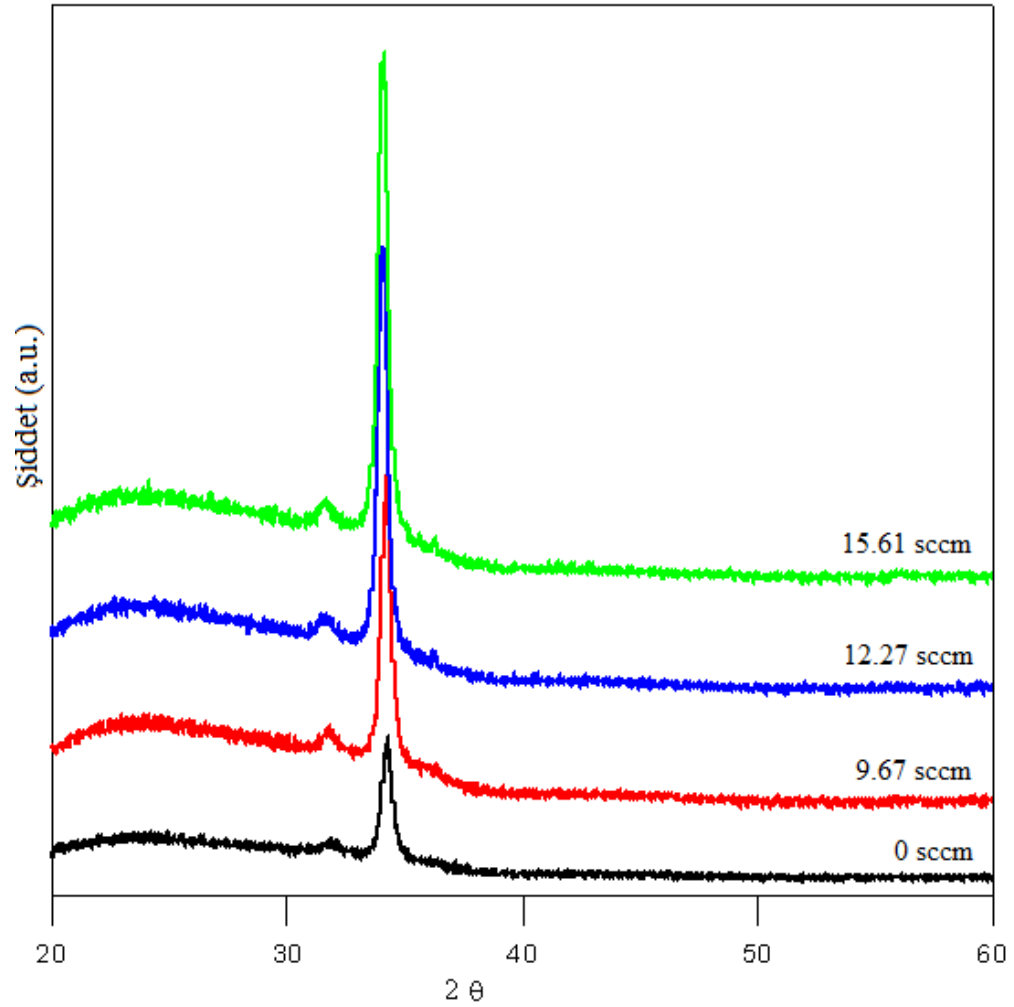
4.3.2. Yapısal Özellikler

Üretimi gerçekleşen n ve p tipi ZnO ince filmlerin XRD analizleri, bölümümüzdeki XRD ölçüm sistemi kullanılarak elde edilmiştir. XRD desenlerinde, tavlanmış ve tavlanmamış katkısız n tipi ZnO ince filmlerde olduğu gibi güçlü (002) yönelimi göze çarpmaktadır.

XRD çalışmaları ile, katkılanmamış ZnO ve farklı katkı oranlarında üretilen ZnO:N ince filmlerin, büyütme yönelimleri, c örgü parametreleri, tanecik büyüklükleri ve düzlemler arası uzaklıkları belirlenmiştir.

Kristal yapısı vürtzit hegzagonal yapı olarak bilinen ZnO' nun örgü sabiti c belirlenmiş ve düzlemler arası uzalığı olan d Bragg yasasından $n\lambda = 2d \sin \theta$ formülü ile hesaplanmıştır. n kırınım mertebesi, λ gelen X ışınının dalga boyu, θ ise gelen X ışını ile kırınım düzleminin normali ile yaptığı açıdır. Ölçülen ince filmler 20° ve 70° derece arasında 0.02° basamak aralığı ile detaylı bir şekilde taranmıştır.

Şekil 4.45' de ZnO ve ZnO:N ince filmlerin XRD kırınım desenleri görülmektedir. En üstte görülen grafik, 15.61 sccm gaz akış oranında üretilen p tipi ZnO ince filmine aittir. (002) pik şiddetlerinin de katkı oranı 0 sccm' den 15.61sccm' ye doğru artışı ile keskinleştiği de şekil 4.45' de görülmektedir. Tüm ZnO ince filmlerin c-eksenli (002) yönelimli hegzagonal vürtzit yapıda olduğu açıktır. Ayrıca tüm ZnO ince filmlerin (100) yönelimli $2\theta = \sim 32^\circ$ de zayıf bir pik gösterdiği de belirlenmiştir. (002) kırınım pikleri sırasıyla $2\theta = 34.26^\circ, 34.24^\circ, 34.10^\circ, 34.08^\circ$ açılardadır. Çizelge 4.19' da görüldüğü gibi (002) kırınım pikleri düşük açığa doğru kaymıştır ve yarı maksimum genişlikleri (FWHM) ise artmıştır.



Şekil 4.45. ZnO ve ZnO:N ince filmlerin XRD desenleri

Çizelge 4.19. Azot katkı oranının artışı ile XRD analizi

N ₂ (sccm)	Açı (2 θ)	Pik Şiddeti	FWHM (derece)	Atama	d (nm)	D (nm)
0	34.30	1430	0.50	(002)	0.261	16.6
9.67	34.20	3280	0.44	(002)	0.262	18.9
12.27	34.10	4280	0.46	(002)	0.263	18.1
15.61	33.96	5070	0.48	(002)	0.264	17.3

