

Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Büyütölen Katkısız ve Bor Katkılı ZnO
Filmlerinin Optiksel, Elektriksel, Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi

Seniye Karakaya

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Kasım 2015

Investigation of Optical, Electrical, Structural and Surface Properties of Undoped and Boron Doped ZnO Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique

Seniye Karakaya

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

November 2015

Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Büyütölen Katkısız ve Bor Katkılı
ZnO Filmlerinin Optiksel, Elektriksel, Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin
İncelenmesi

Seniye Karakaya

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ömer Özbaş

Bu tez BAP tarafından 2013-275 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Kasım 2015

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Seniye Karakaya'nın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Büyütülen Katkısız ve Bor Katkılı ZnO Filmlerinin Optiksel, Elektriksel, Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ömer Özbaş

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ömer Özbaş

Üye : Prof. Dr. İdris Akyüz

Üye : Doç. Dr. Metin Kul

Üye : Prof. Dr. Ferhunde ATAY

Üye : Doç. Dr. A. Şenol AYBEK

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Yrd. Doç. Dr. Ömer Özbaş danışmanlığında hazırlamış olduğum “Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Büyütülen Katkısız ve Bor Katkılı ZnO Filmlerinin Optiksel, Elektriksel, Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 27/11/2015

Seniye Karakaya

İmza

ÖZET

Çinko oksit (ZnO) filmleri, güneş pilleri, gaz sensörleri ve optoelektronik cihazlardaki kullanım potansiyeli sebebiyle aktif bir araştırma alanına sahiptir. Bu malzemeye uygun katkılar yaparak yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri iyileştirilebilmektedir. Günümüzde ZnO'e Al, In, Ga ve B gibi katkı elementleri katkılanarak iletkenliğinin artırılmasına çalışılmaktadır. Bu tez çalışmasında ise optoelektronik cihazlarda ve fotovoltaik güneş pillerinde yaygın olarak kullanılan katkısız ve bor katkılı ZnO (ZnO:B) filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 350 ± 5 °C taban sıcaklığında elde edilmiş ve optiksel, elektriksel, yapısal ve yüzeysel özellikleri incelenmiştir. Üretilen ZnO:B filmlerinin spektroskopik elipsometri tekniği ile kalınlıkları ve bazı optik parametreleri (sönüm katsayısı ve kırılma indisi) elde edilmiştir. Filmlerin geçirgenlik spektrumları UV-VIS spektrofotometre ile alınmış ve tüm filmlerin yüksek geçirgenliğe ($\geq 85\%$) sahip olduğu görülmüştür. ZnO:B filmlerinin optik özelliklerini belirlemek için oda sıcaklığında floresans (FL) spektrumları kullanılmıştır. X-ışını kırınım (XRD) desenlerinden; ZnO:B filmlerinin hekzagonal würtzite yapıda olduğu belirlenmiştir. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile filmlerin üç boyutlu yüzey topografileri incelenmiş ve yüzey pürüzlülük değerleri belirlenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile filmlerin yüzey özellikleri incelenmiş ve Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDS) ile elemental analizleri yapılmıştır. Ayrıca, filmlerin elektriksel özdirenç, taşıyıcı yoğunluğu ve Hall mobilitesi değerleri ölçülmüştür. Hall ölçümleri, en yüksek taşıyıcı yoğunluğu ve en düşük özdirenç değerine sahip filmin %2 bor katkılı ZnO filmleri olduğunu göstermiştir. Tüm sonuçlar optoelektronik endüstrisi ve fotovoltaik güneş pili uygulamaları açısından değerlendirilmiş ve bor katkısının özellikle elektriksel özellikler üzerinde önemli bir etki oluşturduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnO:B, Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği, Spektroskopik Elipsometre, X-ışını Kırınımı, Optik Özellikler, Floresans Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Hall Ölçümleri.

SUMMARY

Zinc oxide (ZnO) films have been an active area of research due to their potential application in solar cells, gas sensors and optoelectronic devices. The electrical and optical properties of ZnO can be enhanced by convenient doping. Particularly, electrical conductivity of such films can be increased by doping elements such as Al, In, Ga and B. In this thesis study, undoped and boron doped ZnO (ZnO:B) films which can be commonly used in optoelectronic devices and photovoltaic solar cells have been obtained at 350 ± 5 °C by using Ultrasonic Spray Pyrolysis technique and optical, electrical, structural and surface properties of the films have been investigated. The optical constants (refractive index and extinction coefficient) and thicknesses of the deposited ZnO: B films have been determined by spectroscopic ellipsometry technique. Transmission spectra have been taken by UV-VIS spectrophotometer. It is found that both ZnO and ZnO:B films have high average optical transmission ($\geq 85\%$). X-ray diffraction (XRD) patterns indicate that the obtained ZnO:B has a hexagonal wurtzite type structure. Fluorescence spectra of the films have been used at room temperature in order to obtain optical properties of the films. The surface topographies of the films in three dimensions and surface roughness have been examined by Atomic Force Microscope (AFM). Surface morphologies of the films have been examined using Scanning Electron Microscope (SEM) and elemental analyses have been performed by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). The electrical resistivity, carrier concentration and Hall mobility have been measured. According to Hall measurements, the 2% B-doped ZnO films exhibited, the highest electron concentration, and the lowest electrical resistivity among all of the ZnO:B films. All of the results have been appreciated in point of view of optoelectronic industry and photovoltaic solar cell applications and it has been concluded that B doping especially has a noticeable effect on electrical properties.

Keywords: ZnO:B, Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique, Spectroscopic Ellipsometer, X-Ray Diffraction, Optical Properties, Florescence Spectroscopy, Atomic Force Microscope (AFM), Scanning Electron Microscope (SEM), Hall Measurements.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, bana danışmanlık ederek beni yönlendiren saygı değer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ömer ÖZBAŞ' a teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenimim ve çalışmalarım süresince, sahip oldukları her türlü olanağı kullanmama imkan sağlayan ve bana her konuda kapılarını açan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ferhunde ATAY ve Sayın Prof. Dr. İdris AKYÜZ'e yardım ve desteklerini esirgemedikleri için teşekkürlerimi sunarım.

Bana bu zorlu süreçte moral vererek destek olan arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Olcay GENÇYILMAZ, Arş. Gör. Erkan İLİK ve Arş. Gör. Celal AŞICI' ya teşekkür ederim.

Ayrıca yaşamım boyunca her zaman yanımda olduklarını bana hissettiren, benden manevi yönde desteklerini ve dualarını esirgemeyen, canım ablama ve canım kardeşim Osman'a sonsuz teşekkürler.

Bugünlere gelebilmemde en büyük emeği ve katkısı olan, en zor anlarımda beni yalnız bırakmayan, hep yanımda hissettiğim, benden sevgisini ve desteğini esirgemeyen ve en sıkıntılı anlarımda gücüme güç katan canım anneme ve canım babama gönül dolusu teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu 2013-275 no'lu proje tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Yarıiletken İnce Filmler	2
1.3. ZnO Bileşiğinin Özellikleri	4
1.4. ZnO:B Bileşiğinin Özellikleri.....	7
1.5. Amaç.....	8
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	10
2.1. Giriş	10
2.2. ZnO:B Filmleri ile İlgili Yapılan Önceki Çalışmalar	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1. Filmlerin Analizinde Kullanılan Teknikler ve Cihazlar	18
3.2. Yapısal Özellikler	21
3.2.1. X-ışını kırınım tekniği	21
3.3. Optik Özellikler	27
3.3.1. Spektroskopik elipsometri tekniği	27
3.3.2. UV/VIS spektrofotometri tekniği	33
3.4. Yüzeysel Özellikler.....	39
3.4.1. Atomik kuvvet mikroskopi tekniği.....	39
3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu	43
3.5. Elektriksel Özellikler	46
3.6. Lüminesans Özellikler	52
3.6.1. Floresans spektroskopisi.....	53
4. ZnO:B FİLMLEİNİN ÜRETİLMESİ	58

İÇİNDEKİLER (devam)

4.1. Giriş	58
4.2. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği.....	59
4.3. ZnO:B Filmlerinin UKP Tekniği İle Üretilmesi.....	63
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	68
5.1. Giriş	68
5.2. ZnO:B Filmlerinin Yapısal Özellikleri	68
5.3. ZnO:B Filmlerinin Optik Özellikleri	76
5.4. ZnO:B Filmlerinin Yüzey Özellikleri.....	82
5.5. ZnO:B Filmlerinin Elektrik Özellikleri	94
5.6. ZnO:B Filmlerinin Lüminesans Özellikleri	96
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	101
6.1. Sonuçlar	101
6.2. Öneriler	104
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	106
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Hekzagonal wurtzite kristal yapıya sahip ZnO.....	6
3.1. Park Systems XE-100 Atomik Kuvvet Mikroskobu.	19
3.2. UV-VIS 2550 Spektrofotometre cihazının fotoğrafı.	20
3.3. OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı.	20
3.4. Perkin Elmer LS55 Floresans Spektrometre cihazının fotoğrafı.	21
3.5. X-ışını elde etmede kullanılan Röntgen tüpü.	22
3.6. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması.	23
3.7. Elipsometre ölçümünün geometrisi.	28
3.8. Elipsometre cihazının bileşenleri ve çalışma prensibi.	29
3.9. Veri analiz diyagramı.	32
3.10. Yarıiletkenlerde (a) elektron-hol çifti oluşumu ve (b) soğurma spektrumu.	34
3.11. Yarıiletkenlerde direkt bant geçişi.	36
3.12. Yarıiletkenlerde indirekt bant geçişi.	37
3.13. Eksiton oluşumu ve enerji seviyesi.	38
3.14. Serbest yük taşıyıcıları tarafından soğurma olayı.	38
3.15. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerde olası geçişler.	39
3.16. AFM cihazında görüntü alma mekanizması.	41
3.17. AFM modları.	42
3.18. Taramalı Elektron Mikroskobunun şematik diyagramı.	44
3.19. Karakteristik x-ışını oluşumu.	46
3.20. Dört uç tekniği ile öz direnç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi.	48
3.21. Dikdörtgen bir Van der Pauw konfigürasyonu.	49
3.22. n-tipi yarıiletken için Hall deneyi.	50
3.23. Van der Pauw tekniğine dayalı Hall deneyi.	51
3.24. Floresans ve fosforesans olayları.	53
3.25. Floresans spektrometre cihazının şematik diyagramı.	54
3.26. ZnO filmlerinde oluşan bazı doğal kusurların yerel atomik geometrileri.	56
4.1. Kimyasal film üretim tekniklerinin sınıflandırılması.	59
4.2. Kimyasal püskürtme tekniğinde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği. ..	62

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

4.3. Cam tabanların temizlenme işlemi.	65
4.4 Ultrasonik kimyasal püskürtme sisteminin şematik gösterimi.	65
4.5. Üretilen ZnO:B filmlerinin fotoğrafları.....	67
5.1. ZnO:B filmlerin XRD kırınım desenleri.	69
5.2. ZnO:B filmlerinin yapılanma katsayıları.....	71
5.3. ZnO:B filmlerinin (002) piki için (a) Williamson-Hall metoduyla hesaplanan tane boyutu, (b) dislokasyon yoğunluğunun katkı miktarıyla değişimi.	73
5.4. ZnO:B filmlerine ait Williamson-Hall grafikleri.....	75
5.5. ZnO:B filmlerinin Δ spektrumları.	77
5.6. Farklı B katkı oranlarında üretilen ZnO filmlerinin kırılma indisi (n) spektrumları..	78
5.7. Farklı B katkı oranlarında üretilen ZnO filmlerinin sönüm katsayısı (k) spektrumları.	79
5.8. ZnO:B filmlerinin (a) geçirgenlik ve (b) soğurma spektrumları.	80
5.9. Farklı katkı oranlarında üretilen ZnO:B filmlerinin $(\alpha h \nu)^2 \sim h \nu$ değişim grafikleri.....	81
5.10. Z0 filmlerine ait SEM görüntüleri.	83
5.11. Z0.5 filmlerine ait SEM görüntüleri.	84
5.12. Z1 filmlerine ait SEM görüntüleri.	85
5.13. Z1.5 filmlerine ait SEM görüntüleri.	86
5.14. Z2 filmlerine ait SEM görüntüleri.	87
5.15. Tüm ZnO:B filmlerine ait SEM görüntüleri.....	88
5.16. Z0 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.	89
5.17. Z0.5 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.	90
5.18. Z1 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.	90
5.19. Z1.5 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.	91
5.20. Z2 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.	91
5.21. ZnO:B filmlerinin üç boyutlu AFM görüntüleri.	93
5.22. ZnO:B filmlerinin elektriksel özdirençlerinin katkı miktarına bağlı değişimi.	95
5.23. ZnO:B filmlerinin taşıyıcı yoğunluklarının katkı miktarına bağlı değişimi.....	95
5.24. ZnO:B filmlerinin mobilite değerlerinin katkı miktarına bağlı değişimi.	96
5.25. ZnO:B filmlerinin oda sıcaklığı FL spektrumları.....	97
5.26. ZnO:B filmlerinin Gaussian analizine ait FL spektrumları.....	100

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. ZnO filmlerindeki doğal kusurların hesaplanan enerji seviyeleri ve belirlenen kusur seviyeleri	57
4.1. Başlangıç püskürtme çözeltisi içindeki kaynak çözeltilerin hacimleri.....	64
4.2. ZnO:B filmlerinin kodları.....	66
5.1. ZnO:B filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler.	70
5.2. ZnO:B filmlerinin örgü sabitleri.....	72
5.3. ZnO:B filmlerinin tane boyutu, deformasyon, dislokasyon yoğunluğu ve makro gerilme değerleri.	72
5.4. ZnO:B filmlerinin kalınlıkları (d) ve modelleme parametreleri.....	78
5.5. Zn ve O elementlerinin ağırlık ve atomik yüzde değerleri.....	89
5.6. ZnO:B filmlerinin R_{pv} , R_q ve R_a pürüzlülük değerleri.	92
5.7. ZnO:B filmlerinin elektriksel özdirençleri, mobiliteleri ve taşıyıcı yoğunlukları ve elektriksel iletim tipleri.....	94
5.8. ZnO:B filmlerinin FL spektrumlarında gözlenen emisyonlar ve kristal kusurları.....	99

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
a, b, c	Örgü sabitleri
A	Soğurma
α	Lineer soğurma katsayısı
Å	Angstrom
A_n, B_n, C_n	Cauchy parametreleri
A_k, B_k	Urbach parametreleri
β	Yarı pik genişliği
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
d	Film kalınlığı; Düzlemler arası mesafe
d_0	Deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arasındaki mesafe
D	Tane boyutu
Δ	Delta
E_g	Optik bant aralığı
eV	Elektron volt
E_d	Donör enerji seviyesi
E_c	İletim bandı alt sınırı
E_v	Valans bandı üst sınırı
$\langle e \rangle$	Makro gerilme
E_{eks}	Eksitonun bağlanma enerjisi
e	Elektronun yükü

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
h, \hbar	Planck sabiti
I	Standart şiddet, akım, geçen ışığın şiddeti
I_0	Gözlenen şiddet, gelen ışığın şiddeti
k	Sönüm katsayısı
λ	Dalgaboyu
meV	Milielektronvolt
mm	Milimetre
μ	Mobilite
μm	Mikrometre
nm	Nanometre
n	Kırılma indisi, taşıyıcı yoğunluğu
ψ	Psi
q	Yük
Ω	Ohm
Ωcm	Ohm santimetre
R	Yansıma katsayısı
R_p	Paralel polarize yansıma genliği
R_s	Dik polarize yansıma genliği
ρ	Özdirenç
δ	Dislokasyon yoğunluğu
ν	Frekans

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**Simgeler****Açıklama**

θ	Bragg açısı
2θ	Kırınım açısı
%	Yüzde
V	Volt
V_H	Hızlandırma gerilimi

Kısaltmalar**Açıklama**

ASTM	American Society for Testing Materials
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi
(hkl)	Miller indisleri
MSE	Mean Square Error
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TCO	Saydam İletken Oksit
TC	Yapılanma Katsayısı
TUM	Taramalı Uç Mikroskobu
UDM	Uniform Deformasyon Modeli
UKP	Ultrasonik Kimyasal Püskürtme
UV	Ultraviyole
VIS	Görünür

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
XRD	X-Işını kırınım
W-H	Williamson-Hall
Z0	ZnO filmleri
Z0.5	% 0.5 Bor Katkılı ZnO
Z1	% 1 Bor Katkılı ZnO
Z1.5	% 1.5 Bor Katkılı ZnO
Z2	% 2 Bor Katkılı ZnO

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Son yıllarda teknolojinin sağladığı imkânların giderek artmasıyla elektronik aygıtların boyutlarındaki küçülme teknolojiye olan ilgiyi daha da arttırmıştır. Elektronik aygıtlardaki bu küçülme, sadece aygıtın az yer kaplaması değil, aynı zamanda küçük boyutlarda malzemelerle hazırlanan cihazların çalışma hızının artırılması ve malzemelerin boyut küçülmesinden dolayı kazandığı yeni özellikleri kullanılarak, daha yüksek kalitede cihazlar üretilmesidir. Bu cihazlar atomik boyutlarda yapılan malzemelerle hazırlandığından dolayı nanoteknolojinin gelişmesine olanak sağlamıştır.

Teknolojideki gelişmelerin son yıllarda inanılmaz boyutlara ulaşmasıyla modern cihazlar kullanılarak, elde edilen yarıiletken filmlerin optiksel, elektriksel özellikleri ve kristal yapıları araştırılmaya başlanmıştır. Bu gelişmeyle birlikte yarıiletken ince filmler birçok kullanım alanı bulmuştur. Örneğin optik özellikleriyle yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, elektriksel özellikleriyle yarıiletken ve piezoelektrik cihazlarda, mekanik özellikleriyle mikro mekanik cihazlar ve sert kaplamalarda, kimyasal özellikleriyle de sensör teknolojilerinde kullanılabilir (Smith, 1995).

Günümüzde ince film teknolojisinin en büyük uygulama alanı yarıiletken sanayidir. Transistörler, entegre devreleri, ışık yayan diyotlar (LED), ekranlar, lazerler bu teknoloji ile yapılmaktadır. Güneş pilleri, gece görüş dürbünleri gibi optik algılayıcılar ve araçlar da bu teknolojinin ürünleridir. Optik ve manyetik kayıt cihazları, fiziksel ve kimyasal aşınmaya dirençli sert ve dekoratif kaplamalar da ince film teknolojisinin en yaygın kullanım alanları arasındadır (Fend, 1993).

Mikro ve nano yapılı optoelektronik malzeme endüstrisinin temelini oluşturan, teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan ince filmler, son zamanlarda en çok çalışılan güncel araştırma konulardan biri olmuştur.

1.2. Yarıiletken İnce Filmler

İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, filmi destekleyerek filmin oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları genel olarak $1\mu\text{m}$ 'nin altında olan malzemelerdir (Brendel, 2003).

Bilimsel ve endüstriyel çalışmalar için önemli bir yere sahip olan ince filmler, ilk olarak, cam ve seramikler üzerinde dekorasyon olarak kullanılmıştır. Daha sonra, gümüş tuzları kullanılarak, cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir. 19. yüzyıldan itibaren bilimsel çalışmalardaki artış, daha yeni ve daha modern ince film elde etme yöntemlerini de beraberinde getirmiştir. İlk ince film, 1838'de "elektroliz" yöntemi ile elde edilmiş olup, daha sonra 1852'de Bunsen "kimyasal reaksiyon" yöntemiyle, Faraday "asal gaz içerisinde buharlaştırma" yöntemiyle, Nahrwold ve Kundt "Joule ısıtması" yöntemiyle yine ince film elde etmişlerdir (Sönmezoğlu vd., 2012). Ancak, ince filmler üzerinde yapılan bu çalışmalar, vakum cihazlarının gelişmesine kadar laboratuvar çalışmaları olarak kalmıştır. Vakum cihazları geliştirildikten sonra modern yöntemlerle elde edilen ince filmlerin kristal yapıları, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmaya başlanmıştır.

Yarıiletkenler; elektriksel iletkenlikleri, metallerle yalıtkanlar arasında olan ve öz dirençleri oda sıcaklığında 10^{-2} - $10^9 \Omega\text{cm}$ aralığında değişen malzemelerdir (Kittel, 1996). Bu malzemelerin en belirgin özelliklerinden biri $T=0\text{ K}$ sıcaklıkta yalıtkan davranış sergilemeleridir. Ayrıca küçük bir katkı ile elektriksel iletkenliklerinin iyileştirilebilmesi ve kontrol edilebilmesi en büyük avantajlarından biridir. Bu durum, yarıiletken filmlerin teknolojik uygulamalarda kullanılma potansiyelini arttırmakta ve araştırmalar bu yönde gelişmektedir.

Yarıiletken ince filmler, yapısal mükemmellik derecelerine bağlı olarak üç ana gruba ayrılırlar (Koelmans, 1971). Bunlar; (i) Tek katlı (homoepitaksiyel) olarak adlandırılan aynı materyalin tek kristal tabanı üzerine çöktürülen tek kristal filmler, (ii) Çok katlı (heteroepitaksiyel) olarak adlandırılan farklı materyalin tek kristali üzerine büyütülen tek kristal filmler, (iii) Cam gibi amorf tabanların üzerine çöktürülen polikristal filmlerdir. Tek kristal filmler, ileri teknoloji ile beraber yüksek maliyet gerektiren

tekniklerle üretilirken, polikristal yapıdaki filmler pratik ve düşük maliyetli tekniklerle elde edilmektedirler. Polikristal filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerinde büyütülebilen, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken fotodedektörler, diyotlar gibi birçok uygulama alanı olan, basit ve değişik yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir (Sze, 1981).

Yarıiletkenler genel olarak elemental yarıiletkenler ve bileşik yarıiletkenler olarak iki grupta sınıflandırılabilirler. Elemental yarıiletkenler, periyodik tablonun IV. grubunda bulunan elementlerden oluşan Silisyum (Si), Germanyum (Ge) gibi yarıiletkenlerdir. Bileşik yarıiletkenler ise periyodik tablonun iki farklı grubunda bulunan elementlerin bileşimi ile oluşan yarıiletkenlerdir. Ayrıca, üçlü ve dördü yarıiletken bileşikler de üretilebilir. İkili bileşikler III-V veya II-VI grup elementlerinden oluşur. III-V bileşikleri periyodik cetvelin üçüncü ve beşinci grup elementlerinin bileşik oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle elde edilirler. III-V bileşikleri, kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler ve bağlanma tipleri de ağırlıklı olarak kovalenttir (Nag, 1980). Bu gruba InSb, GaAs, GaP ve InAs örnek verilebilir. Periyodik cetvelin II-B ve VI-A gruplarında bulunan farklı elementlerden oluşan II- VI grup yarıiletken bileşiklerin bağlanma şekli ise iyonik ve kovalenttir. Örneğin çinko oksit (ZnO), II. gruptan Zn ile VI. gruptan O elementinin birleşimi ile oluşan bir bileşik yarıiletken bileşiktir. Bu bileşikler hem kübik hem de hekzagonal yapıda kristallenirler. Bu grubun bileşiklerine CdO, ZnO, CdS, ZnS örnek verilebilir (Nag, 1980).

Yarıiletken filmlerin hazırlanmasında; radyo frekans magnetron kopartma (rf magnetron sputtering), kimyasal buhar çöktürme (Chemically Vapour Deposition, CVD), kimyasal püskürtme (Spray Pyrolysis, SP), sol-gel, aktif reaktif buharlaştırma (Activated Reactive Evaporation), sıralı iyonik tabaka adsorbsiyon ve reaksiyonu (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction, SILAR), iyon demeti yardımı ile çöktürme (Ion Beam Assisted Deposition) ve lazer çöktürme gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır (Hartnagel vd., 1995; Minami,1984).

1.3. ZnO Bileşiminin Özellikleri

Son yıllarda, gelişmiş elektro-optik özellikleri nedeni ile saydam iletken oksit (Transparent Conductive Oxide, TCO) filmler teknolojik kullanımı yaygınlaşan yarıiletken filmler arasına girmişlerdir. Yarıiletken oksitler; işlevsel malzemeler, aygıtlar ve sistemlerin gelişmesinde temel oluştururlar (Hartnagel vd., 1995). TCO kaplamaların karakteristik özelliği, düşük elektriksel özdirence ve görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip olmalarıdır. İlk TCO malzeme olan CdO filmi 1907 yılında elde edilmiştir. Fakat bu filmler üzerindeki asıl bilimsel ilgi ve teknolojik ilerleme 1940' lardan sonra olmuştur. TCO' ların teknolojik olarak ilgi çekmesinin başlıca sebebi bu filmlerin endüstrideki potansiyel uygulamalarıdır (Hamedani ve Farzaneh, 2006). Örneğin donma veya sislenmeye karşı araçların ön camlarını korumada ısıtıcı tabaka olarak, optoelektronik cihazların geliştirilmesinde ışık geçirgen elektrot olarak, elektro-optik modülatörlere dayanan optik frekans yönlendiricisi olarak, fotoelektrokimyasal pillerde fotokatot olarak, uydularda ısı kontrol kaplamalarında antistatik yüzey tabakası olarak ve elektrolüminesans uygulamalarda yüzey tabakası olarak kullanılmaktadır (Hartnagel vd., 1995).

TCO olarak SnO_2 , In_2O_3 ve indiyum kalay oksit (ITO) filmleri çok sık tercih edilmektedir. Ancak bu filmlerin yanısıra, yüksek geçirgenlik ve iletkenlik gösteren, düşük sıcaklıklarda ve sabit tabanlar üzerinde homojen kalınlığa sahip alternatif filmler üretme çalışmaları ZnO ve CdO gibi filmleri gündeme getirmiştir (Streetman, 1980). Ayrıca dünyada indiyumun azalması bu elementi ve buna dayanan bileşikleri daha pahalı hale getirmiştir.

TCO grubuna ait ve II-VI grup bileşiği olan ZnO, yüksek elektriksel iletkenliğe ve oda sıcaklığında 3,1-3,4 eV değerleri arasında değişen optik bant aralığına sahip direkt bant geçişli n-tipi bir yarıiletken malzemedir (Taner vd., 2011; Bourguine vd., 2002). Elektromanyetik spektrumun geniş bir aralığında yüksek geçirgenliğinden dolayı şeffaf malzeme olarak davranış gösterir ve keskin bir UV soğurma bölgesine sahiptir. ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık, %80-%95 civarında optiksel geçirgenliğe sahiptir. Serbest taşıyıcı yoğunluğu 5×10^{17} - $3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ve kırılma indisi 1,9-2,1 arasındadır (Gould ve Rahman, 1981, Major vd., 1983).

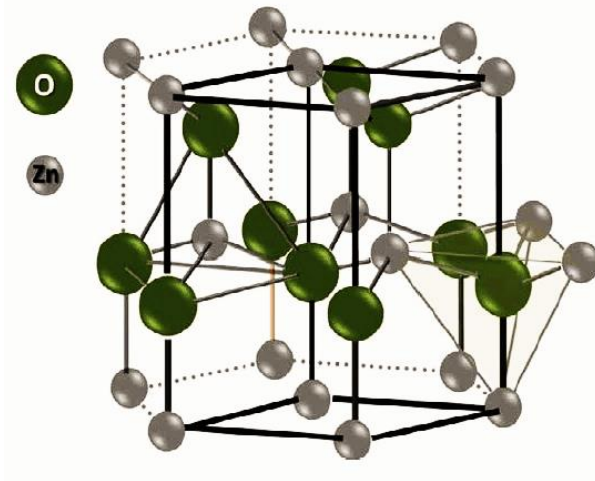
ZnO, birçok optoelektronik cihaz uygulaması için önemli bir malzemedir. Özellikle yüksek eksiton bağlanma enerjisi (60 meV) ile dikkat çeken bir malzemedir (Marotti vd., 2006). Bu yüksek bağlanma enerjisi onu morötesi ışık-yayan-diyotlar (LED) ve lazerler için GaN'e rakip gösterilen iyi bir aday malzemedir (Pawar vd., 2009). Bununla birlikte, ZnO filmleri LED'ler ve lazerler gibi optik aygıtların üretimi için iyi bir malzeme olan GaN filmlerde altaş olarak ta kullanılmaktadır. Çünkü her iki materyal de aynı kristal yapıya ve benzer optik özelliklere sahiptir.