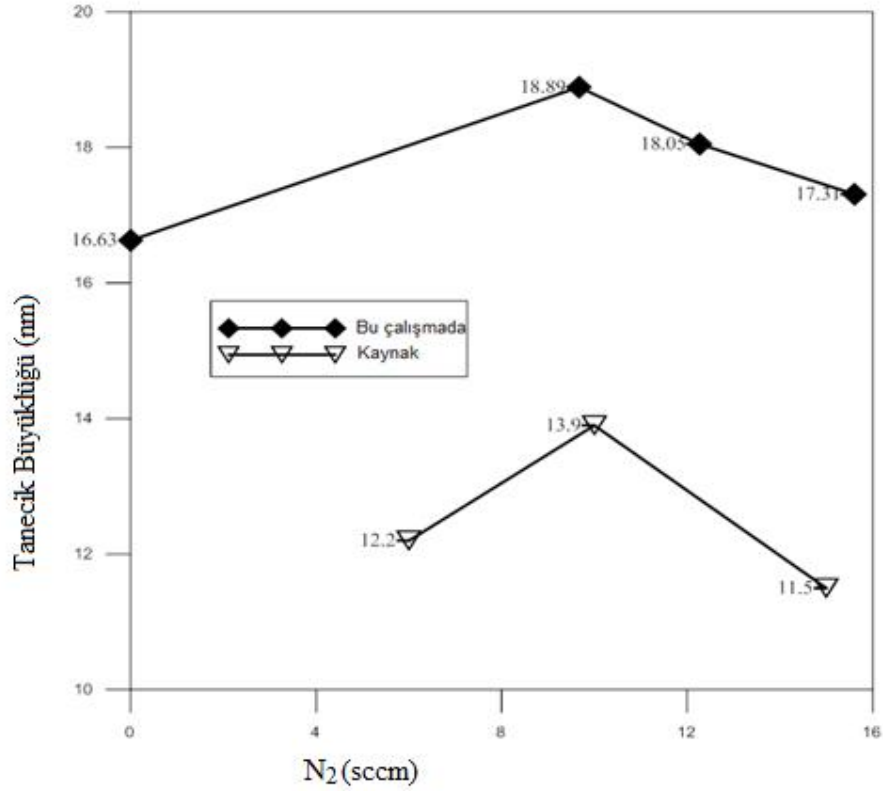
Çizelge 4.20. Azot katkı oranının artışı ile ince filmlerin örgü parametreleri

N₂ Gaz Akış Oranı (sccm)	c (nm)
0	0.5224
9.67	0.5238
12.27	0.5266
15.61	0.5276

Çizelge 4.20' de azot katkı oranının artışı ile ince filmlerin örgü sabitinin arttığı görülmüştür. XRD sonuçlarına göre, 9.67, 12.27 ve 15.61 sccm gaz akış oranları arttırıldığında, tanecik büyüklüklerinde bir azalma görülmektedir. Katkı oranının artışı ile tanecik büyüklüğündeki bu azalma, deformasyon parametrelerinin de artacağına bir kanıt olabileceği tahmin edilmektedir.

0 sccm gaz akış oranında üretilen katkılanmamış ZnO ince filmde ise tanecik büyüklüğünün tüm katkılı ZnO ince filmlerden küçük olduğu dikkat çekmektedir.

Şekil 4.46' da tanecik büyüklüğünün azot gaz akış oranına karşı grafiği görülmektedir. Ayrıca bu çalışmada hesaplanan değerler bir kaynak makale ile kıyaslanmıştır. Kaynak makale Ming Lung Tu ve arkadaşlarının çalışmasıdır. Çalışmalarında azot gaz akış oranı ile ZnO:N ince filmlerin XRD analizleri sonucu hesaplanan tanecik büyüklükleri kıyaslanmıştır (Tu ve ark, 2006). Elimizdeki veriler bu çalışmadaki değerlerle oldukça uyumludur.

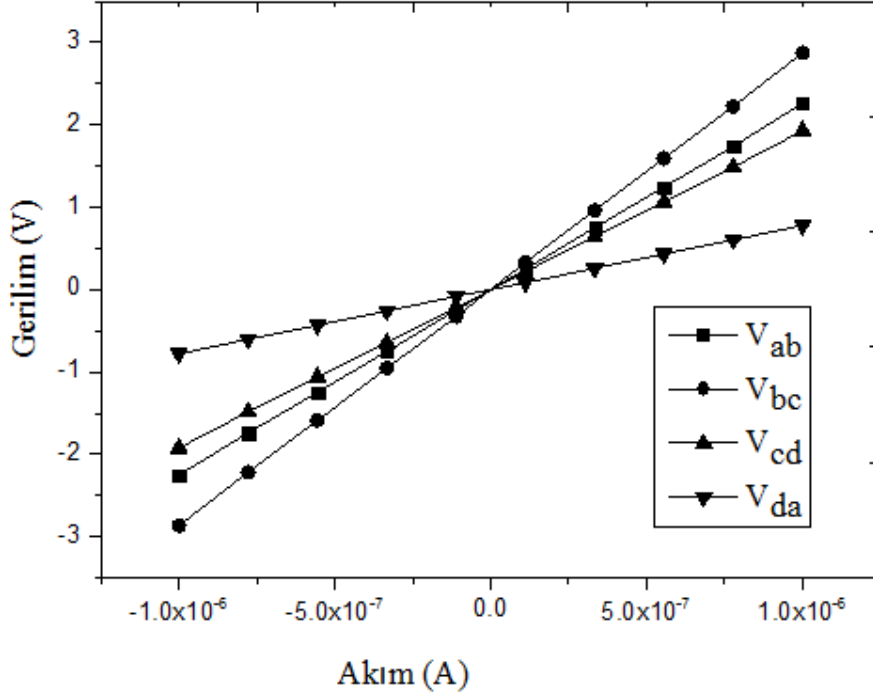


Şekil 4.46. Katkı oranının tanecik büyüklüğüne karşı grafiği

4.3.3. Elektriksel Özellikleri

$\sim 4.3 \times 10^{-2}$ Torr çalışma basıncında, farklı gaz akış oranlarında üretilen katkılı ve katkılanmamış ZnO ince filmlerin Hall ölçümleri için ince filmler ve metal kontaklar arasındaki $I-V$ eğrileri elde edilmiştir. Omik kontaklar kare şeklinde kesilmiş olan ZnO ince filmlerin dört köşesine indiyum metali lehimlenerek elde edilmişlerdir. Ohmik kontakların kalitesini belirlemek için her bir örneğin $I-V$ karakteristiğine ayrı ayrı bakılmıştır.

Şekil 4.47' de, 15.61sccm gaz akış oranında depolanan p tipi ZnO ince filmi için elde edilen $I-V$ grafiği görülmektedir.



Şekil 4.47. 15.61sccm gaz akış oranında depolanan ZnO:N ince filmin I-V grafiği

Kontaklar yapıldıktan sonra HMS-3000 Hall etkisi ölçüm sistemi kullanılarak ince filmlerin bulk konsantrasyonu, mobilite, özdirenç ve iletkenlik tipleri belirlenmiştir. Tüm elektriksel ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Elektriksel ölçümlerde, akım, 1 μ A olarak seçilmiş ve 0.54 Tesla'lık sabit manyetik alan uygulanmıştır.

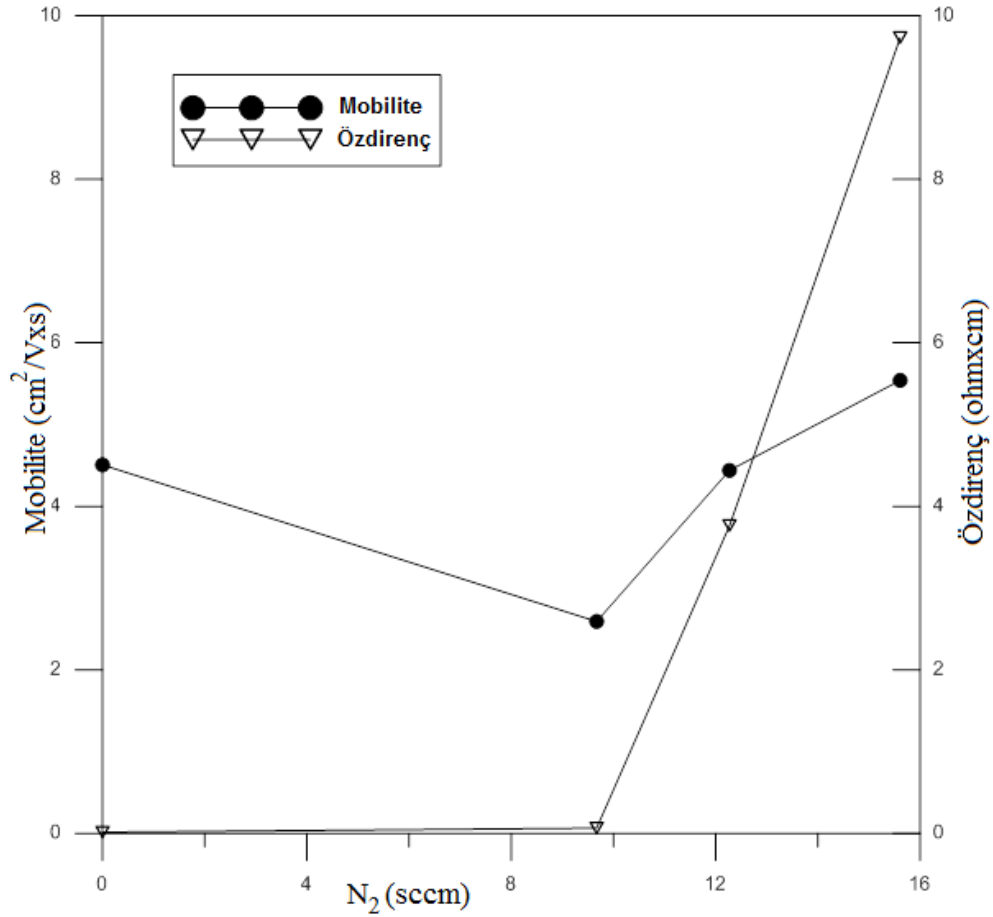
Azot katkılı ZnO ince filmler içerisinde bulunan 9.67 sccm gaz akışına sahip ZnO ince filminin en düşük özdirenç sahip olduğu ($6.373 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) belirlenmiştir. Fakat n tipi ZnO olduğu da dikkat çekmektedir. Katkılanmamış ZnO ince filmin ise özdirenç $1.44 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.21' e bakıldığında azot katkılı ZnO ince filmler içerisinde 12.27 ve 15.61 sccm gaz akışına sahip olan ZnO ince filmlerin p tipi olduğu fark edilmektedir.

p tipi olarak elektriksel ölçümleri alınan ince filmlerin, belirli şartlar altında n tipi ZnO ince filmlere dönüştüğü bilinmektedir. Bu yüzden elde edilen p tipi ZnO ince filmlerin elektriksel ölçümleri tekrar edilmiştir. İlk ölçüm sonuçları Ağustos, 2012 de yapılmıştır. Sonuçlar çizelge 4.21' de görülmektedir.

Çizelge 4.21. Azot katkı oranının artışı ile ince filmlerin Hall Etkisi Ölçümleri (Ağustos, 2012)

N₂ Gaz akışı (sccm)	Balk konsantrasyonu (1/cm³)	Mobilite (cm²/V s)	Özdirenç (Ω.cm)	Taşıyıcı tipi
0	-9.617x10 ¹⁹	4.507	1.44x10 ⁻²	n
9.67	-3.778x10 ¹⁹	2.592	6.373x10 ⁻²	n
12.27	3.736x10 ¹⁷	4.44	3.764	p
15.61	1.158x10 ¹⁷	5.541	9.732	p

Azot katkılı ZnO ince filmlerin, p tipi iletimi 12.27 ve 15.61 sccm akış oranında başarılmıştır. Fakat 0 ve 9.67 sccm gaz akış oranlarında üretilen ince filmlerde taşıyıcın tipidir. Kaynak makaledeki (Tu ve ark, 2006) çalışma grubunun da rapor ettiği gibi, p tipi iletken ince filmlerde azot gaz akış oranının artmasıyla taşıyıcı konsantrasyonu azalmıştır. N₂ konsantrasyonunun artmasıyla özdirenç artmıştır. Özdirenç ve mobilitenin katkı konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 4.48' deki grafikte verilmiştir. Şekil 4.48' de görüldüğü gibi, mobilite ilk olarak azalmıştır. 12.27 ve 15.61 sccm gaz akış oranlarında üretilen ZnO ince filmlerin gaz akış oranı arttıkça, mobiliteleri ve özdirençleri artmış, bulk konsantrasyonları azalmıştır.



Şekil 4.48. Katkı oranının mobilite ve özdirence karşı grafikleri

n ve p tipi olarak üretilen ZnO ve ZnO:N ince filmler içerisinde 9.67 ve 15.61 sccm gaz akış oranlarında sahip olan ZnO ince filmlerin Hall ölçümleri HMS 3000 ile Kasım, 2012 tarihinde hem p tipi iletimin devam edip etmediğini doğrulamak için hem de n tipi olarak üretilen ince filmde yapının kararlı olup olmadığını belirlemek için tekrar edilmiştir. Sonuçlar çizelge 4.22 de görülmektedir. p tipi iletimin kararlı olduğu anlaşılmıştır.