ZnO yüksek saydamlık ve yeterince düşük direnç gösteren sayılı materyallerden olduğundan özellikle fotovoltaikler için önemli bir materyaldir. Güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılmaktadır. ZnO aynı zamanda fotonik araştırmalarda, optoelektronik, nanoteknoloji ve biyotıp alanında, uzay elektronisinde, yarıiletken çok katmanlı cihazlarda, fototermal dönüşüm sistemlerinde, gaz sensörü cihazlarında ve optiksel görüş sensörlerinde ve daha birçok alanda geniş kullanım alanına sahiptir (Fahrenbruch, 1997; Natsume vd., 2000).

ZnO filmleri, belirtilen özellikleri yanında, sağlığa zararlı olmaması ve diğer saydam iletken malzemelere alternatif olma potansiyelinden dolayı son yıllarda yaygın olarak çalışılmaktadır. Günümüzde hala ITO mükemmel özelliklerinden dolayı optoelektronik cihazlar için yaygın olarak kullanılmasına rağmen, ana dezavantajı indiyum kaynak malzemesinin pahalı olmasıdır. ZnO filmleri ise çinkonun ucuz ve bol miktarda bulunmasından dolayı, uygulamalarda yaygın olarak kullanılan kalay oksit ve ITO' ya göre daha ucuza üretilmektedir. Bu durum ZnO ince filmlerinin saydam, iletken ve IR- yansıtıcı kaplamalarda diğer TCO malzemelere alternatif olarak araştırılmasına neden olmuştur. Ayrıca ZnO filmlerinin uygun optik ve elektriksel özellikleri yanında yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip olmaları da uygulamalarda kullanım potansiyellerini arttırmıştır (Ashour vd., 2005).

II-VI grubu bileşik yarıiletkenlerin bir çoğu ya kübik çinko-sülfür ya da hegzagonal wurtzite sıkı paket yapıda (hcp) kristalleşirler (Cao vd., 2005). ZnO doğada "mineral zinkit" olarak bulunur. ZnO bileşiği, Şekil 1.1' de görüldüğü gibi hegzagonal wurtzite yapıda kristalleşmektedir ve örgü sabitleri $a=3,24982 \text{ \AA}$, $c=5,20661 \text{ \AA}$ 'dur. ZnO birim hücrenin hegzagonal yapısında her Zn atomu, dört O atomu ve on iki Zn atomu ile

çevrilmiştir (Bunn, 1935; Rössler, 1969; Kisi ve Elcombe, 1989; Ambacher, 1998; Leszczynski, 1999). Ayrıca hekzagonal wurtzite yapıdaki ZnO filmlerinin c-ekseni boyunca (002) tercihli yönelime sahip oldukları bilinmektedir (Li, 2000).



Şekil 1.1. Hekzagonal wurtzite kristal yapıya sahip ZnO (Morkoç ve Özgür, 2009).

ZnO kullanılan optoelektronik cihazların yapımında, yüksek kaliteye sahip hem n-tipi hem de p-tipi yarıiletken filmler üretmek gereklidir. ZnO doğasında bulunan oksijen boşlukları ve ara durum çinko atomlarının etkisi ile oluşan stokiyometresindeki sapmadan dolayı n-tipi iletim özelliğine sahiptir. Ancak, ara durum oksijen ve çinko eksiklikleri akseptör düzeyleri de oluşturabilir. p-tipi ZnO elde etmek oldukça zordur ve son yıllarda p-tipi ZnO üretmek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. p-tipi ZnO filmler, elektriksel aygıtlar için yapılan uygulamalar açısından oldukça önem taşımaktadırlar (Yu vd., 2014; Nunes vd., 2002).

ZnO yarıiletken filmleri; darbeli lazer çöktürme, radyo frekans magnetron saçtırma, kimyasal buhar çöktürme, sol-gel, reaktif termal buharlaştırma ve kimyasal püskürtme gibi ince film üretme teknikleri kullanılarak elde edilebilirler (Sanchez-Juarrez, vd., 1998; Goyal vd., 1992). Bu teknikler içerisinde kimyasal püskürtme tekniği; ekonomik ve kullanışlı olması, vakum gerektirmemesi ve tekrarlanabilir özellikte olması ile avantaj sağlamaktadır.

1.4. ZnO:B Bileşiminin Özellikleri

ZnO, fotovoltaik güneş pilleri, optik detektörler, LED' ler, kimyasal sensörler, saydam iletken oksit elektrotu ve yüzey akustik dalga cihazları gibi optoelektronik uygulamaları ve mükemmel optik ve elektriksel özellikleri sebebiyle büyük ilgi görmektedir (Lokhande vd., 2001; Wang vd., 2009). Son yıllarda, ZnO zehirsiz olması, düşük maliyetli ve doğada bol miktarda bulunan elementleri içermesi, kolay işlenebilir ve kimyasal ve termal olarak kararlı bir yarıiletken olması gibi olumlu özelliklerinden dolayı diğer SnO₂ ve ITO gibi TCO malzemelerine alternatif olarak gösterilmekte ve yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Huang vd., 2012).

ZnO ince filmlerinin çeşitli optoelektronik devrelerde kullanılabilmesi için yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmaları gerekmektedir. Bunun için ZnO ince filmler içerisine Al⁺³ (Bacaksız vd., 2010; El Manouni vd., 2006; El Manouni vd., 2007; Xue vd., 2006), Ga⁺³ (Rao ve Kumar, 2010; Zhu, 2011; Kaul, 2005; Jin, 2000), In⁺³ (Messaouidi vd., 1995; Wienke ve Booij, 2008) ve B⁺³ (Fa'ay vd., 2007; Karakaya ve Ozbas, 2015) gibi III A grubu elementlerinden katkılama yapılarak elektriksel iletkenliğin değişmesi sağlanabilir. III A grubu elementleri arasında B en düşük iyonik yarıçapı (0,23 Å⁰) ve en yüksek elektronegatifliğe sahiptir (Gao vd., 2011; Tsay ve Hsu, 2013; Jana vd., 2011). Bu yüzden, bor katkısı ZnO ince filmlerinin fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesinde etkin olacaktır.

Bor, periyodik tabloda atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 ± 0,005 g/mol olan metalle ametal arası yarımetal özelliğe sahip bir elementtir. Kristal bor görünüm ve optik özellikler açısından elmasa benzemektedir ve neredeyse elmas kadar serttir. Mısırlılar tarafından mumyalama işlemlerinde, Romalılar tarafından cam yapımında, Eski Yunanlılar tarafından temizlikte, 9. yüzyılda Arap doktorlar tarafından ilaç yapımında, Çinliler tarafından seramik ve cam üretiminde kullanılmıştır. Bor materyali cam, seramik, beyazlatma ve parlatma sanayiinde, güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak ve hücre yakıtları gibi enerji sektöründe, uzay ve havacılıkta, çiftçilikte ve deterjan, sabun sanayi gibi daha birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle katı roket yakıtında katkı maddesi olarak kullanılması, bilgisayarlarda ve pillerde enerji tasarrufu sağlaması sebebiyle çok kullanılan bir materyaldir (Buluttekin, 2008).

Doğada saf halde ve bol bulunması nedeniyle maliyetinin düşük olması çalışmamızda bor materyalini seçmemizdeki en önemli etkenlerdir.

1.5. Amaç

Yarıiletken ZnO ince filmler elektriksel iletkenliği ve optik geçirgenliği yüksek malzemeler olmalarından dolayı teknolojik açıdan pek çok yerde kullanılmakta olup bu özelliklerinden dolayı gelecek vadeden oksit malzemeler arasındadırlar. Aynı zamanda direk ve geniş bant aralıklı bir malzeme olan ZnO optoelektronik endüstrisinde aranan yarıiletken bir malzeme olmaktadır. Son yıllarda bu saydam iletken oksit filmler; güneş pilleri, ısı yansıtıcıları, gaz sensörleri, saydam elektrodlar, LED ve lazer diyotları gibi ışık yayan optik cihazlar ve koruyucu kaplamalar gibi çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu sebeplerden dolayı malzemenin üretimi ve teknolojideki uygulanabilirliğinin ölçülmesi büyük önem kazanmaktadır.

Bu malzeme içerisine farklı elementler katılarak, fiziksel, yapısal ve yüzeysel özellikleri değiştirilebilmektedir. En çok tercih edilen katkılar arasında IIIA grubundan Al, Ga, In ve B elementleri gelmektedir. Son yıllarda literatürde yapılan çalışmaların çoğunda, Al, Ga, In ve B gibi katkı elementlerinin ZnO filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. ZnO ince filmleri üzerine bor elementi katkısının etkisi ile ilgili çalışmalar diğerlerine nazaran daha az sayıda olduğu görülmektedir. Biz de yapacağımız bu çalışmada bor katkılı ZnO ince filmler elde ederek yapısal, optik, yüzeysel, lüminesans ve elektriksel özelliklerini incelemeyi hedefledik.

Çalışmamızda bor materyalini seçmemizdeki en önemli etkenlerden biri, doğada bol bulunması nedeniyle maliyetinin düşük olmasıdır. Ülkemiz gerek bor minerallerinin sahip olduğu rezerv potansiyeli, gerekse işletme maliyeti gibi avantajları ile dünyada çok önemli bir yere sahiptir. Türkiye, dünyanın en büyük boraks yataklarına sahiptir (Helvacı, 2003).

Özellikle, dünyadaki bor rezervlerinin %72' si Türkiye'de olduğu için (Kılıç, 2004) Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) Bor Enstitüsü'ne bor materyalinin endüstrideki kullanımlarının genişletilmesi çalışmalarının yapılması gerektiğini bildirmiştir (DPT,

2006). Bor cam, seramik, beyazlatma ve parlatma sanayisinde, güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak ve hücre yakıtları gibi enerji sektöründe, uzay ve havacılıkta, çiftçilikte ve daha birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında amacımız, bazı optoelektronik cihazlarda ve özellikle yarıiletken ince film güneş pillerinde kullanılabilir katkısız ve bor katkılı ZnO filmlerini basit ve ekonomik bir teknik olan Ultrasonik Kimyasal Püskürtme (UKP) tekniği ile üretmek ve filmlerin fiziksel özelliklerini incelemektir. X-Işınları kırınımı (XRD) ile yapısal özelliklerini, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzeysel özelliklerini, enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) ile elemental analizlerini ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile üç boyutta yüzey görüntülerini incelemek ve bunun yanı sıra elde edilen filmlerin teknolojideki uygulanabilirliklerini araştırmaktır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Giriş

İnce filmler, güneş pillerinin temel tabakalarını oluşturan ve verimlilikleri üzerine önemli bir etkisi olan pencere materyali ve soğurucu tabaka olarak kullanılmaktadır. Güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılacak ince filmlerin elektriksel öz direncinin düşük ve optiksel geçirgenliğinin yüksek olması, soğurucu tabakanın ise yüksek soğurma özelliğine sahip olması gerekmektedir. Bu özelliklere sahip filmler elde edebilmek için uygun madde ile ve uygun miktarda katkılama yapılmaktadır. Saydam iletken oksit filmler bu açıdan büyük öneme sahiptirler. ZnO, gelişmiş elektro-optik özellikleri nedeni ile son yıllarda en çok dikkat çeken saydam iletken oksit malzemelerden biridir. ZnO filmler çeşitli katkı atomlarıyla da katkılanarak fiziksel özellikleri daha da elverişli hale getirilebilir. Al, In, Ga ve B gibi IIIA grubu elementleri tercih edilen katkılardır. III A grubu elementleri arasında bor, son yıllarda özellikle daha yoğun olarak çalışılan katkılardandır. Bor katkılı ZnO (ZnO:B) filmlerinin üretimi, bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi ve bu filmlerin fotovoltaik güneş pillerinde ve bazı optoelektronik cihazlarda kullanımları hakkında yapılan çalışmalar, literatürde sıkça yer almaktadır.

2.2. ZnO:B Filmleri ile İlgili Yapılan Önceki Çalışmalar

Lokhande vd. (2001) tarafından yapılan çalışmada, bor katkılı (% 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1) ZnO ince filmleri (0,05M) cam tabanlar üzerine çinko asetat ve borik asit kullanılarak kimyasal püskürtme tekniği ile üretilmiştir. XRD sonuçları, wurtzite yapının bozulmadığı ve filmlerin hegzagonal yapıda (002) tercihli yönelimde olduğunu göstermektedir. Filmlerin % 90 civarı bir geçirgenlik gösterdiği belirlenmiştir. Katkısız ZnO için optik bant aralığı değeri 3,22 eV iken bor katkılı için 3,32 eV değerine artmıştır. Elde edilen kırılma indisi değerleri, katkıyla birlikte azalarak 1,8-1,3 arasında değişmekte olduğu görülmüştür. % 0.8 katkılı ZnO:B filmlerinin en düşük öz direnç değerine ($7,4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) sahip olduğu görülmüştür.

Pawar vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada, 450 °C taban sıcaklığında kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak bor katkılı (% 1-5) ZnO filmleri üretilmiştir. Çözelti, uygun

miktarlarda çinko asetat dihidrat ve borik asit, deiyonize su ve metanol (25:75) içinde çözülerek hazırlanmıştır. Boyaya duyarlı güneş pili uygulamalarında kullanımı için saydam ve iletken ZnO:B filmlerinin fiziksel özelliklerini anlamak için, tüm filmler çeşitli metodlarla karakterize edilmiştir. % 2 bor katkılı ZnO için geçirgenlik ~%95 değerindedir. Ortalama tane boyutu 20 nm, pürüzlülük değeri ise 9 nm değerine sahip olduğu görülmüştür. %2 bor katkısında, film en düşük öz direnç değerine ($4,5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) sahiptir.

Ilıcan vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada, katkısız ve bor katkılı (% 1, 3 ve 5) ZnO ince filmleri sol-gel döndürmeli kaplama tekniği ile cam taban üzerine üretilmiştir. Filmlerin optik, yapısal ve morfolojik özellikleri üzerine bor katkısı ve pH değerinin etkisi incelenmiştir. Kristal yapı ve yönelimi XRD kullanılarak araştırılmıştır. XRD analizlerinden pH değerinin 5,05'den 7,00'a arttığı durumda, kristallenmenin iyileştiği görülmüştür.

Gao vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada, hem ZnO hem de ZnO:B filmleri oda sıcaklığında cam tabanlar üzerine radyo frekans magnetron saçırma tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen filmler, daha sonra hava ortamında 450°C sıcaklığında 2 saat süreyle tavlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Filmlerin hekzagonal würtzite yapıda oldukları ve (002) tercihli yönelime sahip oldukları belirlenmiştir. Görünür bölgede filmlerin % 80'den daha yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Yapılan elektriksel ölçümler sonucu, hem depolanan ($9,2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) hem de tavlanan ZnO:B ($7,5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) filmlerinin, katkısız ZnO filmi ($6,3 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$) ile kıyaslandığında artan taşıyıcı konsantrasyonu sebebiyle, daha düşük öz direnç değeri sergiledikleri belirlenmiştir. Ayrıca, tavlansız ve tavlanan ZnO:B filmlerinin optik bant aralığı (3,38 eV ve 3,42 eV) katkısız ZnO filmlerinin bant aralığından (3,35 eV) daha büyük bir değere sahiptir.

Kumar vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada, sol-gel tekniği kullanılarak ZnO ve ZnO:B (% 0,2; 0,4; 0,6 ve 0,8) filmleri elde edilmiştir. Bor katkı konsantrasyonunun artması ile filmlerin yapısal özelliklerinde ve kristallenme seviyelerinde bir düzelme olduğu gözlenmiştir. Bor katkılı filmler için tanecik boyutları ~17 nm olarak elde edilmiştir. Minimum elektriksel öz direnç değerinin % 0,6 bor katkılı ZnO filmi için $7,9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ olduğu belirlenmiştir. Optik özellikleri incelendiğinde, filmlerin görünür bölgede ~ % 88 geçirgenliğe ve optik girişim saçaklarına sahip olduğu görülmüştür.

Ayrıca, optik bant aralıklarının bor katkısı ile 3,24 eV'dan 3,35 eV'a kadar arttığı ve maviye kayma olduğu belirlenmiştir. Bant aralığındaki bu artış veya maviye kayma Burstein–Moss etkisi ile açıklanmıştır. Yüksek geçirgenlik, geniş bandlı fotoluminesans ve düşük özdirenç gibi özelliklere sahip bu ZnO:B filmlerinin güneş pillerinde kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Huang vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada, ZnO:B filmleri magnetron saçtırma tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Güç yoğunluğu ayarlanarak, düşük özdirenç ($1,54 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ve yüksek geçirgenlik (ortalama %85) değerlerine sahip ZnO:B filmi üretilmiştir. Hall mobilitesi 11' den $26 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ değerine artmıştır. Burstein-Moss etkisi sebebiyle, optik bant aralıklarında düzensiz bir artış gösterdiği sonucuna varılmıştır. Bant aralığına yakın değerlerdeki serbest eksiton geçişi sebebiyle fotoluminesans spektrumundaki UV emisyon pikinin şiddetinde artma olduğu gözlenmiştir.

Cağlar vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada, katkısız ve nanoyapılı ZnO:B filmleri sol-gel döndürmeli kaplama tekniği ile depolanmıştır. Filmlerin kristallenme ve morfolojik özellikleri üzerine katkı konsantrasyonunun (% 1 ve 5) etkisi FESEM, AFM ve XRD kullanılarak araştırılmıştır. Filmlerin yapısal özellikleri incelenerek filmlerin hekzagonal wurtzite yapıda oldukları belirlenmiş ve bor katkısının filmlerin yapısal karakteristiği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. FESEM ve AFM görüntülerinden, bor katkısının filmlerin yüzey morfolojisini etkilediği sonucuna varılmıştır. Hem FESEM hem de AFM sonuçları, ZnO film yüzeyinde ağ (network) şeklinde bir yapı göstermiştir. Filmlerin optik absorpsiyon ölçümleri 80-460 K aralığındaki sıcaklık değerlerinde alınmıştır. Filmlerin optik bant aralığının sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiş ve etkisi tartışılmıştır. Ayrıca, sıcaklığa bağlı iletkenlik değerleri analiz edilerek %5 bor katkılı ZnO filmindeki geçiş mekanizmaları araştırılmıştır. Filmlere ait I-V ölçümlerinden tuzakların varlığı belirlenmiştir.

Gaikwad vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada, kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak, katkısız ve ZnO:B (% 1, 2, 3, 4, 5) filmleri 450 °C'daki cam tabanlar üzerine çöktürülerek elde edilmiştir. Filmlerin yapısal, yüzey, elektrik ve optik özellikleri incelenmiştir. Tüm filmlerin polikristal ve hekzagonal wurtzite yapıda olduğu tespit edilmiştir. Artan bor etkisi ile tercihli yönelim doğrultusu olan (002) doğrultusundaki pik

şiddetlerinde artma gözlenirken, (100) ve (101) doğrultusundaki piklerin şiddetlerinde bir azalma olduğu gözlenmiştir. Filmlerin tanecik boyutları ~25-32 nm olarak belirlenmiştir. Görünür bölgede filmlerin % 95'den daha yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olduğu ve elektriksel öz direncinin de $1,956 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ olduğu görülmüştür. Ayrıca filmlerin Hall ölçümlerinden, Hall mobilitesi $\sim 46 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, taşıyıcı yoğunlukları $9.21 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ olduğu ve n-tipi elektriksel iletim özelliği sergilediği belirlenmiştir. Filmlerin yüzey özellikleri incelenerek SEM görüntülerinde küresel kristallerden oluşan bir yapı elde edilmiş ve 3-boyutta AFM görüntüleri de iğne tipi bir yapılanma şekli göstererek küresel kristallerden oluşan yapının oluştuğunu doğrulamıştır.

Kim vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada, $\text{Zn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) filmleri kimyasal buhar depolama tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Filmlerin yapısal, optik ve elektrik özellikleri XRD, UV-VIS spektrofotometre, Raman spektroskopisi ve Hall etkisi ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. Filmlerin tane boyutları 16-22 nm değerleri arasında bulunmuştur. Aynı zamanda filmlerin topolojik ve morfolojik özelliklerini incelemek için SEM ve AFM teknikleri kullanılmıştır. Düşük öz direnç ($\sim 3.5 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$) ve yüksek geçirgenlik değerlerine (%85) sahip optimum sonuç $x=0.02$ değeri için elde edilen $\text{Zn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}$ filmi olarak belirlenmiştir. Bor katkısı ile ZnO filmlerin mikroyapı ve yüzey özellikleri üzerine etkili olduğu görülmüştür. B katkı oranı arttıkça filmlerin yüzey pürüzlülüğü ve tane boyutunda azalma olduğu gözlenmiştir.

Mahmood ve Park, (2012) tarafından yapılan çalışmada, B-F çift katkılı (codoped) ZnO filmleri ısıtılmış cam tabanlar üzerine elektrospray metodu ile üretilmiştir. Ayrıca filmler 300 ve 500 °C sıcaklıklarında hava ortamında tavlansmıştır. Filmlerin yapısal, morfolojik ve fotoluminesans özellikleri incelenmiştir. Tavlansmış ve tavlansmamış filmlerin polikristal ve hegzagonal yapıda oluştukları belirlenmiştir. Yüzey özellikleri incelendiğinde filmlerin nanoparçacık formunda oluştukları gözlenmiştir.

Jana, vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada, ZnO:B filmleri katkısız silika cam tabanlar üzerine sol-gel daldırmalı kaplama tekniği kullanılarak üretilmiştir. Bor kaynağı olarak borik asit kristalleri kullanılmıştır. Filmlerin bor katkı oranları % 0-2 (% 0, 0.5, 1, 2) aralığında değişmektedir. Filmlerin kalınlıkları ~80 nm olarak elde edilmiştir. Filmlerin yapısal, morfolojik ve fotoluminesans özellikleri incelenmiştir. Elde edilen

filmlerin nanoyapılı özellikleri FESEM görüntüleri ile verilmiştir ve en büyük tane boyutuna sahip film %1 bor katkılı ZnO olarak belirlenmiştir. Tüm filmlerin hegzagonal yapıda oluştukları gözlenmiştir.

Yu vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada, ZnO:B nano çubuk yapılı filmleri hidrotermal metot kullanılarak Si taban üzerine farklı bor konsantrasyonlarında üretilmiştir. Çözeltideki borik asit konsantrasyonunun üretim özelliklerinde ve filmlerin morfolojisinin değişmesinde önemli rol oynadığı sonucuna varılmıştır. İncelenen SEM ve XRD ölçümlerinden, bor katkısının filmlerin morfolojisi ve özellikle büyüme yönünü güçlü bir şekilde etkilediği belirlenmiştir. Ayrıca nanoçubuk yapılı ZnO filmlerinin fotoluminesans özelliklerinin bor katkısına bağlılığı araştırılmıştır. Fotoluminesans ölçümlerinden, ZnO filmlerine ait UV ve görünür emisyon piklerinin varlığı görülmüştür.

Maejima vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada, ZnO:B filmleri metal-organik kimyasal buhar depolama tekniği kullanılarak farklı depolama sıcaklıklarında (150-160-175-190-200-210°C) üretilmiştir. Hall ölçümleri ile elde edilen sonuçlara göre, 175°C depolama sıcaklığında üretilen filmin minimum elektriksel özdirenç değerine ($1,6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$) sahip olduğu belirlenmiştir. Depolama sıcaklığı 175°C üzerindeki sıcaklık değerlerinde, filmlerin yüzeyi piramit şekilli yapıdan dikdörtgen şekilli bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Depolama sıcaklığının, filmlerin kristal yönelimi üzerinde de oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Genel olarak, depolama sıcaklığının filmlerin yapısal, yüzeysel ve elektriksel özellikleri üzerinde önemli rol oynadığı tespit edilmiştir.

Tsay ve Hsu, (2013) tarafından yapılan çalışmada, katkısız ve ZnO:B (% 1, 2, 3, 5) ince filmleri cam tabanlar üzerine sol-gel döndürmeli kaplama tekniği ile depolanmıştır. Bu teknikle hazırlanan çözeltinin pH değeri 7,0 olarak ayarlanmıştır. SEM ve XRD ölçümlerinden, bor katkılanmış ZnO ince filmlerinin düz ve pürüzsüz bir yüzey morfolojisine sahip taneli bir yapılanmanın varlığı gözlenmiştir. ZnO ince filmleri üzerine B katkısı arttıkça, (002) yönelimine ait yapılanma katsayı değerinin arttığı görülmüştür. Optik özellikleri incelenerek, filmlerin geçirgenliklerinin % 90,5'in üzerinde olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, optik bant aralıklarının bor katkısı ile daha yüksek enerjilere (3,25 eV'den 3,3 eV'a) kaydığı belirlenmiştir. Elde edilen elektriksel ölçüm sonuçlarına göre, %1 bor katkılı ZnO ince filmlerinin diğer ZnO:B filmleri arasında en

yüksek Hall mobilitesi $\sim 17,9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, en yüksek taşıyıcı yoğunluğu $1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ve en düşük elektriksel özdirenç $2,2 \times 10^2 \text{ } \Omega\text{cm}$ değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Zhao vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada, pulslu lazer depolama tekniği kullanılarak ZnO:B filmleri kuvars cam tabanlar üzerine, farklı taban sıcaklıklarında (350-450-550 °C) depolanmıştır. Optik özellikleri incelendiğinde, tüm filmlerin görünür bölgede (380-780 nm dalga boyu aralığında) $\geq \% 81$ geçirgenliğe sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Hall etkisi ölçümleri, filmlere ait taşıyıcı yoğunluğunun $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ civarında ve elektriksel özdirenç değerlerinin $3 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$ değerinden daha düşük olduğunu göstermektedir.

Kumar vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada, sol-gel döndürmeli kaplama tekniği kullanılarak ZnO:B filmleri cam tabanlar üzerine depolanmış ve filmler üzerine tavlama sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Tüm filmler için bor katkısı $\% 0,6$ olarak sabit tutulmuştur. ZnO:B filmleri 350 ve 550 °C sıcaklık aralığında hava ortamında 1 saat süreyle tavlansmıştır. 450 °C sıcaklıkta tavlama işlemine tabi tutulan filmlerin, minimum özdirenç $7,9 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ ve en yüksek geçirgenlik değerine $\sim \%91$ sahip oldukları sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak, tüm bu ölçümlerden, yüksek geçirgen ve iletken ZnO:B filmlerinin boyaya duyarlı güneş pillerinde, pencere materyali uygulamaları için kullanılabilir özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Houng vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada, ZnO:B filmleri çinko asetat ve trimetil borat çözeltisi ile sol-gel tekniği kullanılarak üretilmiştir. Elde edilen filmlerin yüzey morfolojisi, optiksel ve elektriksel özellikleri incelenerek, çözeltinin pH değerinin bu özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Filmlerin polikristal ve hegzagonal wurtzite yapıda olduğu belirlenmiştir.

Chen vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada, ZnO:B filmleri metal-organik kimyasal buhar depolama tekniği kullanılarak üretilmiştir. Farklı değerlerdeki diboran (B_2H_6) akış oranlarının ZnO filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen XRD spektrumu ve SEM görüntüleri, bor katkısının ZnO filmlerinin mikroyapısı ve şekilsel morfolojisi üzerinde önemli rol oynadığını gösterdiği sonucuna varılmıştır. 443 K sıcaklığındaki cam tabanlar üzerine depolan

ZnO:B filmlerinin düşük tabaka direnci $30 \Omega/\text{sq}$, yüksek Hall mobilitesi $\sim 17,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ve yüksek geçirgenlik $\geq \% 85$ değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir.

Kim vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada, ZnO:B (% 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5) filmleri kuartz tabanlar üzerine sol-gel daldırmalı kaplama tekniği ile büyütülmüştür. Yapılan bu çalışmada, ZnO:B ince filmlerinin kırılma indisi, sönüm katsayısı, optik bant aralığı, dielektrik sabitleri ve elektriksel özdirenci üzerine bor katkısının etkileri araştırılmıştır. ZnO ve ZnO:B ince filmlerinin geçirgenlik spektrumlarından, ZnO:B ince filmlerinin görünür bölgede geçirgenlik değerinin katkısız ZnO filmlerinin geçirgenliğinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bor katkı konsantrasyonu arttıkça filmlerin kalınlık değerlerinde 400 nm 'den 250 nm değerine bir azalma gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Sang, vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada, bor katkılı ZnO filmleri atomik tabaka depolama tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Katkısız ve ZnO:B filmlerinin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Yapılan bu incelemeler sonucunda, bor katkısının ZnO filmlerinin elektriksel özelliklerini iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. En düşük özdirenç değeri $6,4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ olarak belirlenmiştir.