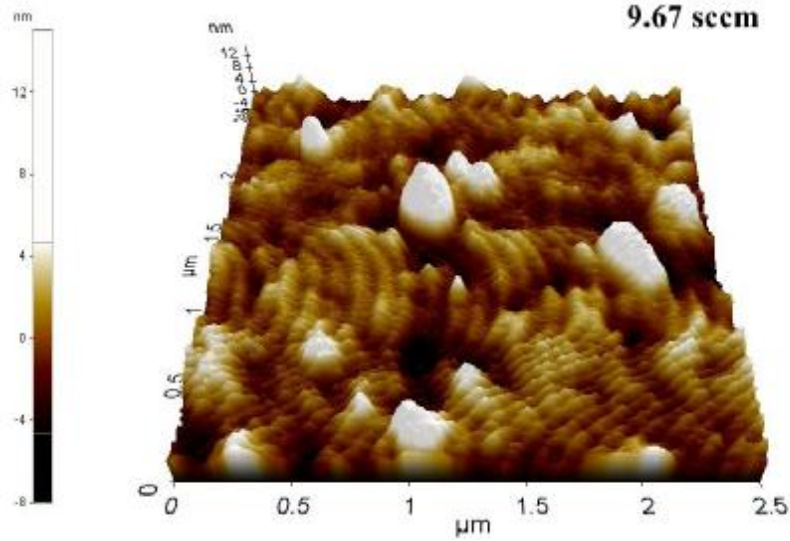
Çizelge 4.22. p tipi ZnO ince filmlerin Hall Etkisi Ölçümleri (Kasım, 2012)

N ₂ Gaz akışı (sccm)	Balk konsantrasyonu (1/cm ³)	Mobilite (cm ² /Vxs)	Özdirenç (Ωxcn)	Taşıyıcı tipi
9.67	-5.91x10 ¹⁹	3.39	3.1x10 ⁻²	n
15.61	2.64x10 ¹⁷	30	7.72x10 ⁻¹	p

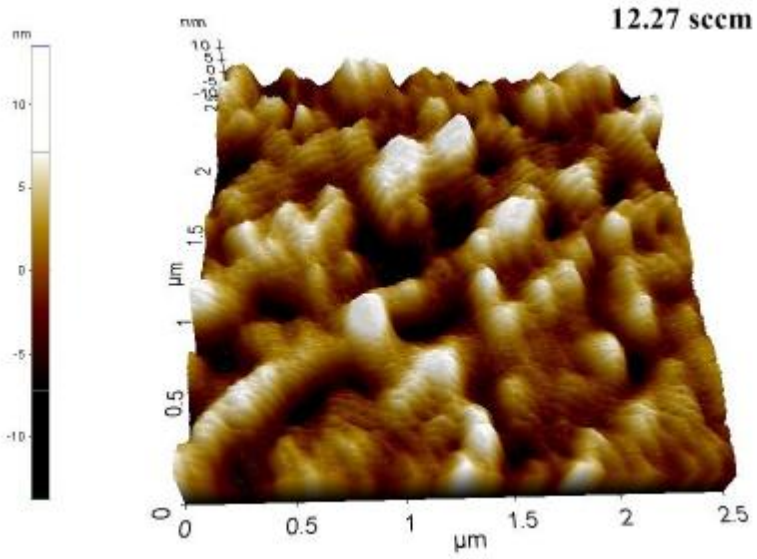
4.3.4. Yüzey Görüntüleri

XE-70 AFM moleküler görüntüleme sistemi ile değişik azot akış oranlarında üretilen n ve p tipi ZnO ince filmlerin yüzey görüntüleri elde edilmiştir. Yüzey morfolojilerindeki değişimi belirlemek için, yüzey görüntüleri ve pürüzlülük parametreleri tartışılmıştır. Şekil 4.49, 4.50 ve 4.51’ de elde edilen ince filmlerin yüzey görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 4.52 de RMS pürüzlülük değerleri görüntüleme sonrasında belirlenmiştir.

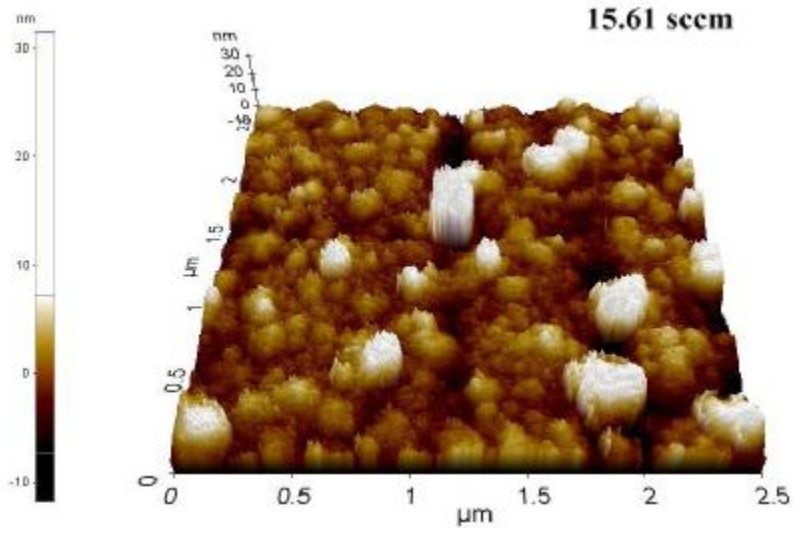
Azot gaz akış oranı arttıkça 9.67, 12.27 ve 15.61 sccm gaz akış oranlarında elde edilen ZnO ince filmlerin baskın olan (002) yönelime ait tanecik büyüklükleri azalırken, yüzey pürüzlülüğünün de azaldığı görülmektedir.



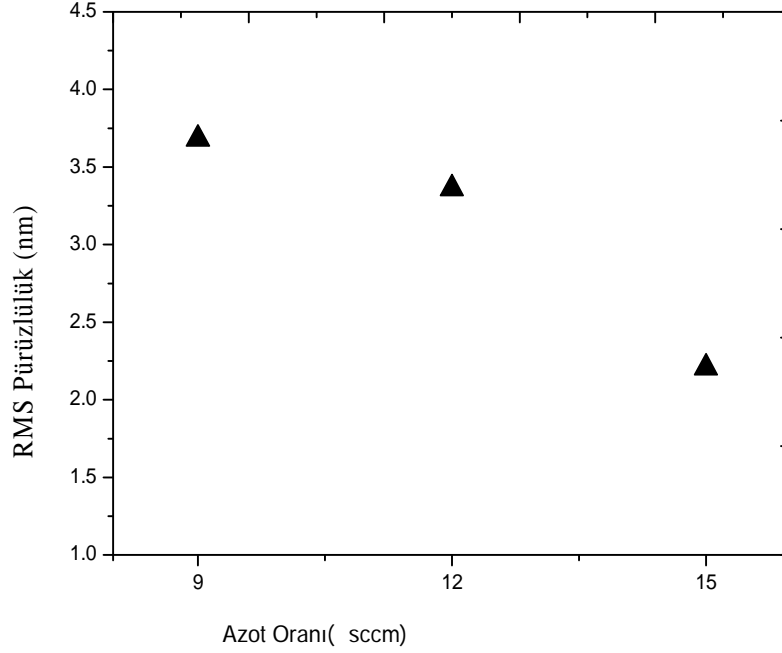
Şekil 4.49. 9.67 sccm azot gaz akış oranında üretilen ZnO:N ince filmin AFM görüntüsü



Şekil 4.50. 12.27 sccm azot gaz akış oranında üretilen ZnO:N ince filmin AFM görüntüsü



Şekil 4.51. 15.61 sccm azot gaz akış oranında üretilen ZnO:N ince filmin AFM görüntüsü



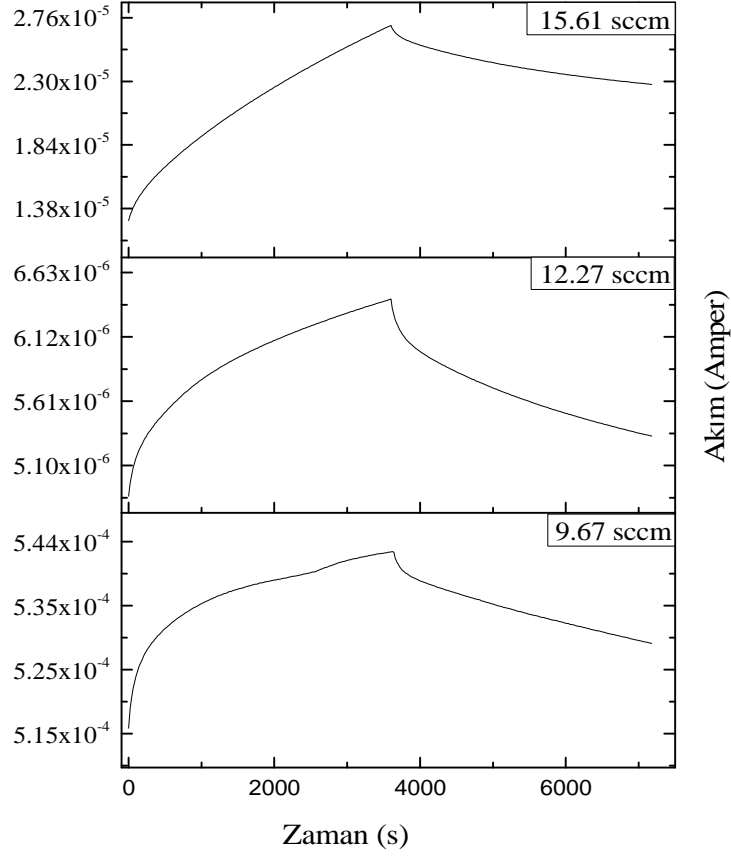
Şekil 4.52. ZnO:N ince filmlerin yüzey pürüzlülük parametrelerinin gaz akış oranına karşı değişimi

ZnO:N ince filmlerde, azot gaz akış oranlarının artması ile tanecik büyüklüğü ve pürüzlülük değerleri paralel olarak azalmaktadır. Tanecik büyüklüklerinin sınırlarının küçülmesi yüzey pürüzlülüğünde azalmasına sebep olmaktadır.

4.3.5. Fotoiletkenlik Özellikleri

Değişik gaz akış oranlarında depolanan ZnO:N ince filmlerin optiksel, yapısal, elektriksel özellikleri belirlenmiş ve yüzey görüntüleri elde edilmiştir. Bunun yanında foto iletkenlik ölçümleri de elde edilmiştir. Fotoiletkenlik ölçümleri, diğer ince film serileri ile aynı yöntemle zamana bağlı olarak belirlenmiştir. ZnO ince filmlerin üzerindeki metal kontaklar %99.99 saflıkta indiyum düzlem kontaklardır.

ZnO:N ince filmlerin zamana bağlı foto iletkenlikleri şekil 4.53' te görülmektedir.



Şekil 4.53. ZnO:N ince filmlerin zamana bağlı fotoiletkenlik grafikleri

Bu ZnO ince film serisinde üretilen azot katkılı ZnO ince filmler için taşıyıcı ömürleri, artış bölgesi ve azalış bölgeleri için önceki ince film serileri ile aynı yöntemle belirlenmiştir. Çizelge 4.23 ve 4.24 de taşıyıcı ömür hesaplamaları birinci ve ikinci kısım ince film serileri ile aynı metotla elde edilmiştir. Çizelge 4.25' de ise yine aynı metotla kıyaslama amacı ile karanlık ve doyum akımları ayrıca foto duyarlılık ve foto yanıt hesaplamaları bulunmaktadır.

Artış ve azalış süreleri içerisindeki taşıyıcı ömürler şu şekildedir:

Çizelge 4.23. Artış süresinde katkılanmış p tipi ZnO:N ince filmlerin taşıyıcı ömürlerinin hesaplanması

N₂ Gaz Akış Oranı (sccm)	Artış Süresi (s) Eğim 1 (s)	Artış Süresi Eğim 2 (s)	Artış Süresi Eğim 3 (s)
9.67	(20-80) 725	(100-500) 2305	(500-1000) 4793
12.27	(20-80) 548	(100-500) 1269	(500-1000) 1619
15.61	(20-80) 503	(100-500) 684	(500-1000) 422

Çizelge 4.23' te lambanın açık olduğu durumda, gaz akış oranının artmasıyla, artış süresi içerisindeki, taşıyıcı ömür sürelerinin azaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.24. Azalış süresinde katkılanmış p tipi ZnO:N ince filmlerin taşıyıcı ömürlerinin hesaplanması

N₂ Gaz Akış Oranı (sccm)	Azalış Süresi (s) Eğim 1 (s)	Azalış Süresi Eğim 2 (s)	Azalış Süresi Eğim 3 (s)
9.67	(20-80s) 545	(100-500s) 1545	(500-1000s) 2455
12.27	(20-80s) 643	(100-500s) 1845	(500-1000s) 2952
15.61	(20-80) 1012	(100-500) 2715	(500-1000) 3790

Çizelge 4.24' te ise lambanın kapalı olduğu durum için, azalış süresi içerisinde, taşıyıcı ömür değerleri görülmektedir. Burada ise taşıyıcı ömür artmaktadır.