Zhu vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada, farklı katkı oranlarına sahip ZnO:B filmleri düşük basınç kimyasal buhar depolama tekniği kullanılarak üretilmiştir. Üretilen tüm filmler, farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl tavlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Tüm filmlerin piramit benzeri bir yüzey yapısı sergilediği belirlenmiştir.

Wang vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada, ZnO:B filmleri pulslu doğru akım magnetron saçtırma tekniği kullanılarak üretilmiştir. Üretim sonrası filmlere tavlama işlemi uygulanmıştır. Tüm filmler, argon atmosferinde 60 dk. süre ile $350-400-450-500 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık değerlerinde tavllanmışlardır. Yapılan bu çalışmada, ZnO:B filmleri üzerine tavlama sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, tavlama sıcaklığının ZnO:B filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine önemli derecede etkili olduğunu göstermiştir. Uygun tavlama işleminin ardından kristalleşme derecesinin ve taşıyıcı yük yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Minimum elektriksel özdirenç değeri ($2,39 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$), 450°C tavlama sıcaklığında elde edilmiştir. Optimum tavlama sıcaklığı değeri 450°C olarak tespit edilmiş

ve bu değerin üstündeki değerlerde taşıyıcı yoğunluğunun azalmasına ve dolayısıyla elektriksel özdirencin artmasına yol açtığı sonucuna varılmıştır.

Yu vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada, kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak, katkısız ve bor katkılı (% 0,25; 0,50; 0,75; 1 ve 1,5) ZnO filmleri 500 °C'deki cam tabanlar üzerine öktürölerek elde edilmiştir. Filmlerin yapısal, yüzeysel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Tüm filmlerin polikristal ve hegzagonal wurtzite yapıda olduğu tespit edilmiştir. Katkısız ve bor katkılı ZnO filmlerinin (002) ve (101) doğrultusunda yönelimlere sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen elektriksel ölçüm sonuçlarına göre, %1.5 bor katkılı ZnO ince filmlerinin diğer ZnO:B filmleri arasında en yüksek Hall mobilitesi $\sim 3,65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, en yüksek taşıyıcı yoğunluğu $1,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda filmlerin yüzey özelliklerini incelemek için SEM görüntüleri kullanılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Filmlerin Analizinde Kullanılan Teknikler ve Cihazlar

Bu tez çalışmasında üretilen katkısız ve ZnO:B filmlerinin yapısal, optik, yüzey, elektriksel ve lüminesans özellikleri aşağıda verilen teknikler ve cihazlar kullanılarak incelenmiştir.

Ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği ile üretilen ZnO:B filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek için, XRD desenleri “Rikagu X-Ray Diffractometer” cihazında $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ dalgaboylu CuK_{α} ışını kullanılarak toz metodu ile $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ aralığında alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristallenme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanarak yapısal özellikleri analiz edilmiştir. Bu amaçla, XRD desenlerinden alınan kırınım açısı (2θ), düzlemler arası mesafe (d) ve yarı pik genişliği (β) değerleri kullanılarak; tane boyutu (D) ve yapılanma katsayısı (texture coefficient, TC), makro gerilme ($\langle e \rangle$) değerleri hesaplanmış ve yapısal özellikleri açıklanmıştır.

Filmlerin yüzey özelliklerini belirlemek için yüzey görüntüleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarımızda bulunan Şekil 3.1’de gösterilen “Park Systems XE 100 model” Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile “non-kontak” modda yaklaşık 300 kHz titreşim frekansında ve 0,6 Hz tarama hızında, hava ortamında, oda sıcaklığında alınmıştır. Yay ve uç silisyumdan yapılmıştır ve yay sabiti 40 N/m’dir. Ayrıca R_{pv} , rms (R_q) ve ortalama (R_a) pürüzlülük değerleri “XEI version 1.7.1” yazılımı kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Park Systems XE-100 Atomik Kuvvet Mikroskobu.

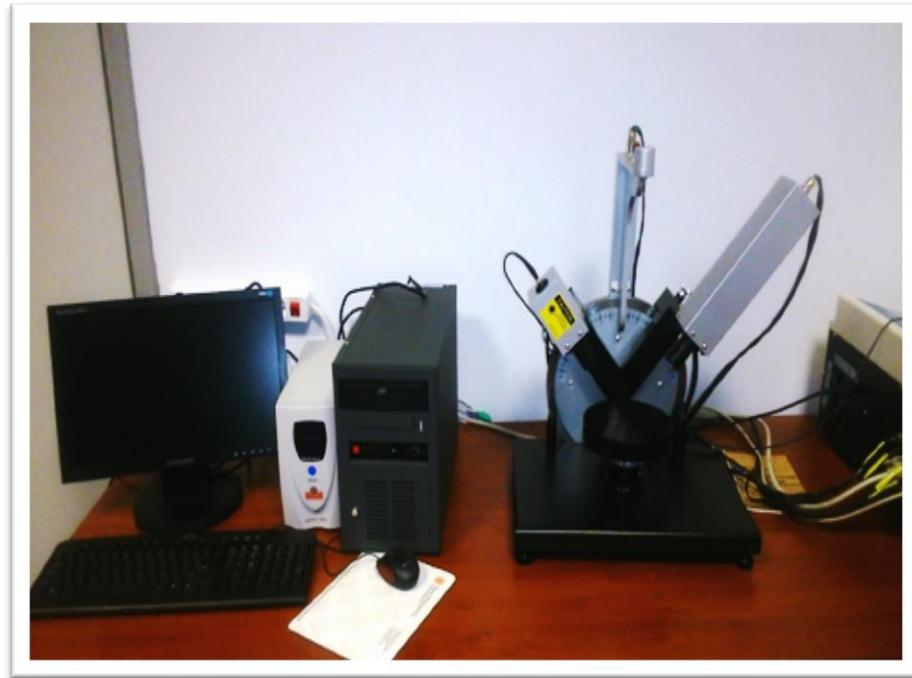
Üretilen filmlerin kalınlıklarını ve optik özelliklerini belirlemek için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarımızda bulunan Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’ te gösterilen “OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre” ve “Shimadzu-2550 UV-VIS Spektrofotometre” cihazları kullanılmıştır. Filmlerin kalınlıkları (d), Δ değerleri, kırılma indisleri (n) ve sönüm katsayıları (k) 250–2300 nm ölçüm aralıklı “OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre” cihazı; geçirgenlik (T) ve soğurma (A) spektrumları ise 300-900 nm ölçüm aralıklı “Shimadzu-2550 UV-VIS-NIR Spektrofotometre” cihazı kullanılarak alınmıştır. Ayrıca optik metot ile tüm filmlerin optik bant aralıkları (E_g) belirlenmiştir.

Ayrıca ZnO:B filmlerinin taşıyıcı yoğunlukları, mobilite ve özdirenç değerleri oda sıcaklığında Van der Pauw elektrot konfigürasyonuna sahip Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan “Teknis Marka HLF 1.2 model Hall ölçüm düzeneği” kullanılarak belirlenmiştir.

Üretilen filmlerin yüzey özelliklerini incelemek ve elemental analizlerini yapmak için “Zeiss Ultra Plus Taramalı Elektron Mikroskobu” (SEM) ve “Enerji Dağılım X-Işını Spektroskopisi” (EDS) cihazı kullanılmıştır.

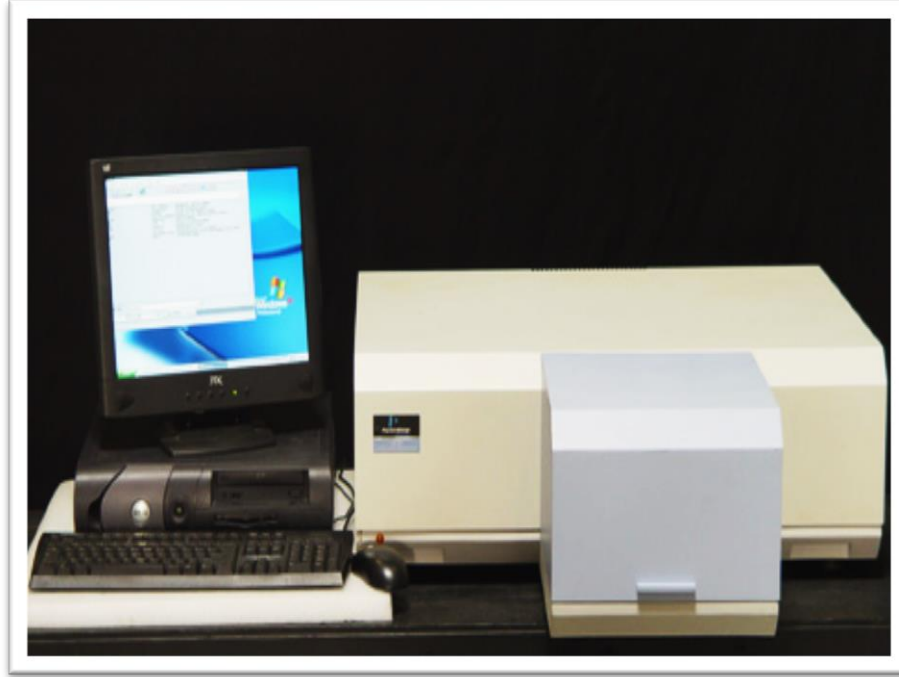


Şekil 3.2. UV-VIS 2550 Spektrofotometre cihazının fotoğrafı.



Şekil 3.3. OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı.

Üretilen filmlerin Floresans spektrumları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarımızda bulunan ve Şekil 3.4’ te gösterilen “Perkin Elmer LS55 Floresans Spektrometre” cihazı kullanılmıştır.



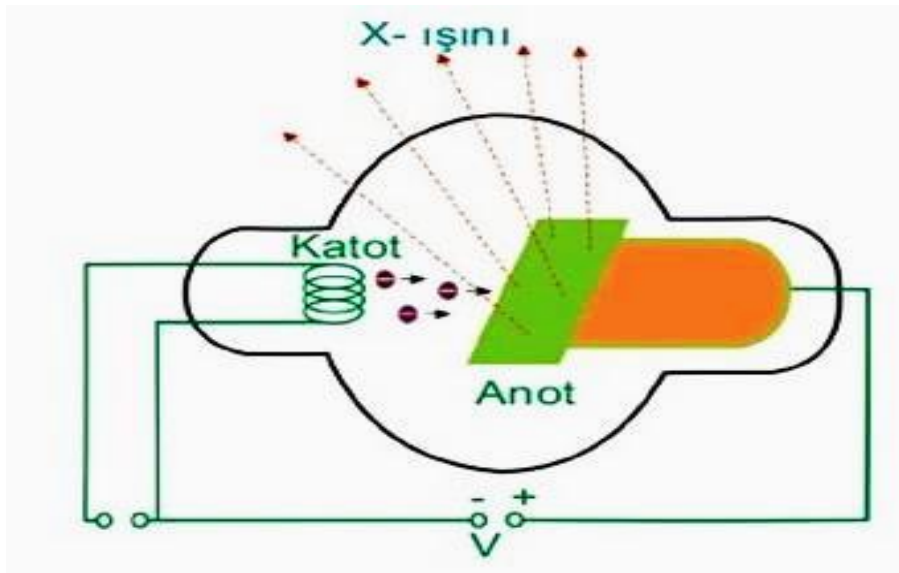
Şekil 3.4. Perkin Elmer LS55 Floresans Spektrometre cihazının fotoğrafı.

3.2. Yapısal Özellikler

3.2.1. X-ışını kırınım tekniği

Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği, x-ışını kırınımıdır. X-ışınları 1895’te Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiş olup dalga boyları 0,1-100 Å aralığında olan elektromanyetik dalgalardır. Kristal yapıları inceleyebilmek için dalga boyları görünür ışığa göre çok daha küçük olan ve atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir olan elektromanyetik dalgalara veya madde dalgalarına ihtiyaç vardır (Kittel, 1996; Blakemore, 1985). X-ışınlarının dalga boylarının atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir olması ve incelenen malzemenin fiziksel özelliklerini ya da yapısını bozmaması bu tekniğin ince film analizinde kullanılmasına imkân sağlamaktadır. XRD ile elde edilen desenler malzemenin karakteristik bir özelliğidir ve her malzeme için bir nevi parmak izi gibi olup, kristali tanımlar (Cullity, 1996).

X-ışınlarının elde edilmesinde, Şekil 3.5’ te gösterilen “sıcak katotlu” Röntgen tüplerinden yararlanılmaktadır. Bu sistemlerde, havası boşaltılmış cam tüp içerisindeki anot ve katot levhaları arasına yüksek gerilim uygulanır. Isıtılan bir flaman üzerinden termiyonik olay sonucu katottan kopan elektronlar, anot-katot arasına uygulanan yüksek gerilimin etkisiyle hızlandırılarak hedef metal konumunda olan anot üzerine düşürülür. Bu sırada enerjisini ve hızını kaybeden elektronlar her doğrultuda elektromanyetik bir dalga olan x-ışınlarının yayınlanmasına neden olur. Hedefe çarpan elektronların enerjilerinin çoğu ısıya, %1 kadarı da x-ışınına dönüşür. Bu yüzden hedefin erimemesi için soğutma işlemi yapılır. Uygulanan gerilim değerine bağlı olarak çeşitli dalga boylarında x-ışınları elde edilebilir (Gündüz, 1999).

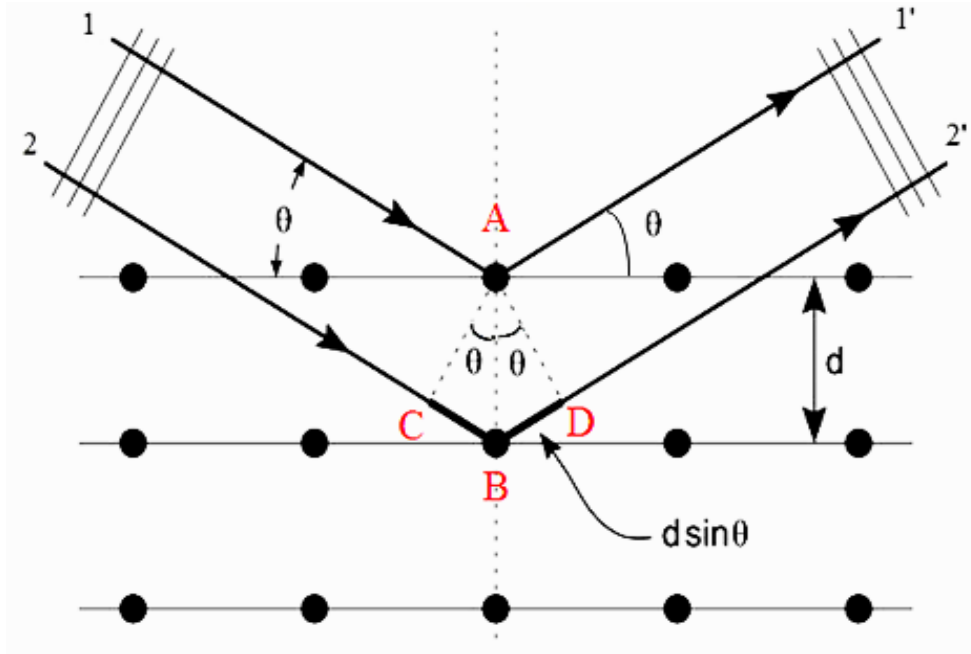


Şekil 3.5. X-ışını elde etmede kullanılan Röntgen tüpü.

Kristal yapının varlığı ve kristal yapı içerisindeki atomların dizilişleri, x-ışını kırınım spektrumları kullanılarak, ilk kez 1912 yılında Max von Laue tarafından incelenmiştir. Polikristal malzemelerin incelenmesinde yaygın olarak kullanılan x-ışını kırınım tekniği, toz yöntemidir. Bu metotta incelenecek kristal toz haline getirilir ve monokromatik x-ışınları toz halindeki kristal üzerine düşürülür. Katı numune üzerine gönderilen x-ışını demeti, Bragg yasasına göre belirli açılarda kırınıma uğrar. Modern x-ışını cihazlarında kırınıma uğrayan ışının, kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım

sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısı (2θ)'nın, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir.

Bir kristalde kırınım olayı W.L. Bragg tarafından açıklanmıştır (Bragg, 1922). İnce bir x-ışınları demeti Şekil 3.6' da görüldüğü gibi, bir kristal örgü düzlemi üzerine, düzlemle bir θ açısı yapacak biçimde düşürüldüğünde, Huygens İlkesi gereği, kristaldeki atomların her biri, üzerlerine gelen dalga hareketi için yeni birer dalga merkezi görevi görürler.



Şekil 3.6. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratılması

Kırınım olayı Şekil 3.6' da gösterildiği gibi, kristaldeki atomların oluşturduğu farklı düzlem tabakalarından yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur. Yansıma düzlemleri kristalin yüzeyini oluşturan düzlemlerden tamamen farklı olabilir (Kittel, 1996). Kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelen tek dalga boylu x-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, kristale giren x-ışınları düzlemlerden θ açısı yaparak yansıyacaktır. Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkilerler. Yansıyan ışınların birbirlerini yapıcı yönde desteklemesi, aralarındaki yol farkının x-ışınlarının dalga boylarının tam katlarına eşit olması durumunda mümkündür (Cullity, 2001; Dikici, 1993). Bu durumun olabilmesi için;

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (3.1)$$

olmalıdır. Burada; d , düzlemler arasındaki uzaklık ve n bir tam sayı olup yansımanın mertebesini, λ ise bu mertebeye bağlı olarak belirli θ açıları altında yansıyan x-ışınlarının dalga boyunu göstermektedir. Bu eşitlik “Bragg Yasası” olarak adlandırılır (Bragg, 1922; Hook, 1999).

ASTM (American Society for Testing Materials) kartları kullanılarak, yarıiletken malzeme içerisindeki bileşen miktarı hakkında da bilgi edinilebilir. Spektrum üzerindeki piklerin şiddetlerine, yarı pik genişliklerine ve zemin (background) şiddetine bakılarak malzemenin kristallenmesi hakkında bilgi edinilebilir. İyi bir kristallenme seviyesine sahip malzemenin XRD spektrumu, şiddeti minimum olan bir zemin üzerinde bulunan yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan piklere sahiptir (Cullity, 1978).

Birçok malzeme, kendisinin karakteristik bir özelliği olarak tercihli yönelim gösterebilir. Genelde toz kırınımı verilerinde tercihli yönelim, analiz edilen fazlar için deneysel difraktometre verilerinin ideal şiddet desenlerinden sapma göstermesine neden olur.

Bileşimi bilinen bir malzemede tercihli yönelimi karakterize etmenin en yaygın yolu, tercihli yönelim gösteren malzemenin kırınım şiddetlerini malzeme için hesaplanan (rastgele) desenlerdekiyle karşılaştırmaktır.

Bu çalışmada tercihli yönelimleri belirlemek amacıyla yapılanma katsayısı ($TC(h_i k_i l_i)$) için aşağıda verilen ifade kullanılarak Haris analizi gerçekleştirilmiştir (Barrett ve Massalski, 1980).

$$TC(h_i k_i l_i) = \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \right]^{-1} \quad (3.2)$$

Burada $I_0(h_i k_i l_i)$, $(h_i k_i l_i)$ düzleminin standart şiddetini ve $I(h_i k_i l_i)$ ise aynı düzlemin gözlenen şiddetini ifade eder. Tercihli bir yönelme için $TC(h_i k_i l_i)$ değeri birden büyük olmalıdır (Nair vd., 1998; Connoly, 2003).

Polikristal malzemelerin mikro-yapıları, birçok taneden meydana gelir. Tane, içerisinde atom dizilmelerinin özdeş olduğu malzemenin bir kısmıdır. Komşu taneleri birbirinden ayıran yüzeysel kusurlar “tane sınırları” olarak adlandırılır. Her bir tanedeki atomların büyüme yönleri farklı olduğu için, tane sınırlarındaki atomların yerleşimleri düzgün değildir. Tanelerin büyüklüklerinin ve yönelimlerinin; malzemenin elektrik, optik ve yapısal özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Tane boyutunun küçülmesi tane sayısının ve tane sınırlarının artmasına sebep olur (Cullity, 1996).

Tane boyutu 10^{-5} cm’ den daha küçük olursa bu durumda “tanecik (grain)” terimi kullanılır. Kristal yapıda tane boyutu, Scherrer bağıntısı olarak bilinen,

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.3)$$

ifadesi ile verilir. Burada D tane boyutu, β maksimum şiddetli pikin radyan olarak yarı pik genişliği, θ Bragg açısı ve λ kullanılan x-ışınının dalgaboyudur (Benramdane vd., 1997; Hammond, 1997).

Genelde, tane boyutu denklem (3.3) ile ifade edilen Scherrer bağıntısı ile hesaplanmaktadır. Ancak, bazı parametreler pik genişliğini etkiler. Bu parametrelerden en önemlisi örgü gerilmesidir. Kristal örgü kırınım piklerinin genişlemesine neden olan örgü gerilmesinin etkisini hesaplamak için kullanılan birkaç metod bulunmaktadır. Williamson-Hall (W-H) metodu bunlardan biridir (Zak vd., 2011; Tripathi vd., 2014).

Kristal kusuru ve deformasyonlar sebebiyle filmlerde oluşan mikrogerilmeler W-H denklemi kullanılarak hesaplanabilir. ϵ (mikrogerilme) ideal örgüdeki deformasyonun derecesini ifade eden bir niceliktir (Prabhu vd., 2014; Mote vd., 2012).

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta} \quad (3.4)$$

Görüldüğü gibi, tane boyutu $1/\cos\theta$ ile değişirken, mikrogerilme $\tan\theta$ ya bağlı olarak değişir. Pik genişliği basitçe denklem (3.3) ve (3.4) ün toplanmasıyla elde edilir.

$$\beta = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} + 4\varepsilon\tan\theta \quad (3.5)$$

Denklem (3.5)'te, $\tan\theta = \sin\theta/\cos\theta$ ifadesi yerine yazılırsa;

$$\beta\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \quad (3.6)$$

elde edilir. Yukarıdaki denklemler, uniform deformasyon modeli (UDM) olarak adlandırılan W-H denkleminin geliştirilmiş formları olarak bilinmektedir. UDM, tüm kristalografik yönlerde gerilmelerin eşit olduğunu kabul eden bir modeldir (Gürbüz vd., 2015; Al-Ghamdi vd., 2014).

Bir malzemedeki deformasyon iki tip kırınım etkisine neden olabilir. Eğer deformasyon düzgün ise (çekme veya sıkışma) makro gerilme olarak adlandırılır ve desendeki kırınım piklerinde kaymaya neden olur. Bu durumda birim hücre mesafeleri daha büyük ya da daha küçük olacaktır. Makro gerilme örgü parametrelerini değiştirerek piklerde kaymalar oluşturur. Mikro gerilmeler, çekme ve sıkışma kuvvetlerinin bir dağılımı ile oluşur ve kırınım piklerinde genişlemeye neden olur. Tanelerdeki mikro gerilme dislokasyonlar, boşluklar ve onları kesen düzlemlerden kaynaklanabilir. Bu etki, gerilmemiş pik pozisyonu etrafında dağılmış pikler ve kırınım desenindeki piklerde bir genişleme şeklinde görülür. Piklerin pozisyonlarındaki hafif kaymalar sıkışmış veya genişlemiş örgü düzlemlerine sahip tanelerin bulunduğunu gösterir (Joseph vd., 1999). Bu durum,

$$\langle e \rangle = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (3.7)$$

olarak ifade edilir. Burada $\langle e \rangle$ malzemedeki makro gerilmeleri, d düzlemler arası mesafeyi ve d_0 ise deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arasındaki mesafeyi göstermektedir (Vigil vd., 2001).

Dislokasyon yoğunluğu (δ), bir malzemenin belli bir kısmında (örneğin bir malzemede bulunan bir tane içerisinde) bulunan dislokasyonların sayısının bir ölçüsüdür. Dislokasyon çizgisel bir kusur olduğu için, δ ; dislokasyonun birim hacimdeki toplam uzunluğu olarak da tanımlanır. Yani, birim alanı kesen dislokasyon çizgilerinin sayısıdır (Akyüz, 2005). Dislokasyon yoğunluğu Williamson ve Smallman tarafından verilen

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (3.8)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanabilir (Williamson ve Smallman, 1956). Minimum δ değeri için $n=1$ alınır. Küçük δ değerleri malzemenin kristallenme seviyesinin iyi olduğunu gösterir (Zhao vd., 2002).

3.3. Optik Özellikler

3.3.1. Spektroskopik elipsometri tekniği

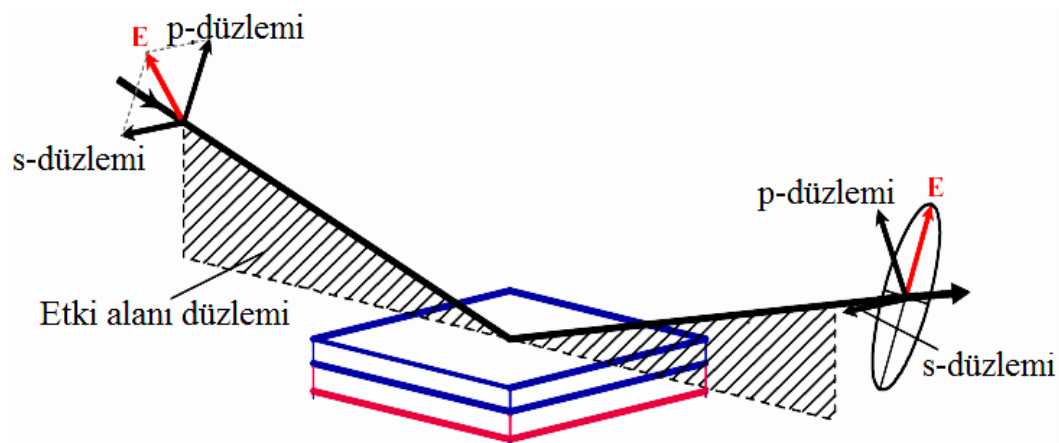
Bu tez çalışmasında üretilen ZnO:B filmlerinin kalınlıklarını ve optik sabitlerini (kırılma indisi ve sönüm katsayısı) belirlemek için Spektroskopik Elipsometri tekniği kullanılmıştır.

Elipsometri, bir yüzeyden yansıyan ışığın kutuplanmasında meydana gelen değişiklikleri temel alarak, katıların optik özelliklerini, tek ya da çok katmanlı filmlerin optik özelliklerini ve kalınlıklarını ölçme tekniğidir (Özer, 2012). Elipsometri tekniği, makro-elektronikten yarıiletken endüstrisine ve biyolojiye kadar birçok farklı alanda uygulamaya sahip ve çok yönlü bir optik tekniktir. Bu duyarlı ölçüm tekniği ince tabakaların bilimsel analizinde önemli seçenekler sunar ve bir numunenin dielektrik özelliklerini incelemek için polarize ışık kullanan ilk tahrip edici olmayan teknik olarak bilinir. Bu teknik, numuneden yansıyan ışığın polarizasyon durumundaki değişikliği analiz

ederek; film kalınlığı, optik sabitler, kimyasal bileşim, kristalleşme, anizotropi ve homojenlik gibi birçok özelliğın detaylı karakterizasyonunu sağlar. Elipsometri tekniğı yarıiletkenler, düz panel göstergeler, optik kaplamalar ve polimer tabaka endüstrisinde uygun kullanıma sahiptir. Bununla birlikte, bu teknik numune yüzey özelliklerindeki küçük değışikliklere karşı duyarlı olduğı için, biyoloji ve tıp gibi diğeri disiplinlerde de uygun bir teknik haline gelmiştir.

Elipsometri tekniğı, ölçüm esnasında film yüzeyinde kontak yapılmasını gerektirmediğinden yüzeyde herhangi bir hasar oluşturmaması, tekrarlanabilir olması ve gerek ölçümlerdeki hassasiyet gerekse sonuçların daha duyarlı elde edilmesi açısından diğeri yöntemlere göre daha avantajlı bir tekniktir (Çelik ve Şafak, 2002; Gustin, 1987).