Çizelge 4.25. ZnO:N ince filmlerin zamana bağlı foto iletkenlik hesaplamaları

N₂ Gaz Akış Oranı (sccm)	İletkenlik Tipi	Gaz Akış Oranı (sccm)	Karanlık Akım (A)	I_{ph} (A)	Foto Yanıt (A/W)	Foto Duyarlılık (I_{ph}/I_{karanlık})
9.67	n	9.67	3.16x10 ⁻⁴	5.7x10 ⁻⁴	0.353	1.80
12.27	p	12.27	1.80x10 ⁻⁶	6.5x10 ⁻⁵	0.040	3.61
15.61	p	15.61	3.29x10 ⁻⁶	2.2x10 ⁻⁵	0.013	6.68

ZnO:N ince filmlerde katkı oranı yani üretim sırasında azot gaz akış oranı arttıkça, tanecik büyüklüklerinin azalmasıyla yüzey pürüzlülüğü azalmıştır ve elektriksel özelliklerine bakıldığında ise mobilite ve özdirenci artmıştır. Foto yanıtına bakıldığında ise gaz akış oranı arttıkça foto yanıt parametresi azalmış ve foto duyarlılık artmıştır. Kusurların varlığının, foto duyarlılığın artmasına sebep olduğu tahmin edilmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada çinko nitrür, ZnO ve ZnO:N ince filmler atmalı filtrelili katodik vakum ark depolama yöntemiyle cam alt tabanlar üzerine depolanmışlardır.

Çinko nitrürün ısısal oksidasyonu, bir saat hava ortamında tavlama işlemi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta çinko nitrür ince filmler farklı gaz akış oranlarında üretilmiştir. Daha sonra 400, 450 °C’ de bir saat tavlanaarak ZnO’ nun polikristal yapıya ve azot katkılı çinko oksite (ZnO:N) dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca tüm filmlerin optik geçirgenliğin değişiminden yasak enerji aralığı, bant kenarı ve filmlerin kalınlığı hesaplanmıştır. Üretilen ince filmlerin hepsi üretim aşamasından sonra görünür bölgede düşük geçirgenliğe sahip olup tavlama ile bu özellik değişmiştir. Sonuçta tavlama sonucunda filmlerin iyileştiği gözlenmiştir. Daha sonra filmlerin fotoiletkenlik özellikleri belirlenmiş literatür ile kıyaslanmıştır. XPS sonuçlarına göre ise daha yüksek gaz akışlarında O/Zn oranlarının arttığı görülmüştür.

Isısal oksidasyon metodu ile üretilen çinko nitrür ince filmler tavlanaarak p tipi ZnO üretilbildiği belirlenmiştir. Bu şartlardaki filmlerin en iyi özelliğe sahip olanlarının fotoiletkenlik özellikleri incelenmiştir. Aynı şartlarda n tipi ZnO ince filmler üretilerek kıyaslama yapılmıştır. Üretilen yüksek geçirgenlikli, düşük özdirençli, yüksek taşıyıcı yoğunluğuna sahip bu filmlerin aygıt tasarımına uygunluğuna bakılmıştır.

İkinci kısımda 4.3×10^{-2} Torr çalışma basıncında üretilen katılanmamış n tipi ZnO ince filmlerin tavlama ile optiksel, yapısal, elektrik, yüzey morfolojileri ve fotoiletkenlik değişimleri incelenmiştir. Burada üretilen n tipi ZnO ince filmler daha yüksek gaz akış oranlarında üretilen n tipi ZnO ince film grubudur. Bu çalışmada, tavlanaamış n tipi ZnO ince filmin tavlanaamış ZnO ince filmlere kıyasla görünür bölgede yüksek geçirgenlik, yüksek taşıyıcı konsantrasyonu ve düşük özdirence sahip olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek çalışma basıncında üretilen n tipi ZnO ince filmlerin XRD desenlerinde (002) de baskın tek pik c-yönelimi belirlenmiş. Yüzey görüntüleri AFM ile belirlenmiş RMS pürüzlülük değerleri elde edilmiştir. Bu üretim koşulları kullanılarak serilerin devamı ile değişik çalışmalar önerilebilir.

Üçüncü olarak sisteme belirli oranlarda hem azot hem oksijen gazı gönderilerek 4.3×10^{-2} Torr çalışma basıncında üretilen azot katkılı ZnO ince filmler incelendi. Isısal oksidasyon metodu ile üretilen p tipi ZnO ince filmler için tavlama işlemi zorunludur. Bu yüzden tavlama yapılmadan azot katkılı p tipi ZnO ince filmlerin elde edilebileceği bu çalışmada belirlenmiştir. Üretimden hemen sonra daha iyi optik özelliklere sahip oldukları da belirlenmiştir. Bu veriler ışığında üretilen n ve p tipi ZnO ince filmlerin tavlama yapılmaksızın aygıt tasarımına uygun olduğu düşünülmektedir.

Bütün ince filmlerin bulk konsantrasyonları, mobiliteleri ve özdirenç değerleri HMS-3000 Hall ölçüm sistemi ile belirlenmiştir. Genel olarak mobilite ile taşıyıcı yoğunluğunun ters orantılı olduğu, yüksek taşıyıcı yoğunluklarında düşük mobilite değerleri elde edilmiştir. Buradan taşıyıcı yoğunluğunun bir kısmının kusurlardan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Bu problemin çözümü için çifte katkılama (co-doping) önerilmiştir.

Bu çalışmada, p tipi ZnO ince filmlerin elde edilmesi sürecinde ince filmlerin optiksel, yapısal, elektriksel ve yüzey morfolojilerinin yanı sıra fotoiletkenlik özellikleri aynı şartlarda üretilen n tipi ZnO ince filmlerle kıyaslanmıştır. En önemli çalışmalardan birisi de p tipi üretim için sisteme oksijen ve azot gazları aynı anda sağlanarak ince filmler depolanmasıdır. Ayrıca burada azotun ne kadarı filme katılacağı önemli bir çalışma konusudur.

KAYNAKLAR

- ARDAKANI, A. G., PAZOKI, M., MAHDAVI, S. M., BAHRAMPOUR, A. R., TAGHAVINIA, N., 2012. Ultraviolet Photodetectors Based on ZnO Sheets: The Effect of Sheet Size on Photoresponse Properties. *Applied Surface Science*, 258:5405-5411.
- BENOUIS, C. E., BENHALILIBA, M., JUAREZ, A. S., AIDA, M. S., CHAMI, F., YAKUPHANOGLU, F., 2010. The Effect of Indium Doping on Structural, Electrical conductivity, Photoconductivity and Density of States Properties of ZnO Films. *Journal of Alloys and Compounds*, 490:62:67.
- BOJORGE, C. D., BIANCHETTI M. F., GOMEZ, N. A., WALSÖA de RECA, N. E., CANEPA, H. R., 2012. Nanocrystalline ZnO photoconductivity measurements. *Procedia Materials Science*, 1:614-619.
- BRIGGS, D., SEAH, M. P., 1983. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 1983, 533s.
- CHEN, M., WANG, X., YU, Y. H., PEI, Z. L., BAI, X. D., SUN, C., HUANG, R. F., WEN L. S., 2000. X-ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy Studies of Al-doped ZnO films. *Applied Surface Science*, 158:134-140.
- CHOE, M., HONG, W., PARK, W., YOON, J., JO, G., KWON, T., WELLAND, M. E., LEE, T., 2012. UV Photoconductivity Characteristics of ZnO Nanowire Field Effect Transistor Treated by Proton Irradiation. *Thin Solid Films*, 520:3624-3628.
- CLAFLIN, B., LOOK, D. C., PARK, S. J., CANTWELL, G., 2006. Persistent n-type Photoconductivity in p-type ZnO. *Journal of Crystal Growth*, 287:16– 22.
- ÇÖREKÇİ, S., 2008. Grup III-V bileşik yarıiletkenlerde AFM yüzey karakterizasyonu. Gazi. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 1-103.
- DHARA, S., GIRI, P. K., 2012. Stable p-type Conductivity and Enhanced Photoconductivity from Nitrogen-Doped Annealed ZnO Thin Film. *Thin Solid Films*, 520:5000-5006.

- DURAN, L., 2001, Elektronik Elemanları. Seç Yayın Dağıtım, İstanbul, 188s.
- ERDOĞAN, N. H., 2010. p-tipi Çinko Oksit (ZnO) Yarıiletken İnce Filminin Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi ile Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Fizik Bölümü, Adana, 189s.
- ERDOĞAN, N, H., KARA, K., OZDAMAR, H., KAVAK, H., ESEN, R., KARAAGAC, H., 2011. Structural, Optical and Electrical Properties of N-Doped ZnO Thin Films Prepared by Thermal Oxidation of Pulsed Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposited Zn_xN_y Films. Journal of Alloys Compounds, 509:8922-8926.
- GENG, S., ZHANG, S., ONISHI, H., 2002. XPS Applications in Thin Films Research. Materials Technology, 17(4):234-240.
- GHOSH, R., BASAK, D., Effect of Oxygen Flow Rate and Ratio-Frequency Power on the Photoconductivity of highly Ultraviolet Sensitive ZnO Thin Films Grown by Magnetron Sputtering . Materials Research Bulletin, 2011. 46:1975-1979.
- GHOSH, R., MALLIK, B., BASAK, D., 2005. Dependence of Photoconductivity on the Crystallite Orientations and Porosity of Polycrystalline ZnO Films. Applied Physics A, 81:1281-1284.
- GÜMÜŞ, C., OZKENDIR, O. M., KAVAK H., UFUKTEPE Y., 2006, Structural and Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 8: 299-303.
- JOSEPH, M., TABATA, H., SAEKI, H., UEDA K., KAWAI, T., 2001. Fabrication of the Low-Resistive p-type ZnO by Codoping Method. Physica B, 302-303:140-148.
- JOHAN OOI, M. D., ABDUL AZIZ, A., ABDULLAH, M. J., AL-HARDAN, N.H., 2012. The Complex Impedance Behavior of ZnO Particles Synthesized via Fast Crystallization Precipitation Techniques. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 7-3:1179-1187.
- KASAP, S., 2001. Electron-Hole Recombination in Semiconductors and Photoconductivity. e-Booklet, 1-8.

- KASAP, S., 2001. Elements of Photoconductivity, e-Booklet, 1-17.
- KASAP, S., CAPPER, P., 2006. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer, 1407s.
- KAVAK, H., ŞENADIM TÜZEMEN, E., ÖZBAYRAKTAR, L. N., ESEN, R., 2009. Optical and Photoconductivity Properties of ZnO Thin Films Grown by Pulsed Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition. *Vacuum*, 83:540-543.
- KESİK, B., 2011. Elektron Siklotron Rezonans Mikrodalga Plazma (ECR-MP) Sistemi ile Yarıiletken Karbon Bileşiklerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Adana, 81s.
- KITTEL, C., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş. Güven Kitap Yayın Dağıtım, İstanbul, 434s.
- LAIHO, R., STEPANOV, Y. P., VLASENKO, M. P., VLASENKO, L. S., 2009. Persistent Photoconductivity of ZnO. *Physica B*, 404:4787-4790.
- LAVROV, E. V., BORRNERT, F., WEBER, J., 2006. On the Nature of Hydrogen-Related Shallow Donors in ZnO. *Physica B*, 376-377:694-698.
- LI, B. S., LIU, Y.C., ZHI, Z.Z., SHEN, D.Z., LU, Y.M., ZHANG, J.Y., FAN, X.W., MU, R.X., HENDERSON, D.O., 2002, Optical Properties and Electrical Characterization of P-type ZnO Thin Films Prepared by Thermally Oxidizing Zn₃N₂ Thin Films. *Journal of Materials Science*, 18:13-17.
- MANDALAPU, L. J., XIU, F. X., YANG, Z., LIU, J. L., 2007. Ultraviolet Photoconductive Detectors Based on Ga-Doped ZnO Films Grown by Molecular-Beam Epitaxy. 51:1014-1017.
- MASS J., BHATTACHARYA, P., KATIYAR, R. S., 2003. Effect of High Substrate Temperature on Al-Doped ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Materials Science and Engineering*, 103:9-15.
- MENG, L., MOREIRA de SA, C. P., SANTOS, M. P., 1993. Study of the Structural Properties of ZnO Thin Films by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Applied Surface Science*, 78:57-61.
- MEYER, R.J., 1972. Introduction to Classical and Modern Optics. Prentice-Hall, 471- 478.