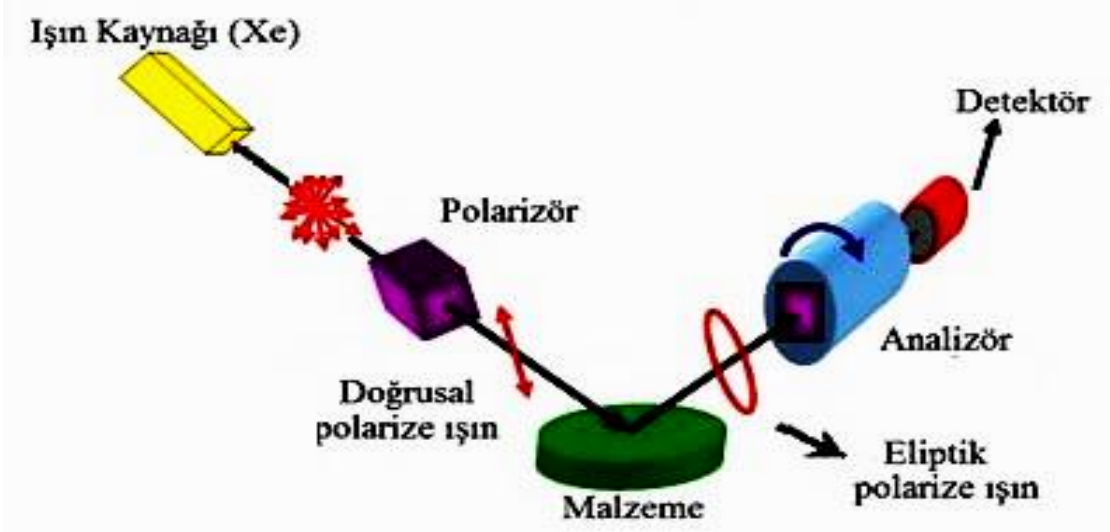
Elipsometre genel olarak kutuplanmış bir dalga vektörünün, kutuplanma durumunun ölçülmesi şeklinde tanımlanan bir yöntemdir. Işık kaynağından gelen kutuplanmamış ışık, polarizör yardımıyla doğrusal kutuplanmış ışık demetine dönüştürülür. Şekil 3.7’ de görüldüğü gibi, oluşan ışık demetinin elektrik alanı iki düzlemdeki s ve p vektör bileşenlerine ayrılabilir. p-düzlemi gelen ve geçen ışın demetini içerir, s- düzlemi ise bu düzleme diktir.



Şekil 3.7. Elipsometre ölçümünün geometrisi.

Doğrusal kutuplanmış ışık polarizör ile dairesel kutuplu ışığa çevrilir. Malzeme yüzeyinden yansıyan ışık demetinin elektrik alanı aynı şekilde p-düzlemi ile s-düzlemi bileşenlerine ayrılır. Yansıyan ışık eliptik bir şekilde kutuplandığından ölçüm düzeneğı

elipsometre olarak adlandırılmıştır. Kutuplanmadaki ölçülen bu değişim, malzemenin özelliklerini belirlemede kullanılır. Spektroskopik elipsometre cihazının bileşenleri ve çalışma prensibi Şekil 3.8’ de verilmektedir.



Şekil 3.8. Elipsometre cihazının bileşenleri ve çalışma prensibi (Fujiwara, 2007; Woollam, 2000).

Elektromanyetik dalganın kutuplanma durumu ise, elipsometrik parametreler olarak bilinen Ψ ve Δ değerleri ile verilir. Böylece polarizasyon durumunu değiştiren numune hakkında bilgi edinilir. Matematiksel olarak, kutuplanmadaki değişim ρ ile gösterilir;

$$\rho = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} = f(n_f, n_c, \phi, d, \lambda, k) \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ρ kompleks yansıma genliğinin oranını ifade ederken, gelme düzlemine paralel polarize olan yansıma genliğinin büyüklüğü R_p ve dik polarize olan yansıma genliği R_s ile gösterilir. R_p değerinin R_s değerine oranı elipsometrik Ψ parametresinin ifadesini verir. Denklem 3.9’da görüldüğü gibi, kompleks yansıma genliğinin oranı ρ , filmin ve camın (tabanın) kırılma indislerinin (n_f ve n_c), ışının gelme açısının (ϕ), malzeme kalınlığının (d), ışının dalgaboyunun (λ) ve sönüm katsayısının (k) bir fonksiyonudur.

R_p değerinin R_s değerine oranı, yani genliklerin oranı, elipsometrik Ψ parametresinin

$$\tan \psi = \frac{R_p}{R_s} \quad (3.10)$$

ifadesini verir. R_p ve R_s arasındaki faz farkı ise ikinci elipsometrik parametre olan Δ değerini verir.

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \quad (3.11)$$

Burada Δ_p ve Δ_s sırasıyla R_p ve R_s nin fazlarıdır. Elipsometrik parametrelerle Fresnel katsayıları arasında ilişki kurulabilir. Elipsometrik parametreler direk olarak elipsometreden okunan büyüklükler değildir. Elipsometre üzerinden okunan R_p ve R_s değerlerinden elipsometrik parametreler olan Ψ ve Δ ya geçiş yapabilmek için kullanılan çeşitli hesap teknikleri vardır (Azzam ve Bashara, 1977; Tompkins ve McGahan, 1999; Schubert, 2004; Tompkins ve Irene, 2005; Drude, 1887).

Elipsometre cihazı ile hassas sonuçlar elde edebilmek için, film kalınlığının kesin bir oranı olamamakla birlikte ölçüm için kullanılacak ışığın dalgaboyundan çok daha büyük veya küçük olmamasına dikkat edilmelidir. Ayrıca, incelenecek malzeme yüzeyinin pürüzlülüğü, gönderilen ışının dalgaboyunun yaklaşık %10'undan daha küçük olmalıdır. Ölçümler sırasında bunlara dikkat edilmesi, ölçüm hassasiyetini artırır (Özer, 2012).

Elipsometri tekniğindeki karakterizasyon metodu dolaylı (indirekt) bir doğaya sahiptir. Elipsometrik veri analizi, numunenin tabaka kalınlığı ve optik sabitlerini tanımlayan optik bir model gerektirir. Bu amaçla en çok kullanılan denklem Cauchy denklemidir. Cauchy modeli, malzemenin geçirgen olduğu bölgede kullanılan bir modeldir. Kırılma indisi için Cauchy denklemi,

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (3.12)$$

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

$$k(\lambda) = A_k e^{B_k(E-E_b)} \quad (3.13)$$

ifadesi ile verilir. Burada A_k ve B_k Urbach parametreleridir ve

$$E \approx \frac{1240}{\lambda} \quad \text{ve} \quad E_b \approx \frac{1240}{\lambda_b} \quad (3.14)$$

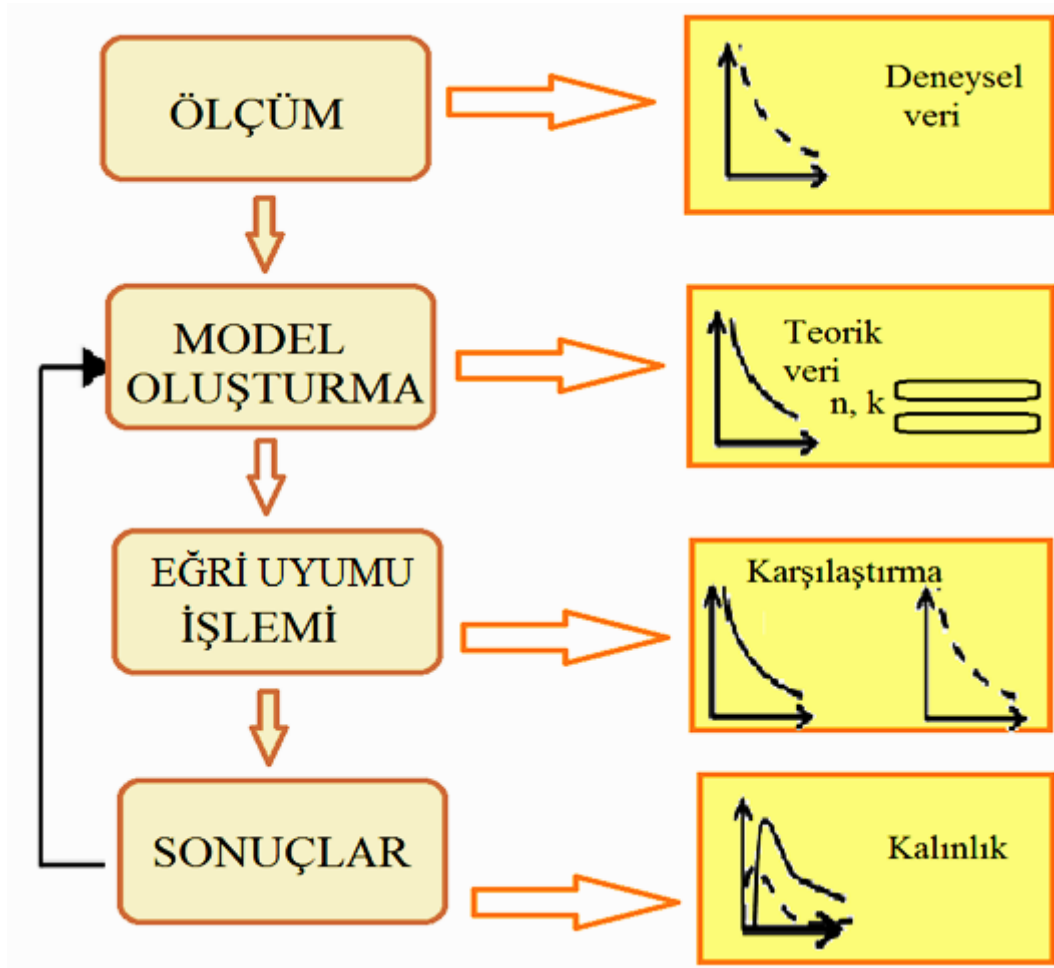
olarak verilir. Dalgaboyu birimi nm ve enerji birimi de eV olarak alınır. Cauchy ve Urbach modelleri birlikte Cauchy-Urbach modeli olarak bilinir (Hu vd., 2003; Azam ve Bashara, 1987; Khoshman ve Kordesch, 2005).

Elipsometre sisteminin çalışma prensibi ve veri analizi sistemi, ölçüm, model oluşturma, eğri uyumu (fitting) işlemi ve sonuçların elde edilmesi olmak üzere dört adımdan oluşmaktadır.

- ✓ Ölçüm adımında, daha önceden üretilmiş olan filmlerin Ψ ve Δ değerleri ölçülür ve ölçüm sonuçları grafiksel olarak elde edilir.
- ✓ Model oluşturma adımında, numuneyi oluşturan tabakaların isimleri ve bu tabakaların oluşum süresine göre hesaplanan kalınlık değerleri, ilgili katmanlar için sisteme girilir. Böylece kalınlık ölçümü yapılacak olan numunenin modeli oluşturulmuş olur.
- ✓ Üçüncü adım olan eğri uyumu işleminde ise sistem, ilk iki adımda elde edilen Ψ ve Δ değerlerini kıyaslar. Model parametreleri değiştirilerek teorik ve deneysel veriler arasındaki en iyi eğri uyumu sağlanır. Böylece film kalınlığı, kırılma indisi, sönüm katsayısı değerleri elde edilir.

- ✓ Son adım olan sonuçlar adımında ise, yapılan değişiklikler program tarafından yorumlanır ve oluşturulan modelin uygun olup olmadığı kullanıcı tarafından belirlenir. Uygun görülmeyen modellerin yeniden oluşturulması için, çalışma döngüsü, ikinci adımdan yeniden başlatılır.

Tüm bu adımlar gözönüne alınarak, elipsometre cihazının veri analiz diyagramı Şekil 3.9'daki gibi gösterilebilir.



Şekil 3.9. Veri analiz diyagramı (Uğuz, 2010; Woollam vd.,1999).

Elipsometri tekniği ile veri elde edilirken ve analiz işlemleri yapılırken hataya neden olabilecek çeşitli durumlar söz konusudur. Bu sorunlardan en yaygın olanları, yüzey pürüzlülüğü, kesikli yüzey, yüzey üzerine dağılmış nanometre boyutundaki moleküllerden dolayı net katman kalınlığının belirlenememesi, malzemenin her doğrultuda aynı optik özellikleri göstermemesi gibi sıralanabilir (Woollam vd., 2000). Elipsometri tekniğinde

hata ile ilgili kavramlardan biri de hata kareleri ortalaması (Mean Square Error, MSE) parametresidir. Bu parametre, deneysel verinin ve oluşturulan modelin ψ ve Δ değerleri arasındaki farkı ifade etmeye yarar. Dolayısı ile MSE değeri ne kadar küçükse, oluşturulan model o derece başarılı olur (Woollam vd., 1999).

3.3.2. UV/VIS spektrofotometri tekniği

Yarıiletken malzemelerin optik özelliklerinin incelenmesi, optoelektronik devrelerin fiziği ve teknolojisinde önemli bir yer tutmaktadır. Optoelektronik devrelerin çalışma sistemi, yarıiletken malzemede serbest yük taşıyıcılarının oluşturulması sürecine dayanır. Bu serbest yük taşıyıcılarının oluşturulması ise; yarıiletken ve üzerine gönderilen fotonların etkileşmesi ile sağlanır. Bu yüzden, elektronların fotonlar ile etkileşmesini incelemek, yarıiletkenlerin pratikte uygulanması açısından önem kazanır (Streetman, 1980; Singh, 1995).

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde; elektronlarla etkileşmesi sonucunda soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir (Askeland, 1998). Soğurma bir malzemenin içerisindeki elektriksel yüklerin malzeme üzerine düşürülen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır (Omar, 1993). Bu enerji kaybı malzemenin atomları tarafından kullanılır. d kalınlığında herhangi bir malzeme, elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde, etkileşerek geçen ışığın şiddeti;

$$I=I_0e^{-\alpha d} \quad (3.15)$$

olarak verilir. Burada I_0 ; ince film üzerine düşürülen elektromanyetik dalganın şiddetini, I ince filmde geçen ışığın yoğunluğu, d ışığın ince film içerisinde aldığı yolu (ince film kalınlığını) ve α ise kullanılan malzemenin (yarıiletkenin) soğurma katsayısıdır. Denklem (3.15), soğurma yasası olarak bilinir, Lambert tarafından geliştirilmiştir ve Beer-Lambert Yasası olarak bilinir (Bube, 1970). Buna göre α ,

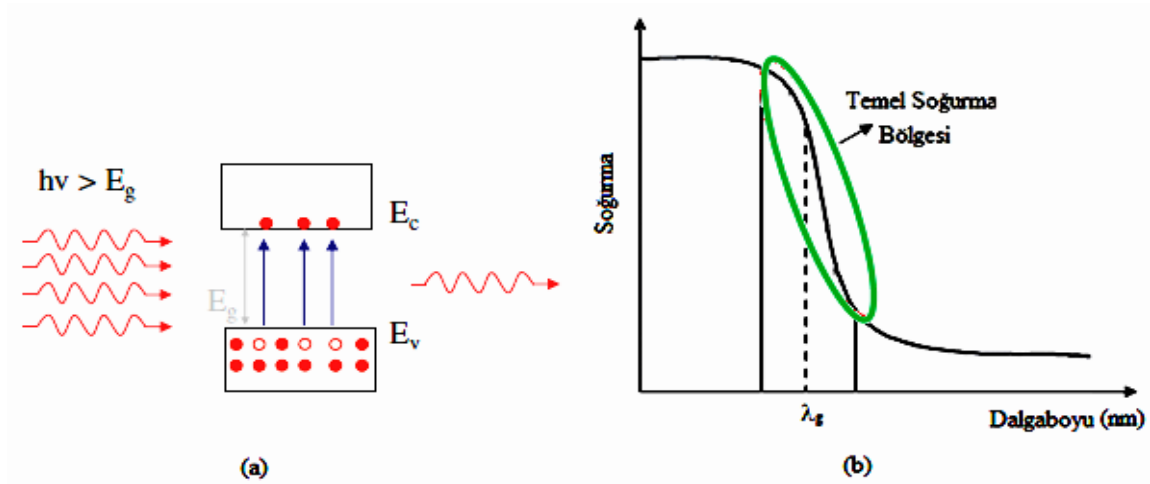
$$\alpha=2.303 A/d \quad (3.16)$$

$$A = \log_{10}(I_0/I) \quad (3.17)$$

eşitlikleri ile bulunabilir. Burada A ; soğurma olup optik yoğunluk olarak da bilinir. Soğurma katsayısı α ; elektromanyetik dalganın dalgaboyuna, malzemenin yoğunluğuna ve malzemenin optik bant aralığına bağlı olarak değişir (Smith, 1990; Nadeem, 2000).

Bir yarıiletken malzemede temel olarak ışığın soğurulması şu şekillerde meydana gelebilir: i) Temel soğurma olayı, ii) Eksitonlar tarafından soğurma olayı, iii) Serbest taşıyıcılar tarafından soğurma olayı, iv) Safsızlık atomları tarafından soğurma olayı.

Bir yarıiletken malzemede valans bandındaki bir elektronun malzeme üzerine gelen bir fotonu soğurarak iletim bandına geçmesi olayına “temel soğurma olayı” adı verilir. Bu geçişin sonucunda elektron ardında bir hol bırakır ve böylece elektron-hol çifti oluşur. Temel soğurma olayının olabilmesi için yarıiletken üzerine gelen fotonun enerjisinin yarıiletkenin optik bant aralığına eşit veya daha büyük ($h\nu \geq E_g$) olması gerekir. Temel soğurma olayı soğurma spektrumunda hızlı bir artış ile kendisini gösterir ve bu bölge temel soğurma bölgesi olarak bilinir.



Şekil 3.10. Yarıiletkenlerde (a) elektron-hol çifti oluşumu ve (b) soğurma spektrumu.

Yarıiletkenlerde temel soğurma bölgesinde direkt ve indirekt geçiş olmak üzere iki geçiş meydana gelebilir. İki durumda da geçişte kullanılan yollar farklı olmakla birlikte, elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler. Teknolojik uygulamalarda (özellikle fotovoltaik güneş hücreleri) kullanılacak yarıiletken malzemelerin direkt bant aralıklı

malzemeler olması arzu edilir. Bu malzemelerde direkt geçiş meydana gelir ve bu geçişler için lineer soğurma katsayısı α ile foton enerjisi $h\nu$ ve yasak enerji aralığı E_g arasındaki bağıntı;

$$n_0 \alpha h\nu \cong (h\nu - E_g)^n \quad (n_0=1) \quad (3.18)$$

ifadesi ile verilir (Omar, 1975). Burada n_0 kırılma indisi, n izinli direkt geçişler için 1/2 ve izinsiz direkt geçişler için 3/2 değerini alan bir sabittir. Direkt bant aralıklı bir yarıiletken malzemede $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye ($h\nu$) karşılık çizilen grafiğinin lineer kısmının doğrultusunun enerji eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ ' da kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletken malzemenin bant aralığını verir. Bu yöntem "optik metot" olarak bilinir (Nag, 1980; Paraguay vd., 1999).

Valans ve iletim bantları arasındaki geçişler soğurma kenarına yol açar ve direkt geçişler de için optik bant aralığının altında soğurma olayı beklenmez. Fakat pratikte, genellikle üstel olarak artan bir soğurma kenarı vardır. Lineer soğurma katsayısı α 'nın foton enerjisi $h\nu$ 'ye bağımlılığı;

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{h\nu/E_0} \quad (3.19)$$

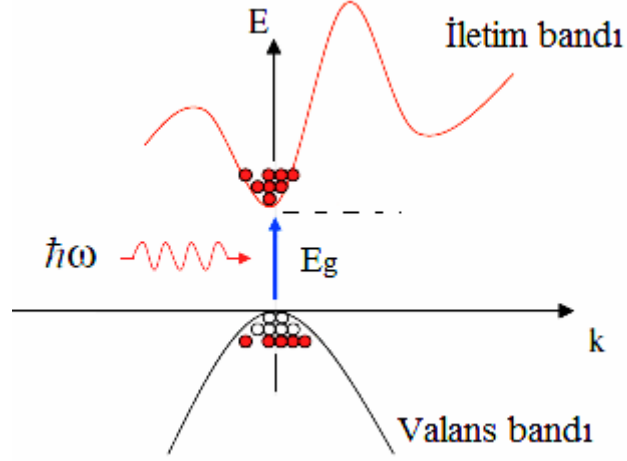
denklemleri ile verilir ve Urbach kuralı olarak bilinir. Burada E_0 ,

$$E_0 = \left[\frac{d(\ln \alpha)}{d(h\nu)} \right]^{-1} \quad (3.20)$$

ifadesiyle verilir ve Urbach parametresi olarak tanımlanır. E_0 değeri, $\ln \alpha$ 'nın $h\nu$ 'ye göre değişimini veren grafiğin lineer kısmının eğiminden hesaplanır (Bandyopadhyay vd., 2002;. Natsume ve Sakata, 2000).

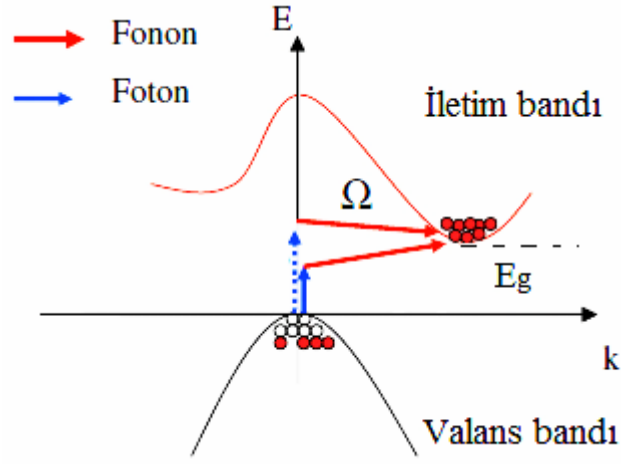
Şekil 3.11'de görüldüğü gibi, iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji momentum uzayında aynı k değerinde ($\Delta k = 0$) ise, geçişler direkt geçiş olarak gerçekleşir (Kittel, 1976; Smith, 1990). Bu geçişte valans bandındaki bir elektronun

iletim bandına geçebilmesi için, enerjisi yarıiletken malzemenin optik bant aralığına eşit ya da büyük olan bir fotonu soğurması gerekir. Direkt geçişlerde enerji ve momentum aynı anda korunmalıdır. Direkt bant aralıklı yarıiletkenlerde elektron valans bandından iletim bandına momentumunda bir değişiklik olmadan geçtiği için, momentumun korunumunda fononlara ihtiyaç duyulmaz (Brennan, 1999).



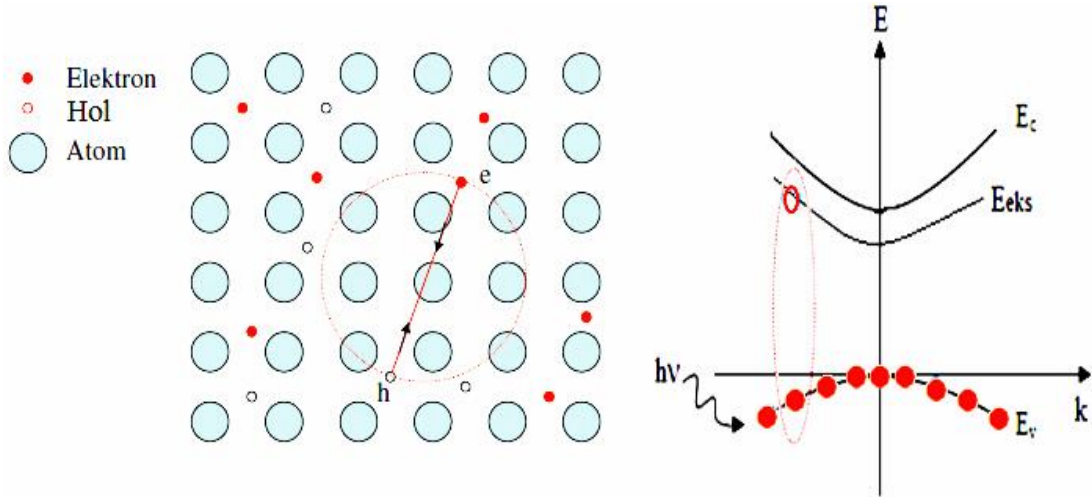
Şekil 3.11. Yarıiletkenlerde direkt bant geçişi (Fox, 2010).

Bir yarıiletkende iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerine karşılık gelmiyorsa ($\Delta k \neq 0$), geçişler dolaylı geçiş olarak gerçekleşir ve bu tür banda “indirekt bant” adı verilir. Şekil 3.12’de görüldüğü gibi, böyle bir malzemede valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi indirekt geçiş ile sağlanır. İndirekt geçişlerde foton, momentumda bir değişim sağlayamayacağı için iki adımlı bir işleme ihtiyaç duyulur ve momentum korunumu bir fonon etkileşmesi ile gerçekleşir (Brennan,1999; Fox, 2010).



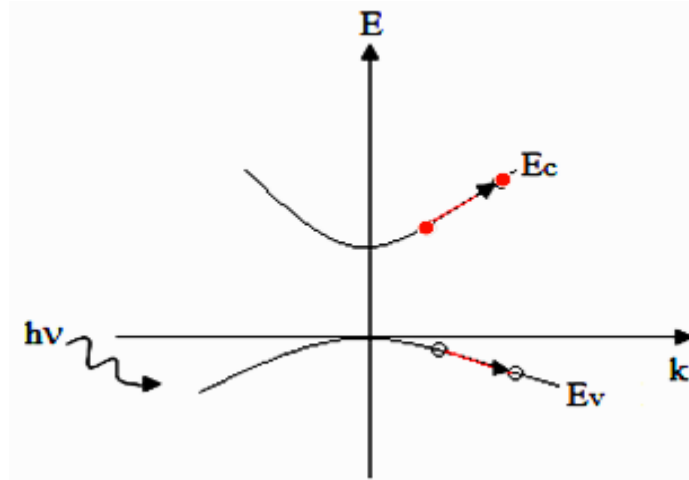
Şekil 3.12. Yarıiletkenlerde indirekt bant geçişi (Fox, 2010).

Yarıiletkenlerde bağlı bir elektron ile hol birbirlerini Coulomb kuvvetiyle çekerler ve birbirlerinin etrafında dönerler. Bu şekilde oluşan elektron-hol çiftine eksiton denir. Eksitonlar tarafından soğurma olayında yarıiletken malzeme üzerine gelen fotonun enerjisi valans bandındaki bir elektron tarafından soğrulur. Şekil 3.13'te görüldüğü gibi, bu elektron iletim bandının hemen altında bulunan eksiton enerji seviyesine çıkar ve böylece eksiton oluşur. Eksitonlar, kristal içinde dolaşıp enerji iletebilirler; ancak yüksüz olduğu için yük iletmezler. Eksitonlar tarafından soğurma olayının gerçekleşebilmesi için, fotonun enerjisi $h\nu$ ve eksitonun bağlanma enerjisi E_{eks} olmak üzere; $h\nu \geq E_g - E_{eks}$ şartının sağlanması gerekir. Eksiton enerjisi çok küçük (meV mertebesinde) olduğu için oda sıcaklığında deneysel olarak gözlenemez. Bu yüzden eksitonların varlığı sıvı helyum gibi düşük sıcaklıklarda gözlenebilir. Eksitonlar bağlanma enerjilerine göre güçlü bağlı eksitonlar (Frenkel Eksitonları) ve zayıf bağlı eksitonlar (Mott-Wannier Eksitonları) olarak sınıflandırılırlar.



Şekil 3.13. Eksiton oluşumu ve enerji seviyesi (Sze, 1969).

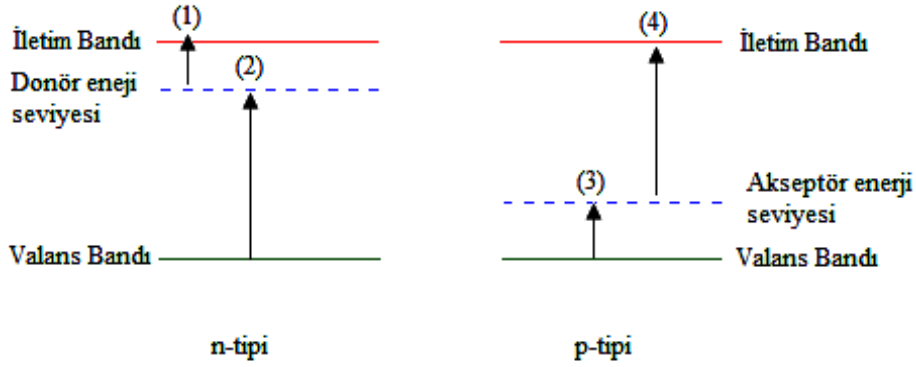
Serbest yük taşıyıcıları tarafından soğurma olayında, gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin optik bant aralığından küçüktür. Bu durumda gelen foton valans bandındaki bir hol ya da iletim bandındaki bir elektron tarafından soğrulur ve Şekil 3.14'te görüldüğü gibi serbest yük taşıyıcıları aynı bant içerisinde daha yüksek enerji seviyelerine uyarılır.