- MOTT, N.F., DAVIS, E.A., 1979. *Electronic Process in Noncrystalline Materials*. Clarendon Press, Inc. Oxford, pp 273-274.
- OURA, K., LIFSHITSI, V. G., SARANIN, A. A., ZOTOV, A. V., KATAYAMA, M., 2003. *Surface science*. Springer, Berlin, 166, 229, 378, 382.
- ÖZBAYRAKTAR, L., N., 2006. *Atmalı Plazma Katodik Ark Yöntemiyle Elde Edilmiş ZnO (Çinko Oksit) İnce Filmlerde Fotoiletkenlik*. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Adana, 92s.
- ÖZKAN, M., 2010. *Produce of Thin Films of II-VI Group Some Semiconductor Compounds with Thermionic Vacuum Arc (TVA) Technique and Investigation of Some Physical Properties*. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Fizik Bölümü, Eskişehir, 121s.
- PANKOVE, J. I., 1971. *Optical Process in Semiconductors*. Dover Publications, Inc. New York, 422s.
- PARTIN, D., E., WILLIAMS, D., J., O' KEEFFE, M., 1997, *The Crystal Structures of Mg₃N₂ and Zn₃N₂*. *Journal of Solid State Chemistry*, 132:56-59.
- PEARSALL T. P., 2003. *Photonic Essential*. McGraw-Hill Companies, USA, 278s.
- RIVIERE, J. C., MYHRA, S., 2009. *Handbook Surface and Interface Analysis Methods for Problem- Solving*. CRC Press, Second Edition. 651s.
- ROSE, A., 1978. *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*. Robert E. Krieger Publishing Company, New York, 168s.
- SAW, K. G., IBRAHIM, K., LIM, Y. T., CHAI, M. K., 2007. *Self-Compensation in ZnO Thin Films: An Insight from X-ray Photoelectron Spectroscopy, Raman Spectroscopy and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy Analyses*. *Thin Solid Films*, 515:2879-2884.
- SHARMA, P., SREENIVAS, K., RAO, K. V., 2003. *Analysis of Ultraviolet Photoconductivity in ZnO Films Prepared by Unbalanced Magnetron Sputtering*. *Journal of Applied Physics*, 93, 7.
- ŞAHİN, M., 1999. *Hidrojenlenmiş Amorf Silisyum Güneş Pillerinde Fotoiletkenlik Çalışmaları*. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Kayseri, 87s.

- ŞENADIM, E., 2007. ZnO İnce Filmlerinin Eldesi ve Aygıt Üretimi için Parametrelerinin Optimizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Fizik Bölümü, Adana, 208s.
- ŞENADIM, E., KAVAK, H., ESEN, R., 2006, The Effect of Annealing on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Grown by PFCVAD. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18: 6391-6400.
- ŞİŞMAN, İ., 2006. CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au (111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi ile Karakterizasyonu, 201s.
- TABET, N., FAIZ, M., AL-OTEIBI, A., 2008. XPS Study of Nitrogen-Implanted ZnO Thin Films Obtained by DC-Magnetron Reactive Plasma. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 163:15– 18.
- THOMPSON, A. C., ATTWOOD, D. T., GULLIKSON, E. M., HOWELLS, M. R., KORTRIGHT, J. B., ROBINSON, A. L., UNDERWOOD, J. H. KIM, K. J. KIRZ, J. LINDAU, I. PIANETTA, P. WINICK, H. WILLIAMS, G. P. SCOFIELD, J. H. VAUGHAN, D. 2001. Center for X-ray Optics and Advanced Light Source Lawrence Berkeley National Laboratory, X-ray data booklet.
- TU, M., SU, Y., MA, C., 2006. Nitrogen-Doped p-type ZnO Films Prepared from Nitrogen Gas Radio-Frequency Magnetron Sputtering. *Journal of Applied Physics*, 100, 053705.
- TÜZEMEN, S., TEKMEN, S., 2011. Yarıiletken Devre Elemanları Fiziği. Nobel Akademik Yayıncılık, 434s
- VENKATAPRASAD BHAD, S., VIVEKCHAND, S. R. C., GOVINDARAJ, A., RAO, C. N. R., 2009. Photoluminescence and Photoconducting Properties of ZnO Nanoparticles. *Solid State Communications*, 149:510-514.
- WANG, J., SALLET, V., JOMARD F., BOTELHO do REGO A. M., ELAMURUGU, E., MARTINS R., FORTUNATO, E., 2007. Influence of the Reactive N₂ Gas Flow on the Properties of RF-Sputtered ZnO Thin Films. *Thin Solid Films*, 515:8780-8784.

- WEI, X. Q., MAN, B. Y., Liu, M., Xue, C. S., Zhuang, H. Z., Yang, C., 2007. Blue Luminescent Centers and Microstructural Evaluation by XPS and Raman in ZnO Thin Films Annealed in Vacuum, N₂ and O₂. *Physica B*, 388:145-152.
- YADAV, H. K., SREENIVAS, K., GUPTA, V., (2010). Persistent Photoconductivity Due to Trapping of Induced Charges in Sn/ZnO Thin Film Based UV Photodetector. *Applied Physics Letters*, 96, 223507.
- YADAV, H. K., SREENIVAS, K., GUPTA, V., 2007. Enhanced Response from Metal/ZnO Bilayer Ultraviolet Photodetector. *Applied Physics Letters*, 90, 172113.
- YEH, J. J., LINDAU, I., 1985. Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters: $1 \leq Z \leq 103$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 32:1-155.
- ZENG, Y. J., YE, Z. Z., LU, Y. F., LU, J. G., XU, W. Z., ZHU, L. P., ZHAO, B. H., CHE, Y., 2007. Investigation on Ultraviolet Photoconductivity in p-type ZnO Thin Films. *Chemical Physics Letters*, 441:115-118.
- ZHENG, X. G., LI, Q. S., HUB, W., CHEN, D., ZHANG, N., SHI, M. J., WANG, J. J., ZHANG, L. C., 2007. Photoconductive Properties of ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Journal of Luminescence*, 122-123:198-201.
- ZHENG, X. G., LI, Q. S., ZHAO, J. P., CHEN, D., ZHAO, B., YANG, Y. J., ZHANG, L. C., 2006. Photoconductive Ultraviolet Detectors Based on ZnO Films. *Applied Surface Science*, 253:2264– 2267.

ÖZGEÇMİŞ

1 Ocak 1980 yılında Adana’ da doğdu. Lütfiye Kısacık İlkokulu, Ziyapaşa Ortaokulu ve Adana Borsa Lisesinden mezun oldu. Daha sonra Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimine ilk sene hazırlık ile başladı. 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi yüksek lisans eğitimine başlayarak 2008 yılında mezun oldu. Doktora eğitimime 2009 tarihinde başladı. 2008 ile 2010 tarihleri arasında Çukurova Üniversitesi öğrenci laboratuvarlarında yarı zamanlı olarak çalıştı. 2010’ da Erasmus öğrenci değişim programının bursunu kazandı. Bu program ile Almanya’ ın Münih Teknik Üniversitesinin (Max Planck Institute) E-20 bölümündeki Lazer Laboratuvarında Eylül 2011’ e kadar yar zamanlı çalıştı. Geri döndüğünde ise 2011-2012 tarihleri arasında Çukurova Üniversitesinde yarı zamanlı çalışmaya devam etti. 2013 yılında ise Doktora eğitimini tamamladı.