Şekil 3.14. Serbest yük taşıyıcıları tarafından soğurma olayı (Sze, 1969).

Katkı atomları tarafından soğurma olayı ise katkılı yarıiletkenlerde meydana gelir. Bu olayda, yarıiletkene gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin optik bant aralığından küçüktür ve doğal olarak valans bandındaki bir elektron iletim bandına çıkamaz. Bu durumda gelen foton, katkılı yarıiletkenin tipine göre donör veya akseptör olarak davranan tuzaklar tarafından soğrulur ve bu olay katkı atomları tarafından soğurma olayı olarak adlandırılır.

Şekil 3.15’ te sırası ile n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler için optik bant aralığından düşük enerjili bir fotonun soğrulması durumunda enerji seviyeleri arasında oluşabilecek geçişler verilmektedir. Burada (1) numaralı geçiş donör-iletim bandı, (2) numaralı geçiş valans bandı-donör, (3) numaralı geçiş valans bandı-akseptör ve (4) numaralı geçiş de akseptör-iletim bandı arasında oluşabilecek durumları göstermektedir.



Şekil 3.15. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerde olası geçişler (Streetman, 2000).

3.4. Yüzeysel Özellikler

Malzemelerin teknolojik uygulamalarda kullanım verimini etkileyen önemli faktörlerden biri yüzey özellikleridir. Üretilen malzemelerin yüzey özellikleri elektriksel ve optiksel parametreleri önemli derecede etkiler. Bu yüzden malzeme bilimi, jeoloji, biyoloji ve kimyanın birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel özelliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak için büyük önem taşır.

3.4.1. Atomik kuvvet mikroskopi tekniği

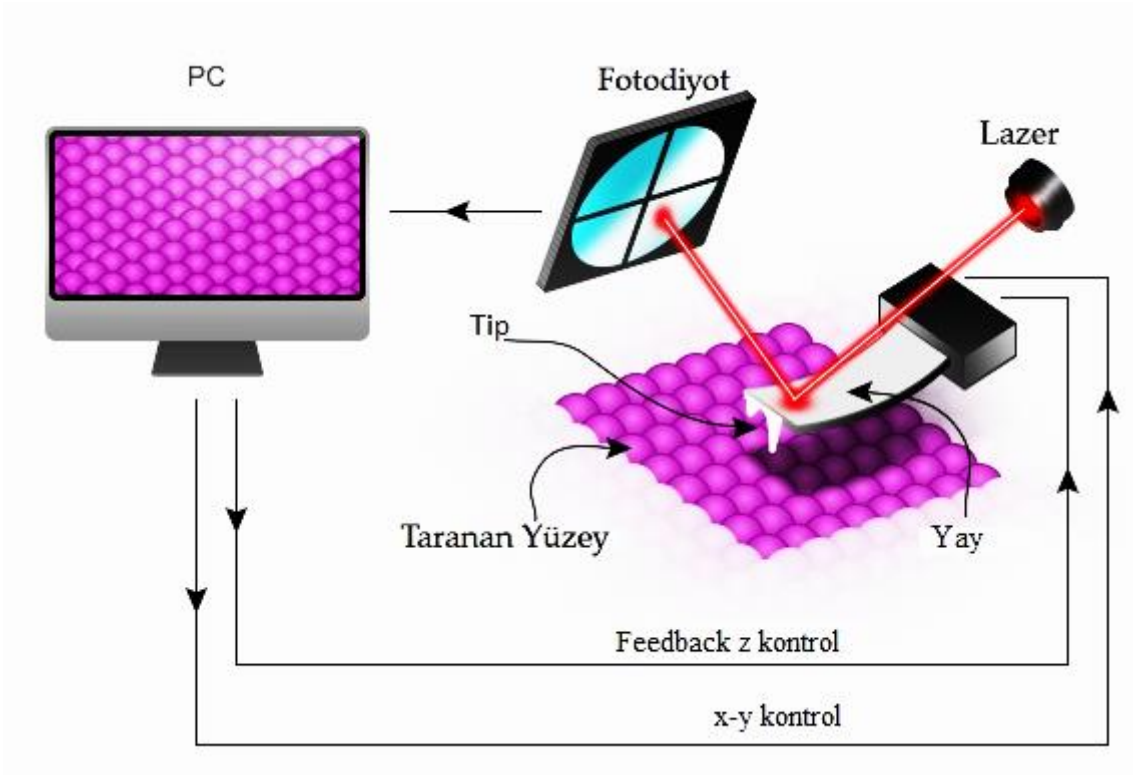
Malzemelerin yüzey özelliklerini ve pürüzlülüklerini incelemek amacıyla taramalı uç mikroskopları (TUM) geliştirilmiştir. TUM, taramalı tünel mikroskobunun 1981’de icat edilmesi ile ortaya çıkmıştır. TUM mikroskopları yüzeyin topografik şeklini ve diğer fiziksel özelliklerini (elektriksel, manyetik haritası..) doğru bir şekilde belirlemede önemli rol almaktadır. Bu teknikte görüntü oluşumu uç yüzey atomlarının arasında oluşan etkileşim kuvvetini ölçerek elde edilir. Daha açık olarak, TUM mikroskoplarında yüzey görüntüsü malzemeyi tarayan fiziksel bir ucun mekanik olarak hareket ettirilmesi ile numuneyi çizgi-çizgi tarayarak ve konumun bir fonksiyonu olarak uç yüzey etkileşmesinin

kaydedilmesi ile elde edilir. Böylece, iletken ya da yarıiletken malzemelerin yanı sıra bu teknik sayesinde yalıtkan malzemelerle de çalışabilmek mümkündür.

Çözünürlük değerleri teknikten tekniğe değişim gösterir, ancak bazı uç tekniklerinde etkili bir atomik çözünürlüğe ulaşılabilir. Bunun için atomik seviyedeki hareketleri algılayabilecek piezoelektrik düzeneklere ihtiyaç vardır. Bu nedenle bu tekniklere “piezoelektrik teknikler” de denilebilir. Taramalı uç mikroskoplarının birçok geliştirilmiş tipi vardır. Bunlardan bazıları AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu), EFM (Elektrostatik Kuvvet Mikroskobu), MFM (Manyetik Kuvvet Mikroskobu) ve STM (Taramalı Tünel Mikroskobu) mikroskoplarıdır.

Taramalı uç mikroskoplarının en yaygın olarak kullanılanı AFM’dir. AFM, numuneyi nano boyutta görüntülemek, ölçmek ve değiştirmek için kullanılan en önemli tekniklerden biridir. AFM’nin geliştirilmesine öncü olan taramalı tünel mikroskobu Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafında 1980’lerin başında geliştirilmiştir. Bu, onlara 1986 yılında Nobel Fizik ödülü kazandırmıştır. Binnig, Quate ve Gerber 1986 yılında ilk AFM’yi geliştirdiler (Binnig, 1986). Bu teknikte bilgi, yüzeyi mekanik bir uç (tip) vasıtasıyla “hissederek” elde edilir. Çok küçük fakat kesin ve hassas elektriksel komutları kullanabilen piezoelektrik elementler oldukça hassas taramayı mümkün kılar.

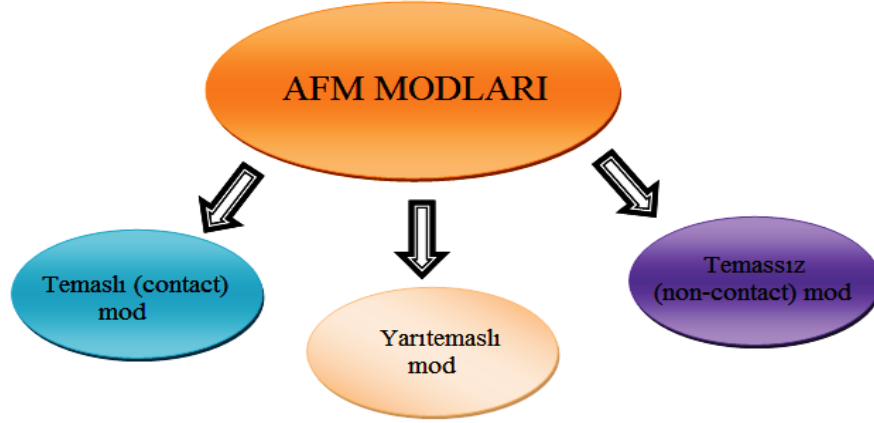
AFM cihazında temel görüntü alma mekanizması Şekil 3.16’da şematik olarak verilmektedir. Tip-Yay (cantilever) sistemi, malzeme yüzeyinde piezoelektrik malzeme sayesinde tarama yapar. Yay, nanometre boyutunda eğrilik yarıçapına sahip bir tip ile silisyum veya Silisyum nitrit’ den yapılır. Tarama esnasında tip-yüzey arasındaki atomlar arasında oluşan kuvvetler (10^{-8} - 10^{-6} N) Hooke yasasına göre yayda bir sapmaya neden olur. AFM’ de ölçülen kuvvetler duruma göre; mekanik kontak kuvvetleri, Van der Waals kuvvetleri, kapiler kuvvetler, kimyasal bağlar, elektrostatik ve manyetik kuvvetler olabilir.



Şekil 3.16. AFM cihazında görüntü alma mekanizması.

Genelde sapma miktarının ölçümü Şekil 3.16’ da görüldüğü gibi yayın yüzeyinden yansıyan lazerin bir fotodiyot ile algılanması sonucu gerçekleştirilir. Fotodiyot pozisyona duyarlıdır ve hareketi tayin edebilir. Bu hareketten faydalanılarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler, yazılım aracılığı ile derlenerek görüntü elde edilir. Ancak tip sabit bir yükseklikte tutularak yüzeyin taranması gerçekleştirilirse, yüzeye çarparak zarar görebilir. AFM mikroskoplarında ortaya çıkan bu sorunu ortadan kaldırmak için, tip ile malzeme arasında sabit bir kuvvet sağlayan bir geri-besleme (feed-back) mekanizması kullanılır. Böylece bu mekanizma sayesinde tip-malzeme mesafesi ayarlanır. Malzeme, sabit bir kuvvet sağlamak için z-yönünde hareket edebilen ve malzemeyi taramak için x- y yönünde hareket edebilen bir piezoelektrik tüp üzerine monte edilir.

AFM uygulamaya bağlı olarak temaslı (contact), temassız (non-contact) ve yarı-temaslı (semi-contact) olmak üzere birkaç farklı modda çalıştırılabilir. Her bir mod kendine has problemlerin çözümünde kullanılabilir ki bu modlar analiz edilecek malzemenin özellikleri göz önünde bulundurularak seçilir ve analizin uygun ve etkin modda yapılmasına imkan sağlar. Bu tez çalışmasında AFM ölçümleri non-kontak modda alınmıştır.



Şekil 3.17. AFM modları.

Temashlı mod: Temashlı modda, tip numune ile yumuşak bir “fiziksel kontak” yapar. Tip ile malzeme arasındaki kuvvetler yayın eğilmesine ve topografide değişikliklere sebep olur. Statik tip sapması bir geri besleme sinyali olarak kullanılır. Statik sinyalin ölçümü gürültü ve sürüklenmeden etkilenmeyeceği için, sapma sinyalini desteklemek üzere düşük sertlikte bir yay kullanılır. Bununla birlikte malzeme yüzeyinin yakınlarında çekici kuvvetler çok etkili olabilir ve tipin yüzeye batmasına sebep olabilir. Bu yüzden, temashlı mod tüm kuvvetin itici olduğu bölgede uygundur. Tip ile yüzey arasındaki kuvvetin tarama süresince sabit bir sapma sağlayarak değişmez kalması sağlanır.

Temassız mod: Temassız modda ise, yay temel rezonans frekansına yakın bir değerde titreştirilir. Titreşim genliği, faz ve rezonans frekansı, tip-malzeme etkileşim kuvvetleri nedeni ile değişir. Titreşimdeki bu değişiklikler malzemenin yüzey özellikleri hakkında bilgi verir. Malzeme yüzeyine yakın bölgede (yaklaşık 10–100 Å) titreştirme işlemi yapılır. Temassız AFM 1987’de geliştirilmiştir ve temashlı AFM ve taramalı tünel mikroskopuna göre bazı avantajları vardır. Temassız mod AFM’de çekici kuvvetlerin varlığı yumuşak malzemelerin görüntülenmesine imkan sağlar.

Yarı temashlı mod: Bu modda, tip belli bir salınım yaparak kısıtlı bir temas ile malzeme yüzeyini tarar. Bu modda, yay rezonans frekansı civarında titreştirilir ve etkileşim kuvvetlerinden dolayı bu titreşimin genliği değişir. Elektronik bir sistem ile yayın malzeme üzerindeki yüksekliği kontrol edilmeye çalışılır. Tip sadece titreşimin çok küçük bir kısmında kontak itici kuvvetlerini hissettiği için malzeme yüzeyine daha az zarar verilebilir. Bu şekilde yüzey taraması temassız değildir. Bu modda yayın basınç kuvveti

daha azdır ve çabuk hasar gören polimerler, biyoorganikler gibi malzemelerde kullanım için daha uygundur.

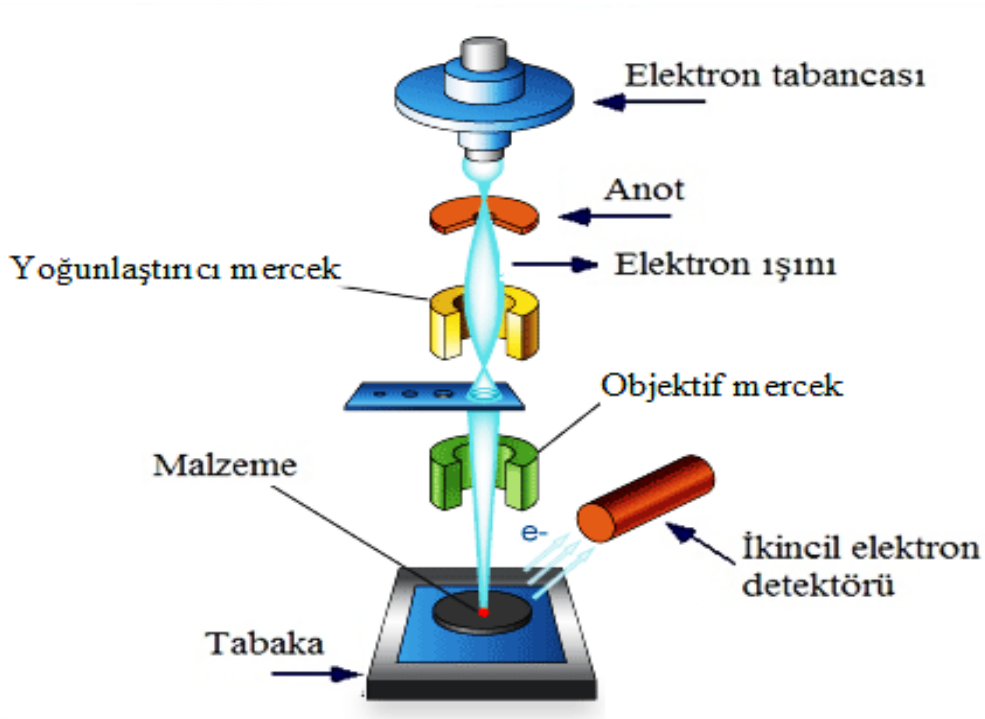
3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu

Mikro yapılı malzemeleri görüntülemek, yüzey durumlarını analiz etmek için kullanılan cihazlardan biri taramalı elektron mikroskobudur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile malzemelerin faz dağılımları, tanelerin varlığı, homojenlikleri, gözenekli yapıları ve tabana tutunmaları hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. SEM, malzemeleri görüntülemek için ışık yerine elektronları kullanan bir mikroskoptur ve yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilmesini sağlar. Bu şekilde malzemelerin birçok özelliği yüksek büyütme oranı ile analiz edilebilir. SEM’ de incelenecek malzemenin iletken olması gerekir ve malzemenin özdirenci yüksek ise malzemeler üzerine çok ince altın kaplanır. SEM’ in diğer bir önemli özelliği odak derinliğidir. 1000X büyütmede optik mikroskobun odak derinliği yalnızca 0,1 μm iken, taramalı elektron mikroskobunun odak derinliği 30 μm ’ dir. Büyütme miktarı ise 5X - 300000X arasında değişmektedir. Yüksek büyütme oranı, derinlemesine odaklama, yüksek çözünürlük, görüntü, analizi birleştirebilme özelliği ve numunenin kolay gözlemlenebilir olması SEM mikroskobunu birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında, mikro-elektronikte, biyolojide, tıp ve kriminal uygulamalarda ve sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde sıkça kullanılan bir araç yapmıştır (Goldstein, 2003).

SEM’ de görüntü, yüksek gerilim ile hızlandırılmış elektron demetinin numune üzerine odaklanarak yüzeyin taratılması sırasında, numune atomları tarafından kırınıma uğrayan elektron demetinin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Şekil 3.18’ de SEM’in şematik diyagramı verilmektedir. Genel olarak bir SEM cihazında;

- Elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası,
- Elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası,

- İnce elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler,
- Demeti numune üzerinde odaklamak için objektif mercek, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatlar
- Elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri bulunur. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır.



Şekil 3.18. Taramalı Elektron Mikroskobunun şematik diyagramı (Goldstein, 2003).

SEM mikroskobu ile aşağıda verilen bilgiler elde edilebilir:

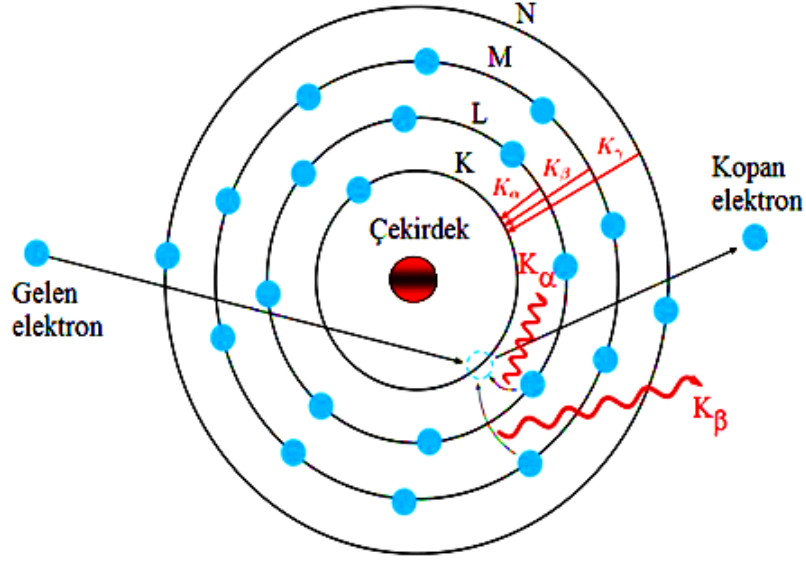
- Topografi:** Numunenin yüzey özellikleri veya nasıl görüldüğü, yapısı, bu özellikler ile malzeme özellikleri (sertlik, yansıtıcılık v.b.) arasındaki direkt bağlantılar.
- Morfoloji:** Numuneyi oluşturan parçacıkların boyutları ve şekilleri, bu yapılar ve malzeme özellikleri (dayanım, reaktivlik v.b.) arasındaki direkt bağlantılar.

- (iii) **Bileşim:** Numunenin içerdiği elementler ve bileşikler, bunların bağıl miktarları, bileşim ve malzeme özellikleri (erime noktası, reaktiflik, sertlik v.b.) arasındaki direkt bağlantılar.
- (iv) **Kristalografik Bilgi:** Numunede atomların nasıl dizildiği, bu dizilimler ve malzeme özellikleri (iletkenlik, elektriksel özellik, dayanım v.b.) arasındaki direkt bağlantılar.

SEM çeşitlerinden biri olan “alan emisyon taramalı elektron mikroskopunda” (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) alan emisyonlu bir elektron tabancasından çıkan elektronların incelenen malzeme yüzeyi üzerine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşimlerle yüzey görüntüsü oluşturulur. SEM mikroskoplarında elektron tabancasının rolü, büyük ve kararlı bir akım sağlamaktır. Emisyon kaynaklarının termo-iyonik yayınlı ve alan yayınlı olmak üzere iki tipi vardır. Yayınlı tipleri ise SEM ve FESEM elektron mikroskopları arasındaki temel farkı oluşturur. Termo-iyonik yayınlı cihazlar genellikle Tungstenden yapılan flamanı ısıtmak için elektrik akımı kullanırlar ve ısı flamanın iş fonksiyonunu yenecek kadar olduğunda, flamandan elektronlar koparılır. Ancak termo-iyonik kaynaklarda katot malzemenin buharlaşmaması ve termal sürüklenmenin olmaması gerekir. FESEM kullanılarak bu tip sorunlar ortadan kaldırılır. Alan emisyon kaynağı flamanı ısıtmaz ve soğuk katot alan emisyon tabancası vardır. Yüksek bir negatif voltaj ısıtılmamış keskin bir metal parçasına (sivri bir Tungsten tel) uygulanır ve yüksek elektrik alandan dolayı bu metal parçadan elektronlar salınır (Goldstein, 2003). FESEM’ de iki tip ikincil elektron detektörü vardır. Çok yüksek çözünürlük için Lens detektörü kullanılır (Reimer, 1997).

SEM-FESEM ile elde edilen yüzey görüntülerinde seçilen bir bölge için elemental analiz, enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS) ile yapılmaktadır. SEM-EDS sistemi ile karakteristik x-ışınları analiz edilir. Bu şekilde malzemenin yüzey görüntüsü elde edilir ve elemental bileşimi belirlenebilir. EDS cihazının çalışma prensibi şu şekildedir: Malzeme SEM’ in elektron ışını ile bombardıman edilir ve malzemedeki elementlerin iç kabuklarında bulunan elektronlar koparılır. Kopan elektronun yerinde oluşan elektron boşluğu daha dış kabuklardaki bir elektron tarafından doldurulur ve Şekil 3.19’ da gösterilen karakteristik x-ışını iki elektron arasındaki enerji farkını dengelemek için salınır. EDS, x-ışını detektörü enerjilerine göre salınan x-ışınlarının

sayısını ölçer. Böylece detekte edilen x-ışınlarının bağıl sayılarına göre bir enerji spektrumu elde edilir ve malzemede var olan elementlerin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılır. EDS mikroanaliz sistemi karakteristik x-ışınlarını toplayan, onları enerjilerine göre sınıflandıran, grafiklerini çizen ve bu enerji dağılımındaki piklerin hangi elementlere ait olduklarını belirleyen bir sistemdir (Goldstein ve Yakowitz, 1975).



Şekil 3.19. Karakteristik x-ışını oluşumu (Anderson,1966).

3.5. Elektriksel Özellikler

Fotovoltaik uygulamalarda kullanılacak olan yarıiletken filmlerin önemli bir parametresi elektriksel özellikleridir.

Saf ve mükemmel yarıiletkenlerin kristallerinin birçoğu mutlak sıfır sıcaklıkta yalıtkan olarak davranırlar. Yarıiletkenlerin karakteristik özellikleri genellikle ısı uyarımlara, safsızlıklara, örgü kusurlarına ve saçılmalara bağlı olarak değişim gösterir. Oda sıcaklığında elektriksel özdirenç yalıtkanlar için 10^{14} - 10^{22} Ωcm , iyi iletkenler için 10^{-8} - 10^{-6} Ωcm , ve yarıiletkenler için ise 10^{-3} - 10^9 Ωcm arasında değişir (Kittel, 1996; Rockett, 2008). Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için yaygın olarak iki uç, dört uç ve Van der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Malzemedan akım geçerken, belirli bir bölgesinde elektriksel potansiyel farkı ölçümleri, bu yöntemlerin temelini oluşturur. İki uç

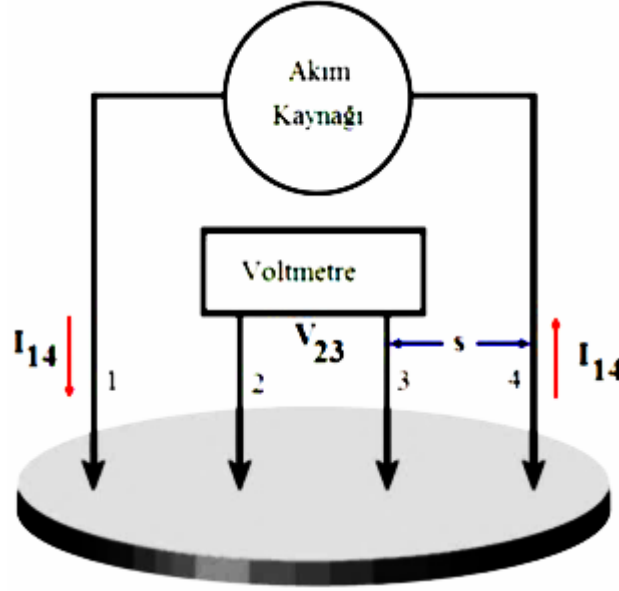
ve dört uç ölçüm yöntemleri için malzemenin geometrik bir şekli olmalıdır. Ancak Van der Pauw yönteminde kullanılan malzemelerin şekli serbest olabilir.

İki uç tekniği, genellikle yüksek özdirence sahip yarıiletkenlerin özdirençlerinin veya iletkenliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Dört uç tekniği, iki uç metoduna alternatif olarak geliştirilmiş bir tekniktir ve yarıiletkenlerin özdirenç ölçümlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Dört uç tekniğini kullanmak için, numunenin en az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutu, kontak boyutundan daha büyük olmalıdır. Dört uç kullanımı iki uç kullanımına göre büyük bir avantaja sahiptir. Dört uç tekniğinde uçlardan ikisi akım kaynağı olarak kullanılırken, diğer ikisi gerilimi ölçmek için kullanılır. Gerilimi ölçmek için kullanılan tellerden akım geçmeyeceği için, bu teller üzerinde ve bağlantı ara yüzeyleri üzerinde gerilim düşmesi olmayacaktır. Böylece, bu uçlardan elde edilecek gerilim sadece malzemedeki akım geçmesi nedeniyle oluşur. Burada dikkat edilmesi gereken nokta gerilimin ölçüldüğü uçlar arasındaki numune direncinin, gerilim değerini ölçen cihazın iç direncine göre çok küçük olması gerektiğidir. Aksi durumda ölçüm cihazından da akım geçeceği için cihaz ve numune paralel bağlı iki direnç gibi çalışacaktır. Bu durum, ölçümün hatalı olmasına yol açar ve yalıtkan olan numunelerde direnç çok büyük olduğundan daha dikkatli olunması gerekir (Yılmaz, 2005). Dört uç tekniği ilk olarak 1916 yılında Wenner tarafından, dünyanın özdirencini ölçmek amacıyla tasarlanmıştır ve Jeofizikte Wenner metodu olarak bilinir. Dört uç tekniği 1954 yılında Valdes tarafından yarıiletken silisyumun özdirenç ölçümleri için kullanılmıştır. Bu teknikte uçlar genel olarak eşit aralıklarla düzenlenmiştir fakat daha farklı dizilimler de mümkündür. Şekil 3.20’ de elektriksel özdirenç ölçümünde kullanılan dört uç tekniğinin şematik gösterimi verilmektedir. Bir akım kaynağı yardımıyla iki dış (1 ve 4) kontaktan küçük bir (μA -mA) akım (I_{14}) geçirilir ve diğer iki iç (2 ve 3) kontak arasındaki potansiyel fark (V_{23}) ölçülür. Birbirinden eşit uzaklıkta (s) oluşturulan dört uç ölçüm düzeneği kullanıldığında, malzemenin özdirenci,

$$\rho = \frac{\pi V}{\ln 2I} k d \quad (3.21)$$

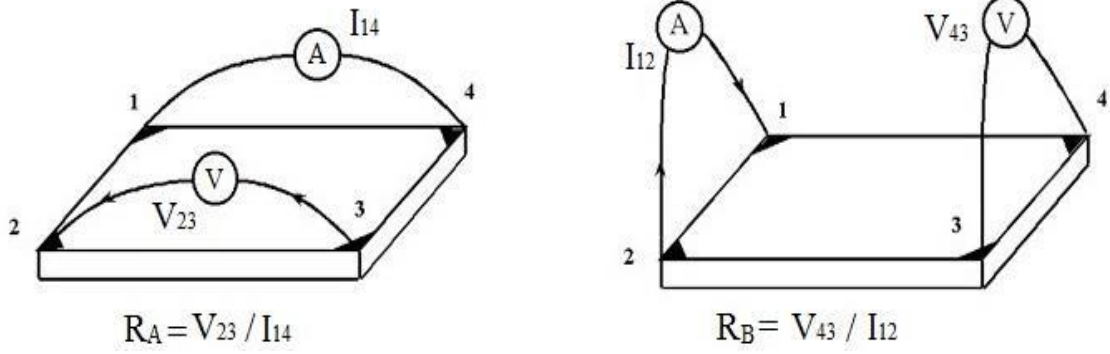
denklemlerle verilir. Burada özdirenç, V ölçülen gerilim, I uygulanan akım, d malzeme kalınlığı ve k ise malzeme geometrisine bağlı düzeltme faktörüdür. k kenar etkileri, kalınlık etkileri ve uç yerleştirme etkileri gibi düzeltmeleri yapar (Dieter, 1999).



Şekil 3.20. Dört uç tekniği ile özdirenç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi (Dieter, 1999).

Van der Pauw tekniği, yarıiletken teknolojisinde sıkça kullanılmaktadır. Dört tane çok küçük omik temas yeri çevre plakalar üzerinde tercihen köşelerde bulunmaktadır. Araştırmacıların çoğu numune geometrisine daha az bağlı olmasından dolayı özdirenç ölçümlerinde Van Der Pauw metodunu kullanmaktadırlar. Bu metot Van Der Pauw tarafından 1958 yılında yayınlanmıştır (Van der Pauw, 1958 a).

Düzenli örneklerin direncini belirlemede Van Der Pauw tekniği yarıiletken endüstrisinde oldukça yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Dikdörtgen bir Van Der Pauw konfigürasyonu Şekil 3.21’de gösterilmektedir. Şekil 3.21’de görülen I_{12} ve I_{14} tanımlanan uçlardan uygulanan akım değerlerini ve V_{23} ile V_{43} ise tanımlanan uçlardan ölçülen gerilim değerlerini göstermektedir.



Şekil 3.21. Dikdörtgen bir Van der Pauw konfigürasyonu (Bartels, 1995).

Burada düzgün numunenin köşelerine çok küçük ohmik kontaklar yapılmıştır. Direnç ölçümünün amacı tabaka direnci (R_s)'i belirlemektir. Van Der Pauw, R_A ve R_B gibi iki karakteristik direnç olduğunu açıklamıştır. Bu dirençlere karşılık gelen uçlar Şekil 3.21' de gösterilmiştir burada R_s tabaka direnci ile bağlantılı olup Van Der Pauw denklemi ile aşağıdaki gibi belirlenebilir (Van der Pauw, 1958 b, Kleiza vd., 2007).

$$e^{(-\pi R_A / R_s)} + e^{(-\pi R_B / R_s)} = 1 \quad (3.22)$$

Buradan R_s sayısal olarak elde edilebilir. Bu ifadede yer alan tabaka direnci, malzemenin kalınlığına (d) ve öz direncine (ρ), $R_s = \rho / d$ şeklinde bağlıdır. Buna göre Denklem 3.22 düzenlendiğinde öz direnç ifadesi,

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_A R_B}{2} f\left(\frac{R_A}{R_B}\right) \quad (3.23)$$

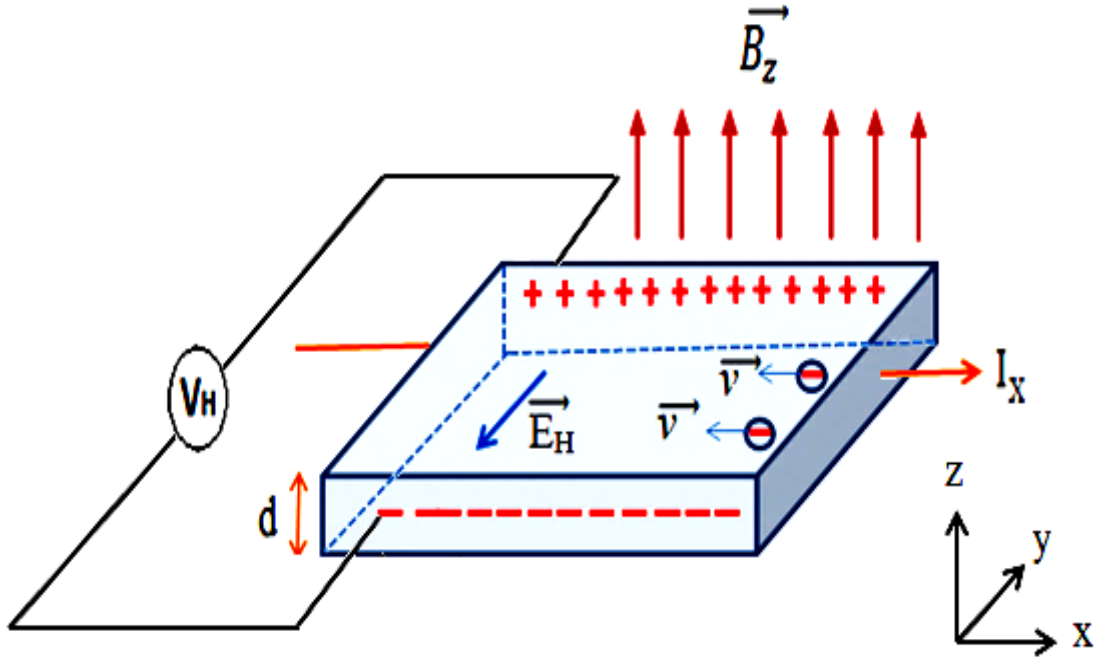
olarak bulunur.

Yarıiletken malzemelerin öz direnç ölçümleri Hall deneyi ile birleştirildiğinde, aynı malzemenin taşıyıcı mobilitesi, taşıyıcı yoğunluğu ve elektriksel iletim tipi belirlenebilir. Şekil 3.22'de görüldüğü gibi, içinden akım geçen d kalınlıklı n-tipi bir yarıiletken malzemeye akım yönüne dik doğrultuda z-yönünde bir \vec{B}_z manyetik alanın uygulandığını düşünelim. Manyetik alan akıma ters yönde ilerleyen çoğunluk taşıyıcı elektronları manyetik kuvvet yönünde saptırarak elektronların malzemenin $-y$ yönündeki yüzeye

toplanmasına neden olur. Bunun sonucunda +y yönündeki yüzey daha az elektrona sahip olduğu için daha pozitif olarak görülecektir. Bu yüzeyler arasında bir \vec{E}_H elektrik alanı kurulur ve bu durumda oluşan elektrik alanına Hall elektrik alanı (\vec{E}_H) adı verilir. Oluşan bu elektrik alanının görevi manyetik alandan kaynaklanan yük sapmalarına engel olmaktır. \vec{E}_H ve \vec{B}_z alanlarından kaynaklanan elektrik ve manyetik kuvvetler birbirini dengelediğinde yük sapmaları sona erer. Hall elektrik alanının oluşması ise yük birikiminin sağlandığı iki yüzey arasında Hall potansiyel farkı (V_H) oluşturur (Krupka, J., 2013). Hall potansiyel farkı;

$$V_H = \frac{I_x B_z}{q n_s} \quad (3.24)$$

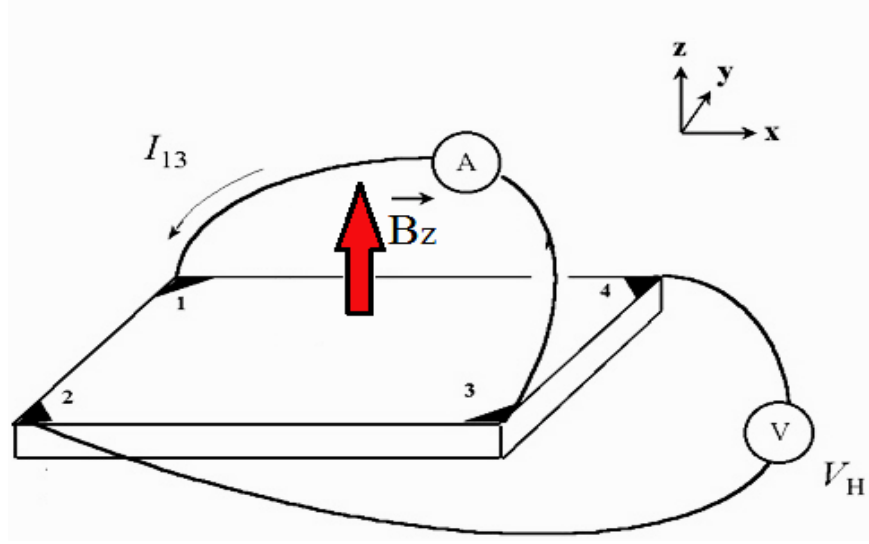
ile verilir. Burada q elektronun yükünü ve n_s ise tabaka taşıyıcı yoğunluğunu göstermektedir.



Şekil 3.22. n-tipi yarıiletken için Hall deneyi.

Van der Pauw tekniğine dayalı Hall deneyi Şekil 3.23'te verilmektedir. Hall deney düzeneği kullanılarak V_H Hall potansiyel farkı ölçülerek yarıiletken malzemenin tabaka taşıyıcı yoğunluğu (n_s) belirlenebilir. Hall potansiyel farkı ölçümü için sabit bir manyetik

alan içine yerleştirilen yarıiletken malzemeye sabit bir akım uygulanır ve potansiyel fark ölçümü yapılır. Şekilde I_{13} akımı 1 ve 3 numaralı çapraz kontak çiftine uygulanır ve diğer çapraz kontak çiftinden ise Hall potansiyel farkı ölçülür. Hall potansiyel farkının işareti yarıiletken malzemenin elektriksel iletim tipini belirler.



Şekil 3.23. Van der Pauw tekniğine dayalı Hall deneyi.

Hall deneyi yapılarak yarıiletken malzemenin n taşıyıcı yoğunluğu, tabaka taşıyıcı yoğunluğunu veren $n_s = nd$ ifadesinin Denklem 3.24' de yerine konulmasıyla

$$n = \frac{I_x B_z}{V_H q d} \quad (3.25)$$

şeklinde elde edilir. Böylece Hall potansiyel farkı ölçülerek ve I_x , B_z ile q 'nun bilinen değerleri kullanılarak taşıyıcı yoğunluğu hesaplanabilir.

Yarıiletken malzemelerin Hall deneyi ile belirlenebilen diğer bir önemli elektriksel özelliği taşıyıcı mobilitesidir ve deneysel olarak belirlenen bu mobilite aynı zamanda Hall mobilitesi olarak da bilinir. Hall mobilitesi R_s tabaka direncine bağlı olarak;

$$\mu = \frac{V_H}{R_s I_x B_z} = \frac{1}{q n_s R_s} \quad (3.26)$$

ifadesi ile verilir. Böylece Hall potansiyel farkı ölçülerek ve I_x , B_z ile R_s 'in bilinen değerleri kullanılarak ya da belirlenen n_s ve R_s değerleri kullanılarak Hall mobilitesi hesaplanabilir (Hall, 1879).

3.6. Lüminesans Özellikler

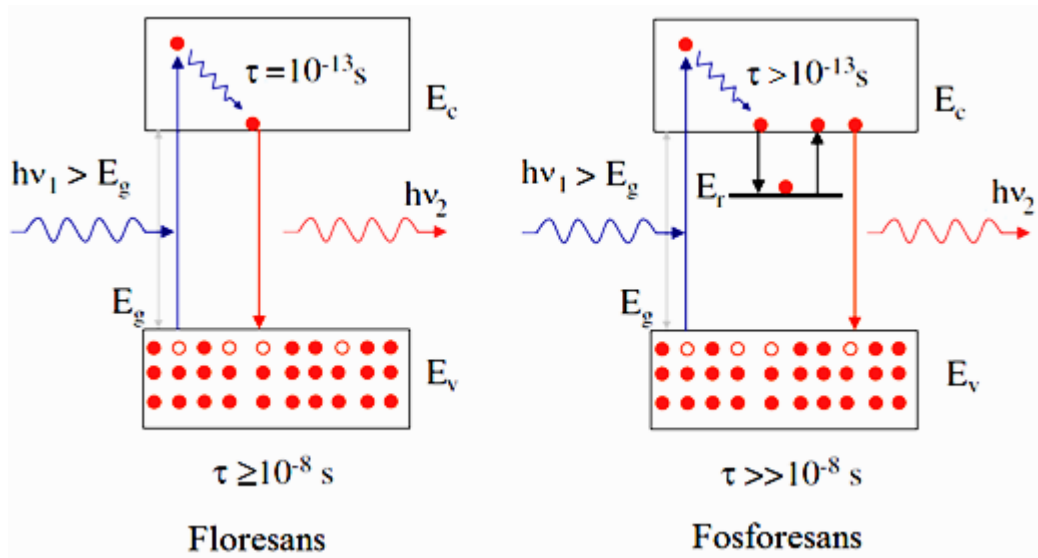
Evrendeki tüm sistemler daima kararlı durumda bulunmak isterler. Sistemlerin bu kararlı yapısı herhangi bir etki ile uyarıldığında, sistemler taban durumuna dönmek isterler ve bunun sonucunda elektromanyetik salınım yaparlar. Bazı maddeler ışığa etkisiyle, soğurdukları enerjiden daha büyük dalgaboylu ve görünür bölgeye düşen foton yayınlarlar.

Yarıiletken bir malzemeye dışarıdan bir enerji verildiğinde malzeme tarafından salınan elektromanyetik ışığa "lüminesans" adı verilir. Malzemeyi uyarma çeşitlerine göre lüminesans olayı; fotolüminesans, katodolüminesans ve elektrolüminesans olmak üzere üçe ayrılır. Fotolüminesans olayında malzemenin uyarılması malzeme üzerine gönderilen fotonun soğrulması ile katodolüminesansta malzemenin elektron demeti kullanılarak bombardıman edilmesi ile ve elektrolüminesansta malzemeye bir elektrik alanın uygulanması ile gerçekleşir. Bir malzemenin lüminesans olayını gerçekleştirebilmesi kristal yapısına bağlıdır (Yıldız vd., 1993).

Yarıiletken bir malzemede lüminesans olayı uyarma ve yeniden birleşme aşamalarından oluşur. Yarıiletken malzemelerin kullanıldığı optoelektronik aygıtların çalışması da, elektron-hol çiftinin oluşumuna veya yok olmasına dayanır.

Fotolüminesans olayı malzemelerin optik özelliklerinin anlaşılmasını sağlayan diğer bir fiziksel olaydır. Yarıiletken bir malzeme optik bant aralığından daha büyük enerjili bir fotonla uyarıldığında, valans bandındaki bir elektron bu fotonu soğurarak iletim bandına geçer ve böylece elektron hol çifti oluşur. İletim bandındaki elektron, fazlalık enerjisini 10^{-13} s kadar çok kısa bir zaman diliminde fononlara aktararak iletim bandının tabanına gelir. Bu olaya "gevşeme olayı" denir. Daha sonra bu elektron iletim bandından valans bandına geri döner (yeniden birleşim olayı) ve bu geçiş sırasında bir foton salınımı sonucu ışımali geçiş yapar. Bu ışımali geçiş "fotolüminesans" olarak adlandırılır. Fotolüminesans iletim bandındaki elektronun, valans bandına geri dönüş süresine (τ) bağlı

olarak “floresans” ve “fosforesans” olmak üzere ikiye ayrılır. Şekil 3.24’te görüldüğü gibi, bu iki fotolüminesans olayında yeniden birleşim olayının gerçekleşmesi için geçen sürenin farklı olması, elektronun iletim bandından valans bandına geçerken izlediği yolların farklı olmasından kaynaklanır. Floresans olayında, elektron ve hol direkt olarak birleşirken, fosforesans olayında malzemede bulunan tuzaklar elektronların valans bandına geçme süresini uzatır (Lakowicz, 2006). Bu olaylarda uyarıcı etki ortadan kaldırılsa, malzemenin ışınması devam etmez. Işıma süresi karakteristik bir özellik olup, malzemenin malzemeye değişiklik gösterir.



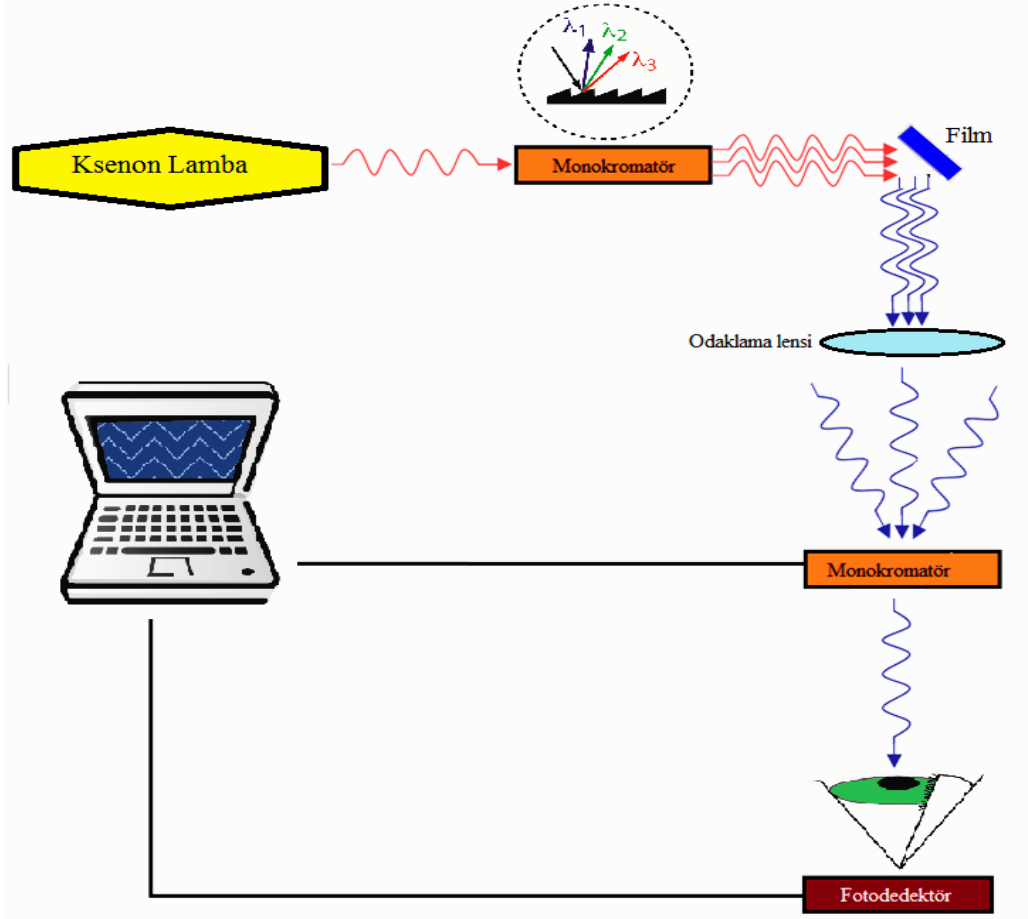
Şekil 3.24. Floresans ve fosforesans olayları (Lakowicz, 2006).

Fotolüminesans spektroskopisi tekniği malzemelerin optik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir tekniktir. Hızlı ve kullanışlı olan bu teknik; malzemeye zarar vermemesi, malzeme boyutu ve kalınlığı hakkında sınırlama getirmemesi gibi avantajları ile ön plana çıkmaktadır.

3.6.1. Floresans spektroskopisi

Floresans spektrometre (FL) cihazının şematik diyagramı Şekil 3.25’te verilmektedir. Tipik bir Floresans spektrometre cihazı malzemeyi uyarma kaynağı (χ_e lamba veya lazer), monokromatör, ayna, malzeme tutucu ve dedektör sistemlerini içerir. Bu teknik, temel olarak malzemenin bir ışık kaynağı ile uyarılması sonucu bozulan denge durumuna geri dönerken saldırdığı elektromanyetik ışınımı ölçmeye dayanır. Malzemenin

yayınlanan bu fotonların şiddeti, enerji veya dalgaboyuna bağlı olarak dedektör tarafından toplanır ve bilgisayardan spektrum olarak elde edilir. Floresans spektrumları kullanılarak malzemenin bant aralığı belirlenebilir ve malzeme içerisindeki görünür derin kusurların oluşturduğu tuzaklar incelenebilir.



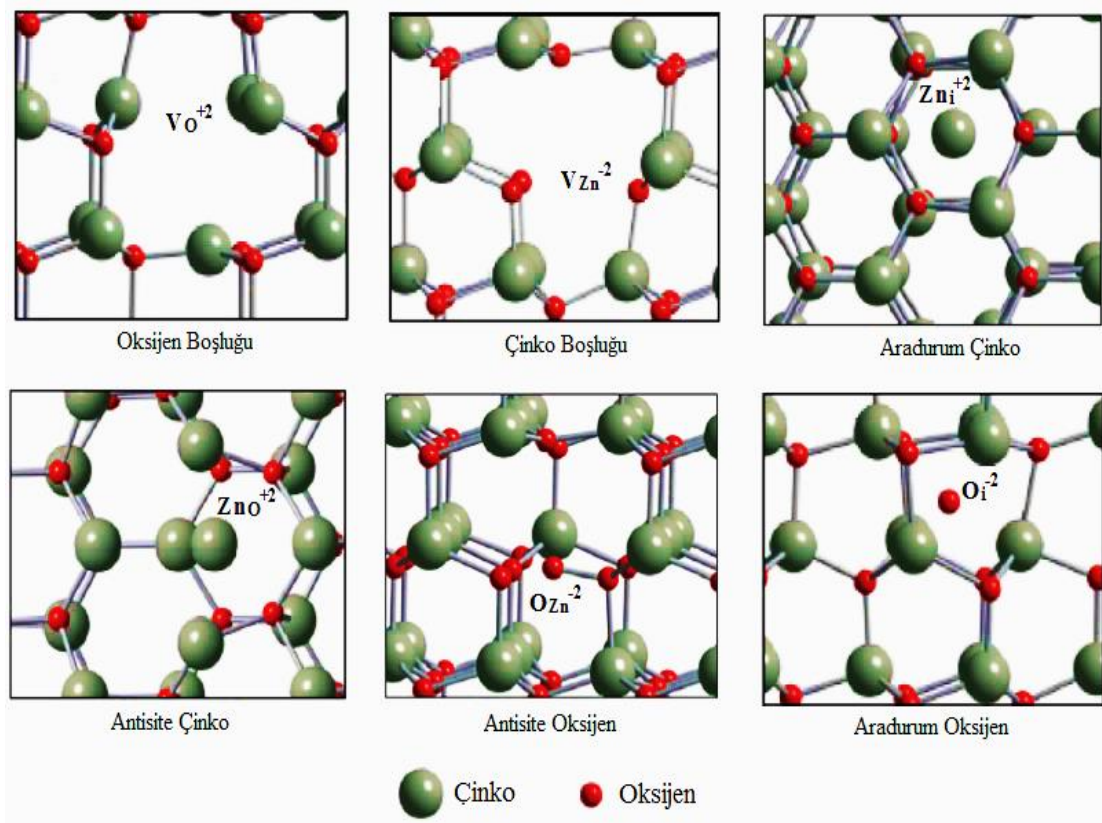
Şekil 3.25. Floresans spektrometre cihazının şematik diyagramı.

Son yıllarda farklı üretim teknikleri ile elde edilen ZnO filmlerinin fotolüminesans özellikleri yaygın olarak çalışılmaktadır. ZnO, vakumlu floresan gösterge ve alan emisyonlu göstergeler için yeşil bölgedeki uygulanabilirliği ve fosfor uygulamalardaki daha yüksek verimliliği sebebiyle etkin bir lüminesans malzeme olarak oldukça dikkat çekmektedir (Chun vd., 2007; Vanheusden vd., 1996; Mo vd., 1998; Kohan vd., 2000). Fotolüminesans çalışmaları, malzemedeki kusurlar hakkında oldukça önemli bilgiler edinilmesine olanak sağladığı için oldukça etkili bir yöntemdir. ZnO filmlerinin FL spektrumu, genel olarak iki çeşit emisyonundan oluşmaktadır. Birincisi 380-420 nm dalgaboyu aralığında kristal kalitesine bağlı olarak gözlenen “bant kenarı emisyonu” olarak

da bilinen UV emisyonudur. Diğeri ise 450-730 nm dalgaboyu aralığında kusurlara ve özellikle üretim koşullarına bağlı olarak gözlenen “görünür derin seviye emisyonudur”. Bu yüzden, numune hazırlama şartları ile FL spektrumu arasındaki ilişkiyi netleştirmek için çalışmalara gerek duyulmuştur.

Çeşitli üretim teknikleri ile elde edilen ZnO filmlerinde genel olarak 6 yapısal kusur olduğu bilinmektedir: oksijen boşluğu (V_O), ara durum çinko (Zn_i), çinko boşluğu (V_{Zn}), ara durum oksijen (O_i), çinkonun yerine geçen (antisite) oksijen (O_{Zn}) ve oksijenin yerine geçen (antisite) çinko (Zn_O) olmak üzere üretim esnasında oluşan farklı doğal kusurlarla çöktürülebileceği bilinmektedir (Janotti ve Van de Walle, 2006; Fazio vd., 2013, Elilarassi ve Chandrasekaran, 2011; Fan vd., 2013). Kusurlar donör ve akseptör kusurlar şeklinde de ayrılır. Zn_i ve V_O donör ve V_{Zn} , O_i , O_{Zn} akseptör olarak davranır (Janotti ve Van de Walle, 2006).

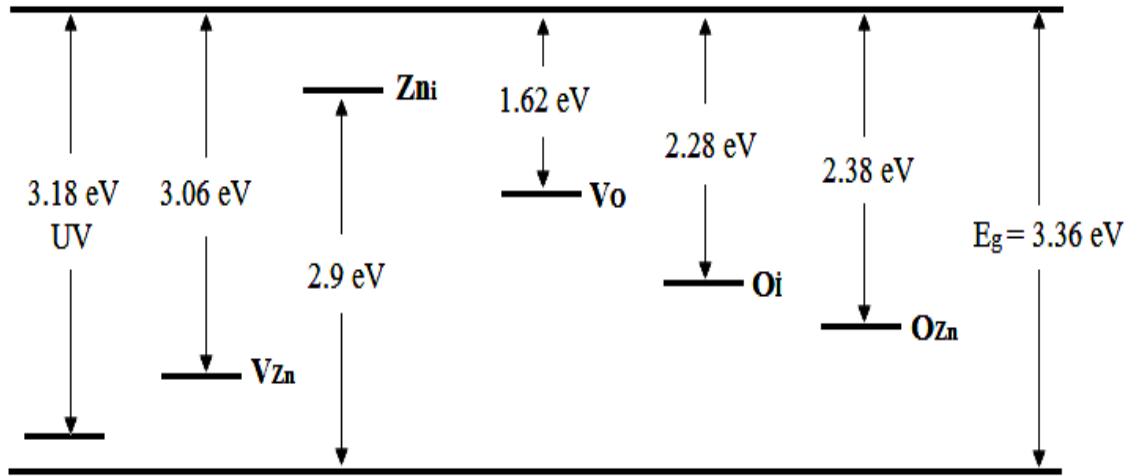
ZnO filmlerinde oluşan bazı doğal kusurların yerel atomik geometrileri Şekil 3.26’da verilmektedir. Şekilde görülen çinko boşlukları akseptör etkisi oluşturan noktasal kusurlardır. Diğer bir noktasal kusur olan oksijen boşlukları, hem n-tipi hem de p-tipi ZnO filmlerinde karşımıza çıkabilecek derin donör tuzak seviyelerini oluştururlar. n-tipi ZnO filmlerinde bu tuzakların oluşum enerjileri yüksek iken, p-tipi ZnO filmlerinde daha düşük enerjilerde oluştukları bilinmektedir. Şekil 3.26’da görülen çinko ara durumları ise n-tipi filmlerde yüksek oluşum enerjisine ve p-tipi filmlerde küçük oluşum enerjisine sahip olan donör gibi davranan doğal kusurlardır. Oksijen ara durumları ise oksijen fazlalığından kaynaklanan ve akseptör etkisi oluşturan tuzaklardır. ZnO filmlerinin doğal kusurlarından bir diğeri de akseptör etkisi oluşturan çinkonun yerine geçen oksijendir. Bu kusurlar yapıda oksijenin fazla olması durumunda gözlenen, diğer kusurlar arasında en yüksek oluşum enerjisine sahip ve genelde yapıda yığılma şeklinde bulunan kusurlardır. Son olarak oksijenin yerine geçen çinko kusuru ise yapıda çinkonun zengin olduğu durumlarda oluşan ve donör etkisi oluşturan kusurlardır (Janotti ve Van de Walle, 2006; Fazio vd., 2013, Elilarassi ve Chandrasekaran, 2011; Fan vd., 2013). ZnO filmlerinde bahsedilen bu doğal kusurlar yasak bölgede derin görünür tuzak seviyeleri oluştururlar.



Şekil 3.26. ZnO filmlerinde oluşan bazı doğal kusurların yerel atomik geometrileri (Fan, vd., 2013; Janotti ve Van de Walle, 2009).

ZnO filmlerinde doğal noktasal kusurların emisyonlarının deneysel incelemelerine ek olarak, farklı kusur durumlarına karşılık gelen enerji seviyeleri ve oluşum enerjileri teorik olarak hesaplanmıştır. Ancak bu tuzakların kaynağı tam olarak kabul edilmiş bir model olmadığı için kesin olarak bilinmemektedir ve hala bu emisyonlar için tartışmalı açıklamalar yapılmaktadır (Mo vd., 1998; Elilarassi ve Chandrasekaran, 2011; Yao vd., 2000; Wu vd., 2001). ZnO filmlerindeki çeşitli yapısal kusurların enerji seviyeleri Sun tarafından hesaplanmıştır ve belirlenen kusur seviyeleri Çizelge 3.1’ de verilmektedir (Sun, 2000).

Çizelge 3.1. ZnO filmlerindeki doğal kusurların hesaplanan enerji seviyeleri ve belirlenen kusur seviyeleri (Sun, 2000).



4. ZnO:B FİLMLERİNİN ÜRETİLMESİ

4.1. Giriş

Günümüzde teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici özelliklerinden birini oluşturan ince film teknolojisi, insanlığın kullandığı kişisel bilgisayar ve donanımlardan, haberleşme sistemlerine kadar çoğu elektronik aygıtlar içinde bulunmaktadır. Farklı amaçlara hizmet eden ince filmlerin çeşitli özellikleri dikkate alınarak farklı teknolojik uygulamalarda kullanılırlar. Günlük yaşantımızda hemen her alanda kullandığımız aygıtlar içerisinde ince filmler çok önemli bir yere sahiptir. Elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken ve süperiletken cihazlarda, devre elemanı yapımında, optik özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, optiksel disklerde kullanılmaktadır. Aynı zamanda, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karşı korumada, sensörlerde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince filmler kullanılmaktadır (Eckertova, 1986; Sönmezoğlu vd., 2012)

Taban olarak kullanılan bir malzeme üzerine kaplanacak malzemenin ince bir tabaka halinde çöktürülmesi ile yarıiletken filmler üretilmektedir. Mikroelektronik ve optoelektronik endüstrilerinin temelini oluşturan ince filmler son zamanlarda yoğun çalışılan konulardan biri olarak teknolojiye önemli bir yer tutmaktadır. Genelde bir taban üzerine kaplanan ince filmler, optik ve elektronik alanda ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca çok katmanlı üretildiklerinde bulk özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde yapılar olarak davrandıkları için elektronik devre elemanları olarak kullanılırlar. Bu alanda yapılan çalışmalar güneş pilleri üretiminde kullanılabilecek birçok yarıiletken ince film malzemenin düşük maliyetlerde cam, metal, plastik ya da seramik gibi tabanlar üzerinde geniş yüzeylere kaplanabileceğini göstermiştir (Hass ve Thun, 1969).

İnce filmlerin oluşması için kullanılan teknikler oluşum işleminin doğasına bağlı olarak iki guruba ayrılabilir, bunlar fiziksel ve kimyasal tekniklerdir. Fiziksel teknikler; fiziksel buhar oluşumu, lazerle aşındırma, moleküler ışın epitaksisi, elektron ışın epitaksisi gibi tekniklerdir. Kimyasal teknikler ise gaz fazı oluşum teknikleri ile çözelti tekniklerini

içerir. Gaz fazı teknikleri, kimyasal buhar çöktürme (CVD) ve atomik tabaka epitaksisi (ALE) iken, çözelti teknikleri ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği, sol-gel (döndürmeli ve daldırmalı kaplama) ve sıralı iyonik tabaka adsorbsiyon ve reaksiyonu (SILAR) tekniklerini içerir. Şekil 4.1.'de kimyasal ince film hazırlama teknikleriyle ilgili bir şema gösterilmiştir (Balkenende vd., 1996).



Şekil 4.1. Kimyasal film üretim tekniklerinin sınıflandırılması.

4.2. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği

Kimyasal püskürtme tekniği “spray pyrolysis, çözelti püskürtme ya da sıcak püskürtme yöntemi” olarak da adlandırılmaktadır. Kimyasal püskürtme tekniği, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine taşıyıcı gaz yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir. Bu teknikle elde edilen filmler polikristal yapıda oluşmaktadır (Perednis ve Gauckler, 2005).

Yarıiletken filmler farklı tekniklerle elde edilmektedir. Ekonomik ve kolay bir yöntem olan kimyasal püskürtme tekniği ile ilk filmi elde etme çalışmaları 1940’lı yıllara dayanmaktadır. Mochel 1951 yılında hava yardımıyla SnCl_2 çözeltisini püskürterek SnO_2 filmlerini elde etmiştir. 1960’lı yıllarda Chamberlin ve Skarman spray pyrolysis yöntemiyle CdS filmini elde etmiştir (Chamberlin ve Skarman, 1966). Bazı yarıiletken filmlerin ışığa duyarlı olması, bunların güneş pili olarak üretilmesini gündeme getirmiş ve de Fahrenburch ve Bube tarafından spray pyrolysis yöntemi ile ilk güneş pilleri CdS/CdTe yapılmıştır. 1970 yılından itibaren ise bu yöntemle üçlü, dörtlü ve beşli yarıiletken filmler

elde edilmeye başlanmıştır (Rao, 1992). Aynı zamanda son yıllarda süperiletken ince film yapımında bu teknik başarıyla uygulanmaktadır (Arya ve Hintermann, 1990). Püskürtme metodu uzunca bir süre de cam endüstrisinde ve güneş pili yapımında kullanılmıştır (Patil, 1999).

Kimyasal püskürtme tekniğinin tercih edilme nedenlerinden bazıları şunlardır; (Özbaş, 1993; Köse, 1993; Godbole, vd., 2009; Ilıcan vd., 2005; Perednis, 2005):

- ✓ Oldukça pratik ve basit bir teknik olması
- ✓ Gerekli donanım yönünden ekonomik olması
- ✓ Üretim işleminde müdahale için elverişli yapıda olması
- ✓ İnce film üretimi için vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması
- ✓ Üretim işleminin adım adım takip edilebilmesi
- ✓ Geniş yüzeylere film kaplanabilir olması
- ✓ Üretimin tekrarlanabilir olması
- ✓ n-tipi ve p-tipi katkılama işlemi yapılabilmesi
- ✓ Püskürtme parametreleri değiştirilerek film kalitesi iyileştirilebilmesi
- ✓ Tabakalı filmler üretilebilmesi
- ✓ Filmlerin farklı tabanlar üzerine çöktürülebilmesi.

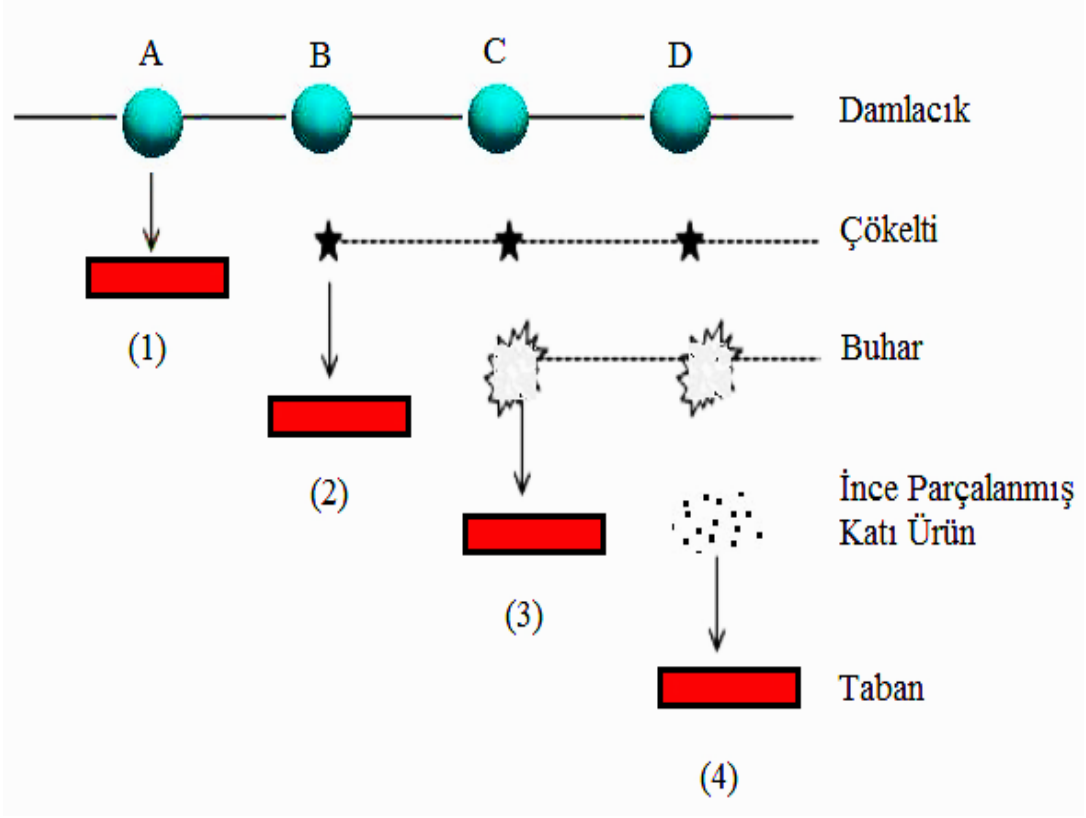
Kimyasal püskürtme tekniği ile elde edilen yarıiletken filmlerin fiziksel özelliklerini etkileyen parametreler şunlardır:

- Çözelti hazırlanırken kullanılan çözücüler,
- Püskürtülen çözelti damlacıkların aerodinamiği,
- Püskürtme hızı ve zamanı,
- Taban sıcaklığı,
- Taban ile püskürtme başlığı (atomizer) arasındaki uzaklık,
- Taşıyıcı gazın cinsi,
- Soğutma hızı ve başlangıç çözeltisinin anyon-katyon oranlarıdır.

Başlangıç püskürtme çözeltisi, kimyasal püskürtme tekniği için önemli bir üretim parametresidir. Çözücü, tuzun tipi, çözelti konsantrasyonu, pH değeri ve diğer ek kimyasallar başlangıç püskürtme çözeltisinin özelliklerini etkiler. Çözücü olarak genellikle

deiyonize su kullanılmasına rağmen, deiyonize suyla beraber ya da tek başına etanol, metanol, propanol veya butil asetat gibi çözücüler de kullanılmaktadır. Bu çözücülerin uçuculuğu fazladır ve düşük yüzey gerilimine sahiptirler. Çözeltiye az miktar hidroklorik asit, asetik asit veya aseton eklenmesi çözeltinin berrak hale gelmesini sağlayarak film kalitesini artırır. Böylece üretilen filmlerin oluşumunu ve fiziksel özelliklerini kontrol etmek veya değiştirmek için çözelti parametreleriyle ayar yapılabilir.

Bu teknikte üretilen filmlerin oluşumunu etkileyen en önemli parametrelerden biri püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiğidir. Çözelti damlacıklarının ideal bir taşınma yapabilmesi için tabana ulaştıklarında tamamen buharlaşmış olması beklenir. Şekil 4.2'de damlacıkların aerodinamiği gösterilmektedir. Buna göre, püskürtme başlığından akmaya başlayan çözelti damlacıkları, 1. durumda oldukça büyük boyutlara sahiptir ve damlacığın çevreden aldığı ısı tabana ulaşmaya kadar buharlaşması için yeterli değildir. Böylece damlacık tabana çarptığında kuru bir çökelti bırakarak buharlaşır, tabanın sıcaklığı düşer ve kötü bir film oluşur. 2. durumda ise damlacıklar boyut olarak 1. durumdakinden daha küçüktür ve damlacıkların bir kısmı buharlaşır bir kısmı da yoğunlaşır. Damlacıklar tabana ulaşmadan kurur ve yüzeye çarpar. Bu durumda yüzeyde çatlaklar veya delikler görülebilir. 3. durum, çözelti damlacıklarının tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaşmış olduğunu gösteren ideal taşınma durumudur. Bu durumda damlacıklar, 1. ve 2. durumdaki damlacıklara göre daha da küçüktür ve yüzeye ulaştıkları an buharlaşırlar. Böylece heterojen bir reaksiyon oluştururlar ve yüzeye yapışırlar. Bu heterojen reaksiyon örgü içerisindeki yerleşim ve difüzyon gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir. 4. durumda ise damlacıklar en küçük boyutlarındadır. Bu durumda damlacıklar tabana ulaşmadan önce buharlaşırlar ve buhar fazında homojen bir reaksiyon meydana getirirler. Tabana tutunan moleküller toz halinde olur ve iyi bir film oluşumu gerçekleşmez (Vigue ve Spitz, 1975; Siefert, 1984).



Şekil 4.2. Kimyasal püskürtme tekniğinde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği (Vigue ve Spitz, 1975; Siefert, 1984).

Kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen filmlerin fiziksel özellikleri taşıyıcı gazın cinsine ve basıncına da önemli derecede bağlıdır. Taşıyıcı gazın cinsi ve basıncı, istenilen reaksiyon hızına ve taban sıcaklığına göre seçilmelidir. Taşıyıcı gazın basıncı tamamen bir optimizasyon parametresidir ve kullanılan geometriye bağlı olarak film homojenliğini değiştirir. Kimyasal püskürtme tekniğinde taşıyıcı gaz olarak genellikle azot gazı veya sıkıştırılmış hava kullanılır.

Bu yöntemle üretilen filmlerin fiziksel özellikleri taban sıcaklığına önemli ölçüde bağlıdır. Taban sıcaklığının düşük ya da yüksek olması, filmlerin tabana tutunmasını, kalınlıklarını ve dolayısıyla fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Düşük taban sıcaklığı filmlerin kalın olmasına ve yüksek taban sıcaklığı ise filmlerin daha ince olmasına sebep olmaktadır. Kimyasal püskürtme sisteminde taban sıcaklığı elektrik ısıtıcısıyla sağlanır ve termoçiftler kullanılarak kontrol edilebilir.

Püskürtülecek çözeltiyi atomize etmek için kullanılan püskürtme başlığı, kimyasal püskürtme tekniğinin en önemli parçalarından biridir. Püskürtme başlıkları genellikle payreks camdan veya paslanmaz çelikten yapılmaktadır. Bir osilatör yardımı ile damlacıkların daha iyi atomize olmasını sağlayan metal ultrasonik püskürtme başlığının ağız kısmının geometrisi cam püskürtme başlığına göre çok daha düzgündür. Böylece ultrasonik püskürtme başlığı kullanılarak elde edilen filmlerin kalitesi artabilmektedir. Belirtilen püskürtme başlığı kullanıldığında teknik, ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği olarak adlandırılmaktadır.

Kimyasal püskürtme tekniğinde üretilen filmlerin fiziksel özellikleri püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklığa da bağlıdır. Literatürde kullanılan bu uzaklık genellikle 30-40 cm arasındadır. Bu mesafe daha küçük olduğunda kalın filmler oluşabilir veya bir takım tortular taban üzerinde birikebilir. Yüksek taban sıcaklıklarında erken buharlaşmadan dolayı tabana ulaşan atomize edilmiş damlacıkların sayısı azalacağı için, püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklığın daha kısa tutulması gerekir.

Bu teknikte çözelti akış hızını istenilen değerde tutmak için genellikle bir akış hızı ölçer (flowmeter) kullanılmaktadır. Çözelti akış hızı, elde edilecek filmlerin kalitesi açısından oldukça önemlidir. Çözelti akış hızının artırılması gözenekli filmlerin oluşmasına, azaltılması ise enerji ve zaman kaybına neden olmaktadır.

4.3. ZnO:B Filmlerinin UKP Tekniği İle Üretilmesi

Bu çalışmada katkısız ve B katkılı (% 0, 0.5, 1, 1.5 ve 2) ZnO filmleri 350 ± 5 °C taban sıcaklığında payreks cam tabanlar üzerine UKP tekniği kullanılarak elde edilmiştir.

ZnO:B filmlerinin üretilmesinde kullanılan püskürtme çözeltisi hazırlanırken Zn kaynağı olarak çinko asetat [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] (Merck, ~ % 99,5; 0,2M) ve bor kaynağı olarak borik asit [H_3BO_3] (Sigma Aldrich, \geq % 99,5; 0,1M) tercih edilmiştir. Çözücü olarak, 3:1 oranında sırasıyla, metanol ve deiyonize su kullanılmıştır. Başlangıç püskürtme çözeltisi, hazırlanan bu çözeltilerin üretilen filmin katkı oranına bağlı olarak toplam 100 ml olacak şekilde, karıştırılarak hazırlanmıştır. Çözeltiyi berrak hale getirmek için hazırlanan çözelti içerisine birkaç damla asetik asit damlatılmıştır. Üretilen tüm filmler

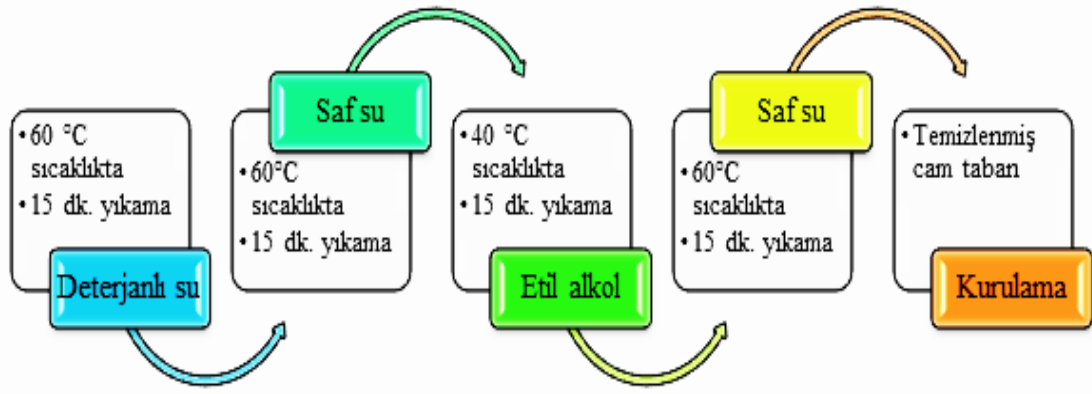
için püskürtme çözelti miktarı sabit tutulmuştur. Üretime geçmeden önce tortu oluşumunu önlemek ve homojen karışım sağlamak için hazırlanan püskürtme çözeltileri erlen içerisinde 40 dk. manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve ardından püskürtme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen her bir seri film için üretim parametreleri aynı tutulmuştur. Katkısız ve B katkılı ZnO filmlerini üretmek için hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltisi içindeki kaynak çözeltilerin hacimleri Çizelge 4.1’ de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Başlangıç püskürtme çözeltisi içindeki kaynak çözeltilerin hacimleri.

Film	[Zn (CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O]	[H ₃ .B ₀ ₃]	Toplam Çözelti (ml)
ZnO	100	-	100
ZnO:B (% 0.5)	99,5	0,5	
ZnO:B (% 1)	99	1	
ZnO:B (% 1.5)	98,5	1,5	
ZnO:B (% 2)	98	2	

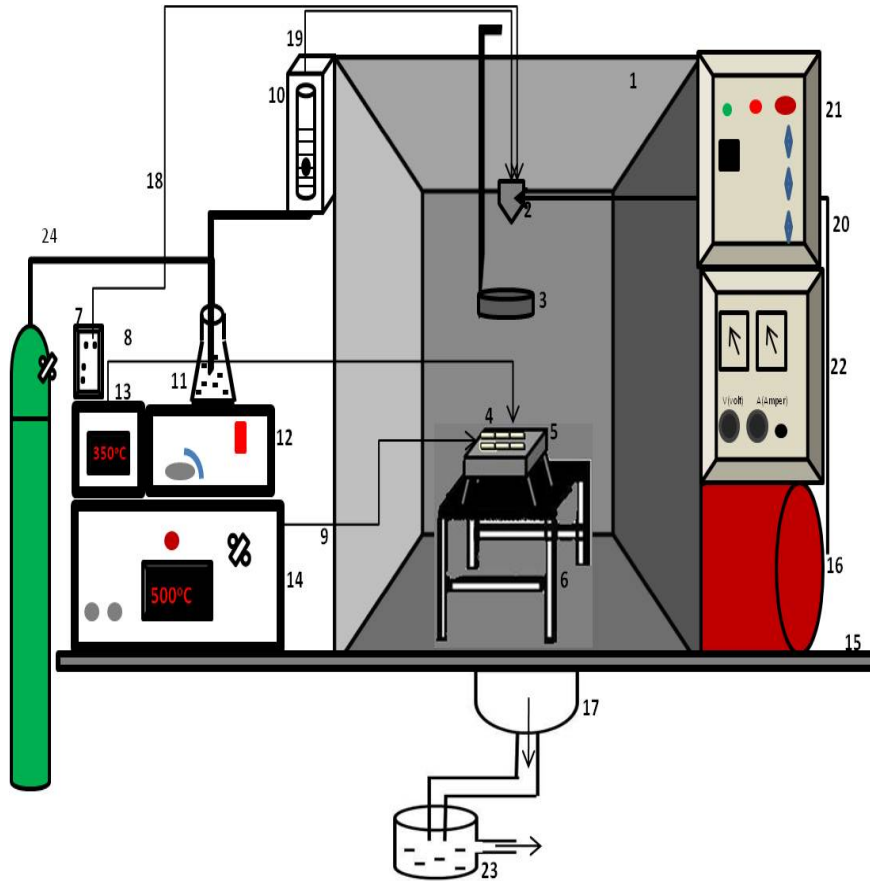
Objekttrager marka 76×26 mm/ 3×1 inch ebatlarındaki payreks camlar ebatları 1×1 cm² ve 2×1 cm² olacak şekilde kesilerek taban olarak kullanılmıştır ve cam tabanların temizliği Şekil 4.3’te gösterildiği gibi dört aşamada gerçekleştirilmiştir.

- (1) Cam tabanlar, üzerindeki kir ve lekelerin tamamen temizlenmesi için ultrasonik banyoda 60 °C sıcaklıktaki deterjanlı suda 15 dk. yıkanarak temizlenmiş ve daha sonra kurutulmuştur.
- (2) Cam tabanlar 60 °C sıcaklıktaki ultrasonik banyoda 15 dk. saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.
- (3) Cam tabanlar 40 °C sıcaklıktaki ultrasonik banyoda 15 dk. etil alkol ile yıkanmış ve kurutulmuştur.
- (4) Son olarak cam tabanlar tekrar saf suda yıkanarak tek tek temizlenip, kurutulmuştur.



Şekil 4.3. Cam tabanların temizlenme işlemi.

Bu çalışmada katkısız ve bor katkılı ZnO filmlerini üretmek için kullanılan UKP sisteminin fotoğrafı Şekil 4.4'te verilmektedir.



Şekil 4.4 Ultrasonik kimyasal püskürtme sisteminin şematik gösterimi.

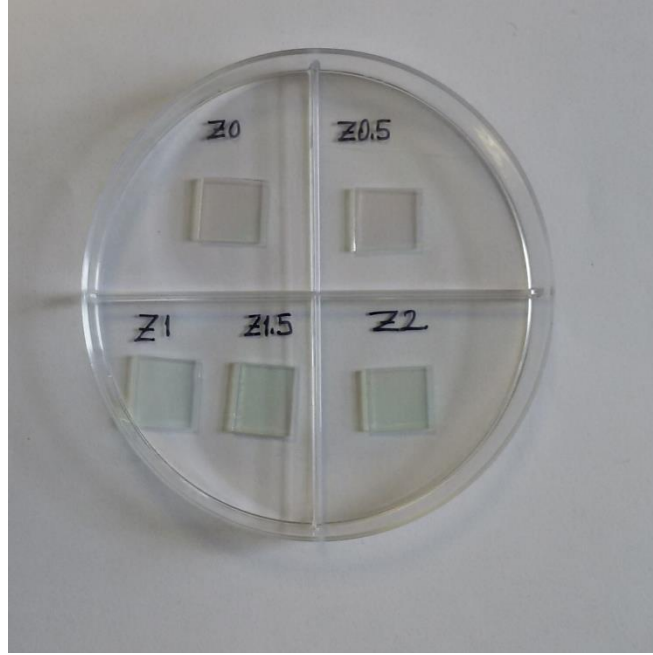
Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin Şekil 4.4'te verilen şematik diyagramında; (1) Püskürtme odacığı, (2) Ultrasonik püskürtme başlığı, (3) Hareketli tava, (4) Cam tabanlar, (5) Gömme rezistanslı bronz blok, (6) Hareketli taban, (7) Osilatör, (8) 1. Termoçift, (9) 2. Termoçift, (10) Akış hızı ölçer (11) Çözelti kabı, (12) Isıtıcı manyetik karıştırıcı, (13) Yüzey sıcaklık göstergesi, (14) Gömme rezistanslı bronz bloğun ısı kontrol edici düzeneği, (15) Masa, (16) Azot tüpü, (17) Fan, (18) Osilatör kablosu, (19) Çözelti akış hortumu, (20) Hava hortumu, (21) ac ampermetre, (22) ac voltmetre, (23) İçerisi bir miktar su dolu kap ve (24) Hava tüpüdür.

ZnO:B filmlerinin üretiminde taban sıcaklığını (350 ± 5 °C) sağlamak için 5 kW gücünde elektrik ısıtıcı kullanılmıştır. Cam tabanlara ısı transferini sağlayan gömme rezistanslı bronz blok $15 \times 15 \times 2$ cm³ ebadındadır. Taban olarak kullanılan payreks cam tabanların yüzey sıcaklığı demir-konstantan termoçift ile ölçülmüştür. Cam tabanlar ile termoçift arasındaki ısı teması indiyum (In) ile sağlanmıştır. Ultrasonik püskürtme başlığının titreşim frekansı 100 kHz ve ortalama damlacık boyutu $20 \mu\text{m}$ ' dir. Taşıyıcı gaz olarak hava kullanılmış ve basıncı 1 bar olarak seçilmiştir. Cam tabanlar ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe ~30 cm olarak ayarlanmıştır. 100 ml'lik toplam püskürtme çözeltisi, 5ml/dk. akış hızında ~20 dk. süreyle püskürtülmüştür. Püskürtme işlemi bittikten sonra elde edilen filmler püskürtme odasında soğumaya bırakılmıştır. Üretilen ZnO:B filmlerinin kodları Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. ZnO:B filmlerinin kodları.

Film	Kodu
ZnO	Z0
ZnO:B (% 0.5)	Z0.5
ZnO:B (% 1)	Z1
ZnO:B (% 1.5)	Z1.5
ZnO:B (% 2)	Z2

Belirtilen üretim parametrelerine göre üretilen ZnO:B filmlerinin fotoğrafları Şekil 4.5'te verilmektedir. Sadece çinko asetat çözeltisi kullanılarak elde edilen ZnO filminin belirgin bir renkte oluşmadığı ve renksiz olduğu gözlenmiştir. Çözelti içinde bulunan borik asit, elde edilen filmlerin renklerinde bir değişikliğe neden olmamıştır.



Şekil 4.5. Üretilen ZnO:B filmlerinin fotoğrafları.

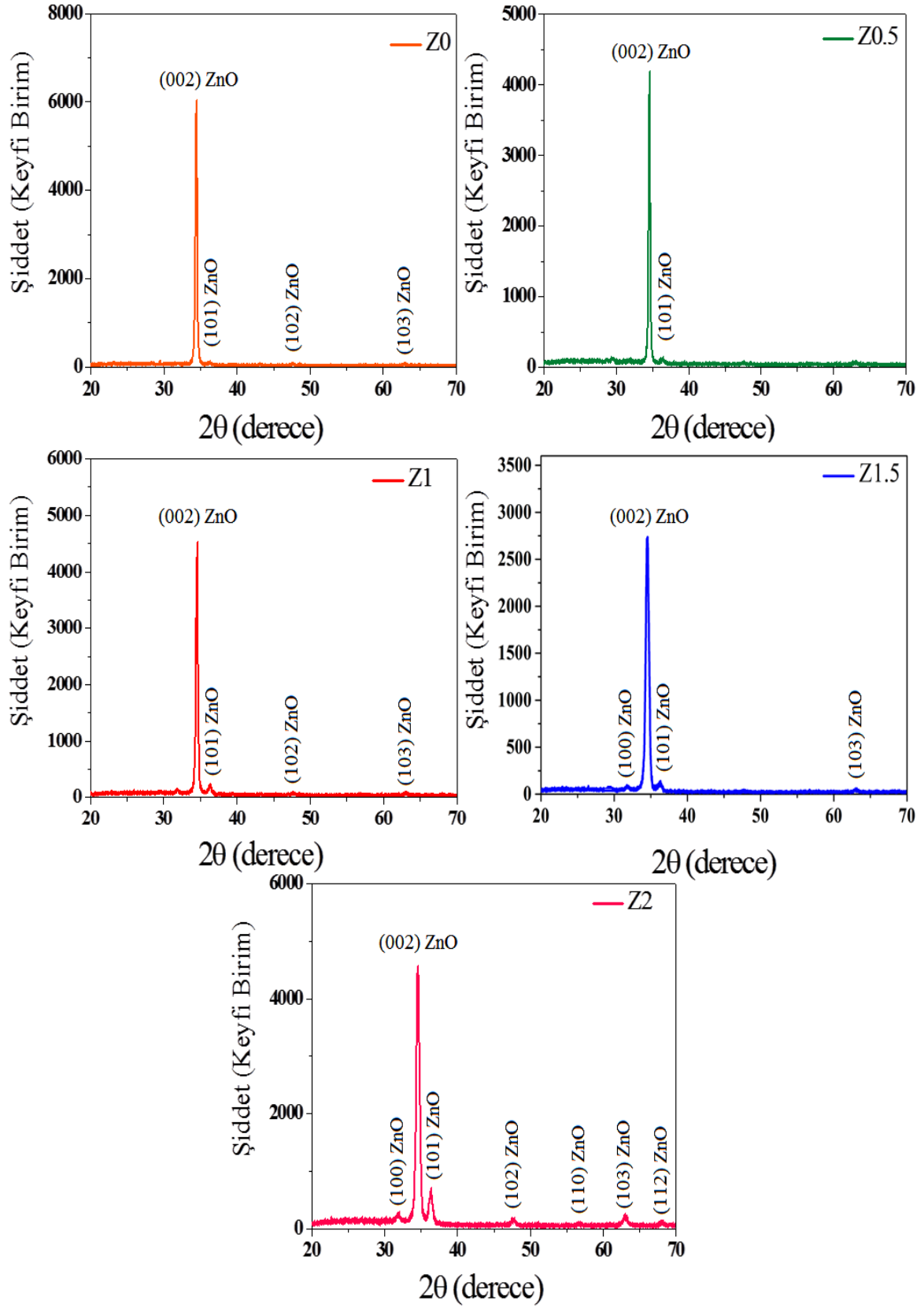
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Giriş

Yarıiletken filmlerin teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyellerini araştırmak için, sahip oldukları fiziksel özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bu bölümde UKP tekniği ile üretilen katkısız ve ZnO:B filmlerinin yapısal, optiksel, yüzeysel ve elektriksel özellikleri incelenmiş ve bor katkı atomunun etkisi araştırılmıştır.

5.2. ZnO:B Filmlerinin Yapısal Özellikleri

ZnO:B filmlerinin 1,5405Å dalgaboylu CuK_α x-ışını kullanılarak, toz metodu ile $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ açıları arasında alınan XRD desenleri Şekil 5.1'de verilmektedir. Tüm desenlerde gözlenen farklı şiddet ve yönelimlere sahip pikler, ZnO:B filmlerinin polikristal yapıda oluştuğunun bir göstergesidir. Filmlerin (002) ZnO yönünde tercihli yönelime sahip oldukları belirlenmiştir. Katkısız ZnO filmine ait XRD deseninden, kristallenme seviyesinin iyi olduğu görülmektedir. Ancak yapıya bor elementinin girmesi ile birlikte pik şiddetlerindeki azalış dikkat çekmektedir. Bor katkı atomlarının ZnO örgü yapısına ara durum olarak yerleşmesi nedeniyle, ZnO:B filmlerinin kristallenme seviyelerinde azalmaya sebep olduğunu düşünmekteyiz. Benzer XRD özellikleri, (Yu vd., 2013) tarafından bor katkılı ZnO filmleri için spray pyrolysis tekniği kullanılarak ve (Tsay ve Hsu, 2013) tarafından sol-gel metodu kullanılarak da gözlenmiştir.



Şekil 5.1. ZnO:B filmlerin XRD kırınım desenleri.

ZnO:B filmlerinin XRD desenlerinde gözlenen piklere ait kırınım açıları (2θ), düzlemler arası uzaklıkları (d), miller indisleri (hkl), kristal sistemleri ve şiddet oranları (I/I_0) Çizelge 5.1’de verilmiştir. Çizelge 5.1 ve Şekil 5.1 incelendiğinde, ZnO:B filmlerinin hekzagonal wurtzite ZnO fazında oluştuğu ve bor elementine veya oksitlerine ait herhangi bir fazın var olmadığı tespit edilmesine rağmen, Çizelge 5.1’de görülen 2θ ve d değerlerindeki kaymalar bor katkı elementinin etkisini göstermektedir. Şekil 5.1’de verilen ZnO:B filmlerinin XRD desenlerine bakıldığında; (002), (101) karakteristik ZnO düzlemlerinden olan yansımalara ait pikler görülmektedir. %2 bor katkılı ZnO filminde (002), (101) piklerinin yanı sıra (100) pikide görülmektedir ve (101) pik şiddetinde görülen artış dikkat çekmektedir.

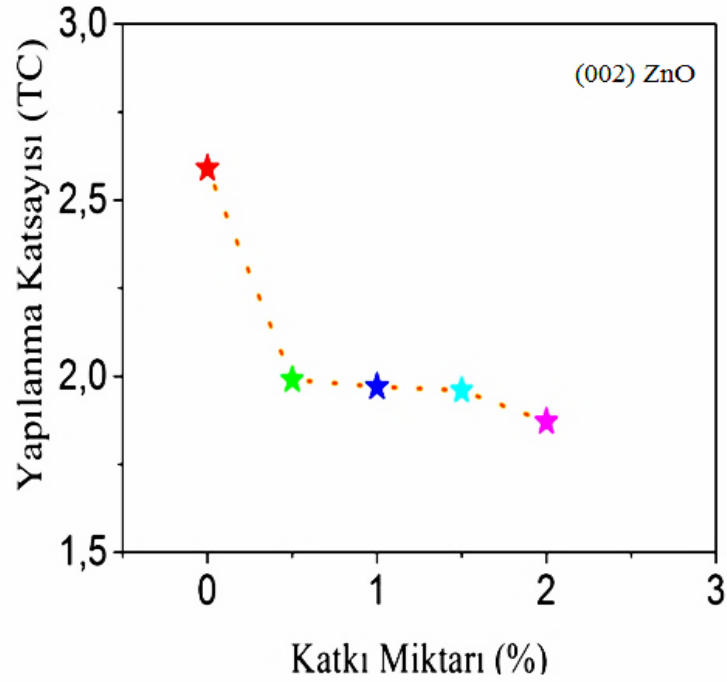
Çizelge 5.1. ZnO:B filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler.

Film	2θ (°)	d (Å)	I/I_0		(hkl)	Kristal Sistemi	TC
			ASTM	Ölçülen			
Z0	34,46	2,600	44	100	(002)	ZnO- Hek	2,592
	36,28	2,474	100	0,9	(101)	ZnO- Hek	0,010
Z0.5	34,60	2,590	44	100	(002)	ZnO- Hek	1,991
	36,15	2,482	100	1,0	(101)	ZnO- Hek	0,008
Z1	34,58	2,591	44	100	(002)	ZnO- Hek	1,969
	36,34	2,470	100	3,6	(101)	ZnO- Hek	0,031
Z1.5	34,46	2,600	44	100	(002)	ZnO- Hek	1,960
	36,25	2,475	100	4,6	(101)	ZnO- Hek	0,039
Z2	34,40	2,604	44	100	(002)	ZnO- Hek	1,871
	36,33	2,470	100	11,5	(101)	ZnO- Hek	0,128

Tüm filmler için belirtilen yansımalarından en şiddetli olanı (002) düzleminden olan yansımadır. Buradan yola çıkarak katkısız ve bor katkılı ZnO filmlerinin belirtilen yönde tercihli yönelim gösterdiğini düşünmekteyiz. ZnO:B filmlerinin tercihli yönelimlerini sayısal değer olarak belirlemek amacı ile XRD desenleri üzerinde görülen (002) ve (101) piki için yapılanma katsayıları (TC) hesaplanmıştır ve değerler Çizelge 5.1’ de verilmiştir. ZnO:B filmlerinin TC değerleri incelendiğinde, karakteristik ZnO pikleri için değerlerin birden küçük ya da büyük olduğu görülmektedir. Bu değerler yapısal özellikler hakkında bazı önemli bilgilere ulaşılmasını sağlar. TC değeri birden büyük olan tek bir pikin varlığı, üretilen filmin tercihli bir büyüme yönünün olduğunu gösterir (Köse vd., 2008). ZnO:B

filmleri için bu durum değerlendirildiğinde, tüm filmlerde TC değeri birden büyük olan tek bir pikin bulunduğu dikkat çekmektedir. Buna göre tüm filmlerin (002) yönünde bir büyüme ve tercihli yönelim sergilediğini söyleyebiliriz. Tüm ZnO:B filmleri için yukarıda belirtilen tercihli büyüme yönünün dışında diğer pikler için hesaplanan TC değerleri birden küçük olduğu için, bu yönlerde tanelerin az olduğu söylenebilir

Yapılanma katsayısı değerlerinin incelenmesi sonucunda, bor katkı elementinin filmlerin büyüme yönünde bir değişiklik oluşturmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca hekzagonal wurtzite yapıdaki ZnO ve ZnO:B filmlerinin karakteristik piki olan (002) piki için hesaplanan TC değerlerine ait grafik Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2. ZnO:B filmlerinin yapılanma katsayıları.

Üretilen hekzagonal yapıdaki ZnO:B filmlerinin örgü sabitleri,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.1)$$

olarak verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır ve ASTM kartlarında verilen değerler ile kıyaslanmıştır. ZnO:B filmlerinin örgü sabitleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. ZnO:B filmlerinin örgü sabitleri.

Film	HESAPLANAN DEĞERLER			ASTM KART DEĞERLERİ (ASTM Kart No: 00-036-1451)		
	a (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)	c (Å)	c/a
Z0	3,238	5,200	1,6059	3,2498	5,2066	1,6021
Z0.5	3,264	5,179	1,5867	3,2498	5,2066	1,6021
Z1	3,252	5,196	1,5977	3,2498	5,2066	1,6021
Z1.5	3,250	5,200	1,5893	3,2498	5,2066	1,6021
Z2	3,240	5,209	1,6077	3,2498	5,2066	1,6021

ZnO:B filmlerinin yapısal özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi elde edebilmek ve kusurların etkisini görebilmek için XRD desenlerinden elde edilen veriler kullanılarak (002) tercihli yönelimi için hesaplanan tane boyutu (D), mikrogerilme (strain) (ϵ), dislokasyon yoğunluğu (δ) ve makro gerilme ($\langle e \rangle$) değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

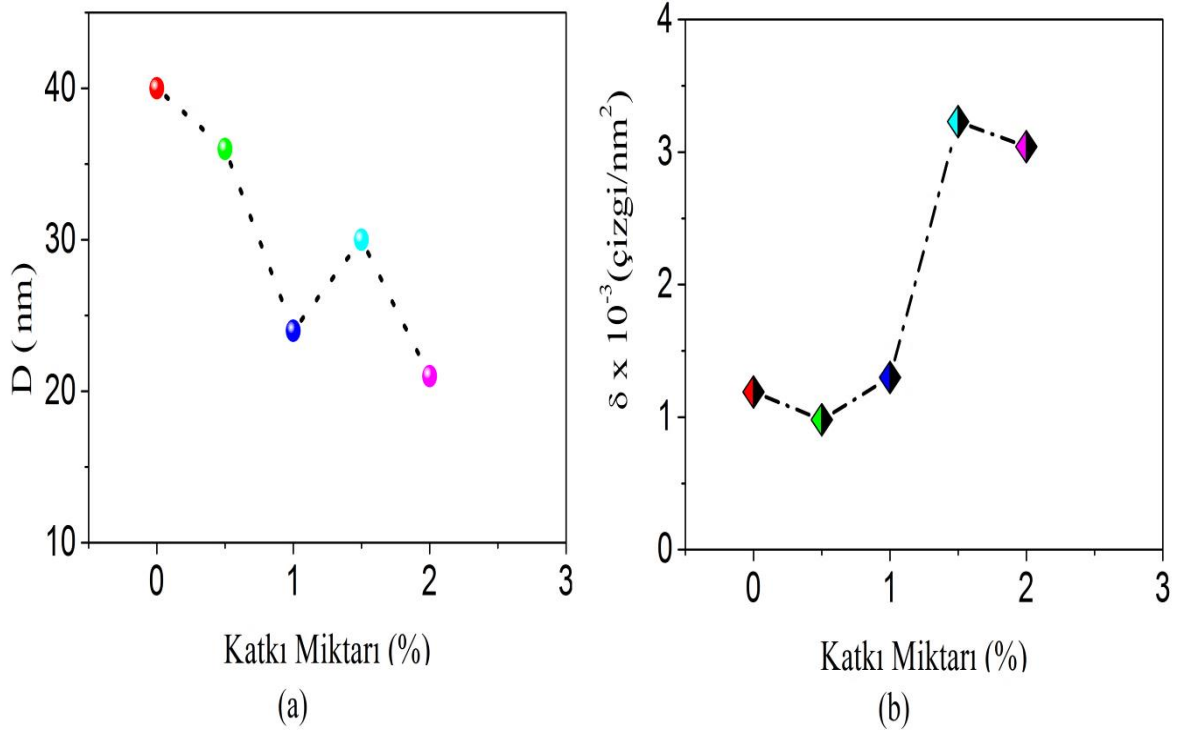
Çizelge 5.3. ZnO:B filmlerinin tane boyutu, mikrogerilme, dislokasyon yoğunluğu ve makro gerilme değerleri.

Film	$\beta \times 10^{-3}$ (rad)	Scherrer metodu D (nm)	W-H Metodu D (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{-3}$ (çizgi/nm ²)	$\langle e \rangle$
Z0	5,02	29	40	2,3	1,19	$-1,07 \times 10^{-3}$
Z0.5	4,57	32	36	1,5	0,98	$-4,99 \times 10^{-3}$
Z1	5,25	28	24	1,4	1,30	$-4,41 \times 10^{-3}$
Z1.5	8,26	18	30	1,1	3,23	$-1,07 \times 10^{-3}$
Z2	8,01	18	21	0,6	3,04	$5,76 \times 10^{-4}$

Ayrıca malzemelerde meydana gelen deformasyonları belirlemek için hesaplanan makro gerilmeler ($\langle e \rangle$) de kristal yapı üzerinde önemli etkiye sahiptirler. Bu gerilmeler, filmlerin oluşumu esnasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu kristal yapıda oluşan kusurlardan, kullanılan cam tabanın amorf yapıda olmasından ya da ara durum bor

atomlarından kaynaklanabilir. Küçük makro gerilme değerleri kristalde deformasyonun az olduğunun bir göstergesidir. Çizelge 5.3'te ZnO:B filmlerinin (002) tercihli yönelimleri için makro gerilme değerleri verilmektedir. Bu çizelgede makro gerilme değerlerinin negatif olduğu da dikkat çekmektedir. Makro gerilme değerinin negatif olması sıkışmış örgü düzlemlerinin varlığını gösterir. Ayrıca Z2 filmine ait makrogerilme değerinde bir azalma olduğu göze çarpmaktadır. Bu durum piklerin pozisyonlarında olan kaymaların küçük olduğunu ve deformasyonun azaldığını göstermektedir. Buna göre, belirtilen katkı oranının deformasyonları azaltma yönünde olumlu bir etki oluşturduğu söylenebilir.

Ayrıca ZnO:B filmlerinin (002) karakteristik ZnO piki için hesaplanan tane boyutu, buna bağlı olarak değişen dislokasyon yoğunluğu değerlerinin grafikleri Şekil 5.3'te verilmektedir.

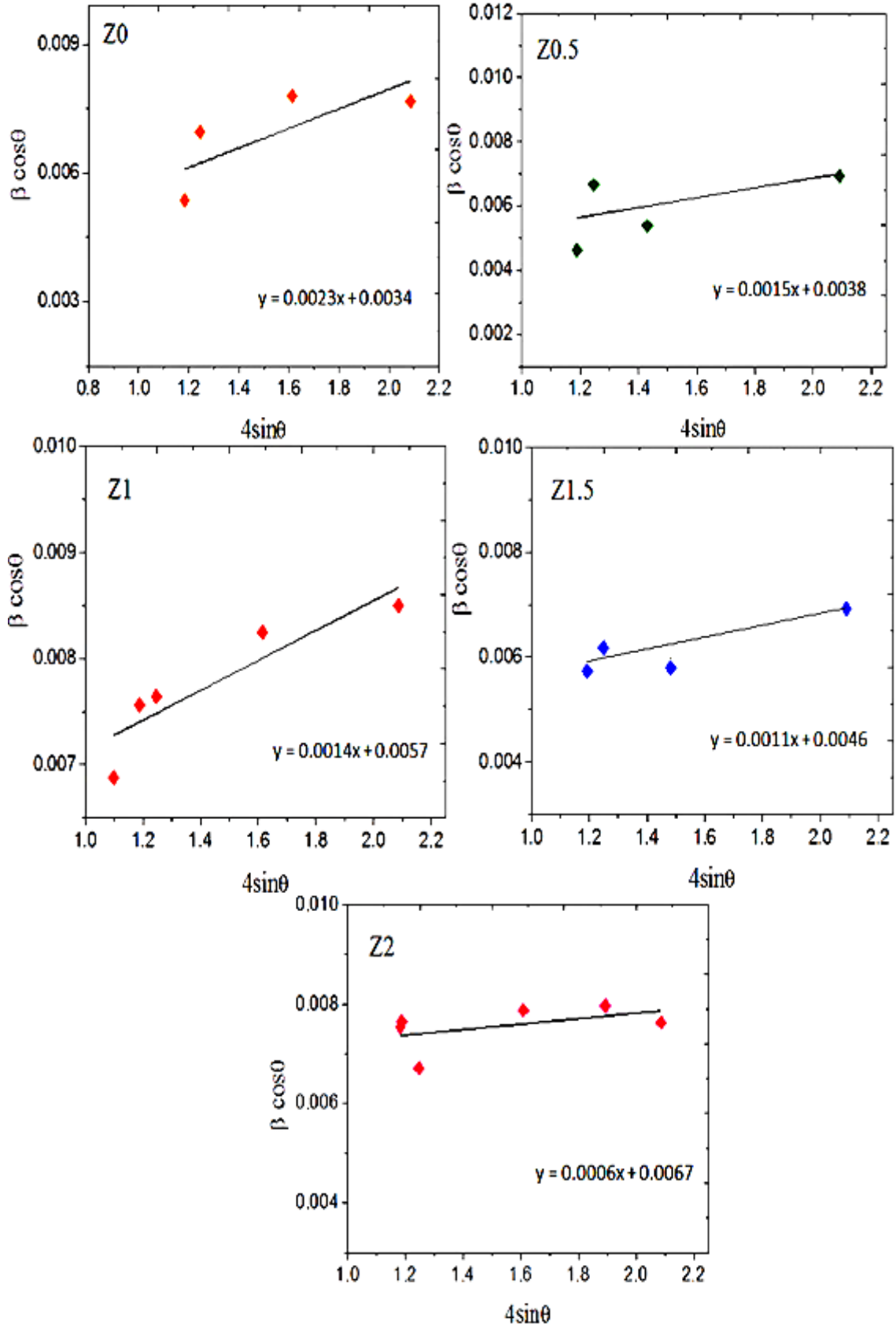


Şekil 5.3. ZnO:B filmlerinin (002) piki için (a) Williamson-Hall metoduyla hesaplanan tane boyutu, (b) dislokasyon yoğunluğunun katkı miktarıyla değişimi.

Şekil 5.3 (a) incelendiğinde, ZnO filmlerine bor katkılanmasıyla birlikte, W-H metoduyla hesaplanan tane boyutu değerlerinde katkısız ZnO filmine göre bir azalma gözlenmektedir. Tane boyutunun küçülmesi yüzeysel kusur olarak davranan tane sınırlarının artması anlamına gelir. Ayrıca Şekil 5.3 (b)'de verilen dislokasyon yoğunlukları incelendiğinde, değerlerin aynı mertebede (10^{-3}) olduğu görülmektedir.

Küçük dislokasyon yoğunluğu değerleri, filmlerin kristallenme seviyesinin iyi olduğunu göstermektedir. Filmlerin tane boyutundaki azalma ve %1.5 ve %2 bor katkılı ZnO filmlerinde gözlenen dislokasyon yoğunluğu değerindeki artışın, borun ZnO örgüsüne katılmasıyla kristal örgüde deformasyona yol açmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu deformasyona, Zn^{+2} (0,74Å) ve B^{+3} (0,23Å) iyonik yarıçapları arasındaki fark neden olmaktadır (Tsay vd., 2013; Hu ve Gordon, 1991). Aynı zamanda bu durumun yapıya giren bor atomlarının yapıya ara durum bor atomu olarak yerleşmesinden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz.

W-H metodu kullanılarak, ZnO:B filmleri için UDM (uniform deformasyon modeli) analizi sonuçları Şekil 5.4'te gösterilmektedir. Bölüm 3' te denklem (3.6), $4\sin\theta$ (x-ekseni) ve $\beta\cos\theta$ (y-ekseni) arasındaki doğruyu temsil eder. Çizilen grafikteki (Şekil 5.4) doğrunun eğimi mikrogerilme (ϵ) değerini ve doğrunun düşey ekseni (y-ekseni) kestiği nokta ise tane boyutu değerini verir.

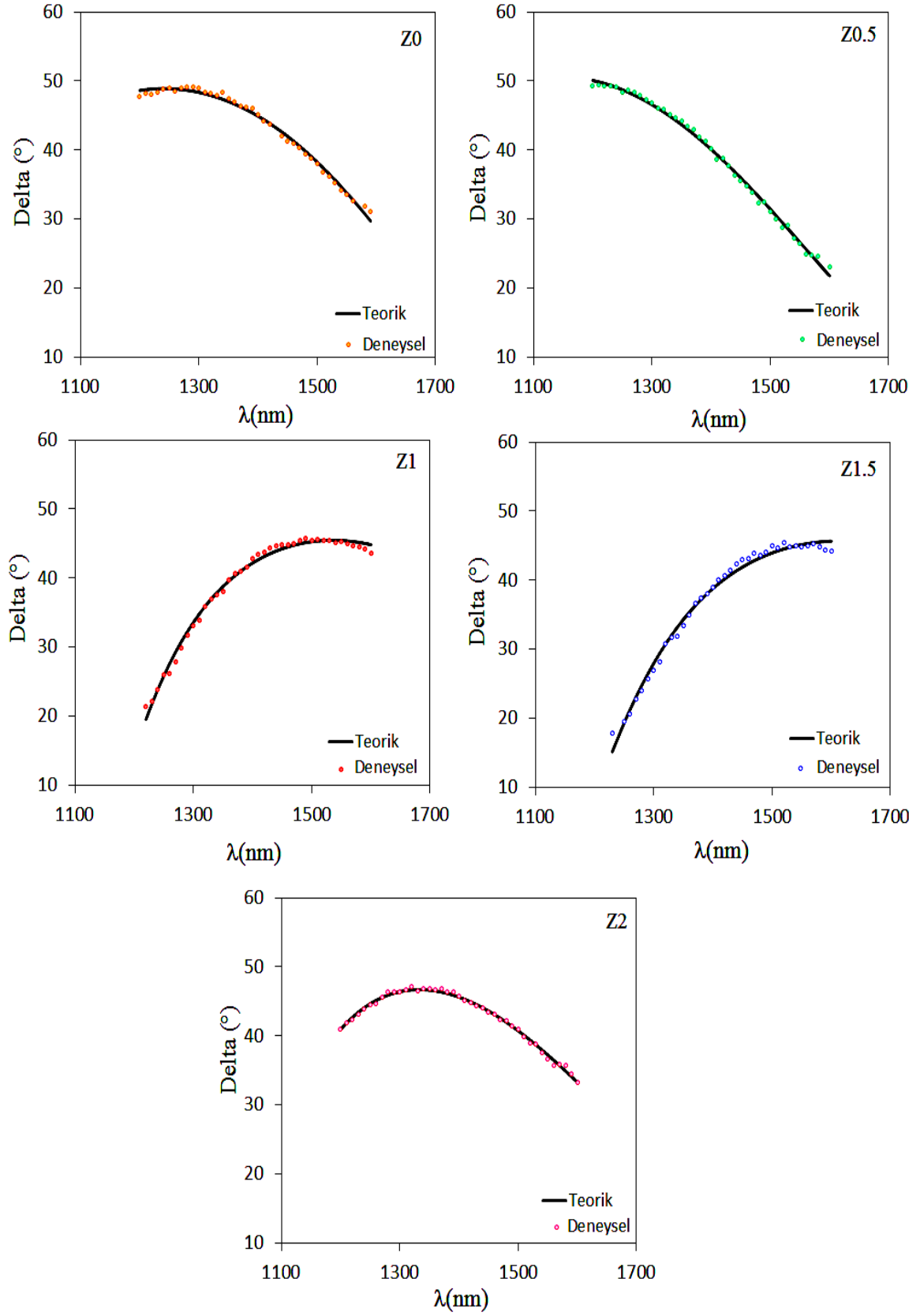


Şekil 5.4. ZnO:B filmlerine ait Williamson-Hall grafikleri.

5.3. ZnO:B Filmlerinin Optik Özellikleri

Üretilen ZnO:B filmlerinin kalınlıklarını belirlemek için spektroskopik elipsometre cihazı kullanılmıştır. Malzeme üzerine farklı gelme açılarında (50°, 60°, 65°, 70°) 1200-1600 nm dalgaboyu aralığında polarize ışık gönderilerek Δ spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar incelenerek en uygun gelme açısı 70° olarak belirlenmiştir. Daha sonra deneysel olarak ölçülen spektroskopik Δ değerlerinin, Cauchy-Urbach modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen Δ değerleri ile en iyi uyum sağlanarak (fitting) tüm filmlerin kalınlıkları belirlenmiştir.

ZnO:B filmlerinin Δ spektrumları Şekil 5.5' te verilmektedir. Δ spektrumları incelendiğinde, teorik model ve deneysel verilerin uyumlu olduğu söylenebilir. Ancak, üretilen filmlerde deneysel ve teorik Δ değerlerinde az da olsa sapmalar olduğu görülmektedir. Bu sapmaların, filmlerin elde edilmesinde kullanılan üretim tekniğinden ve yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Deneysel Δ değerlerindeki sapmanın bir başka sebebi de tane sınırlarının etkisi olabilir. Bölüm 5.2' de ZnO filmlerine bor elementinin katkılanması ile kristallenme seviyelerinde azalma olduğu görülmüştü. Bor katkılı filmlerde Z0 filmine göre fazladan kırınım piklerinin ortaya çıkması bu filmlerde tane sayısının arttığını göstermektedir. Bu durum bor katkılı filmlerde tane sınırlarının da artmasına sebep olmaktadır. Bu filmlerde tane sınırlarının gelen ışığın yansımalarını etkileyerek yansıyan ışığın polarizasyon durumunda değişikliğe ve bu durumun deneysel Δ değerlerinde sapmalara neden olduğunu düşünmekteyiz. Aynı zamanda, bor katkılı ZnO filmlerinin MSE değerlerinde gözlenen artış da, bu durumu desteklemektedir.



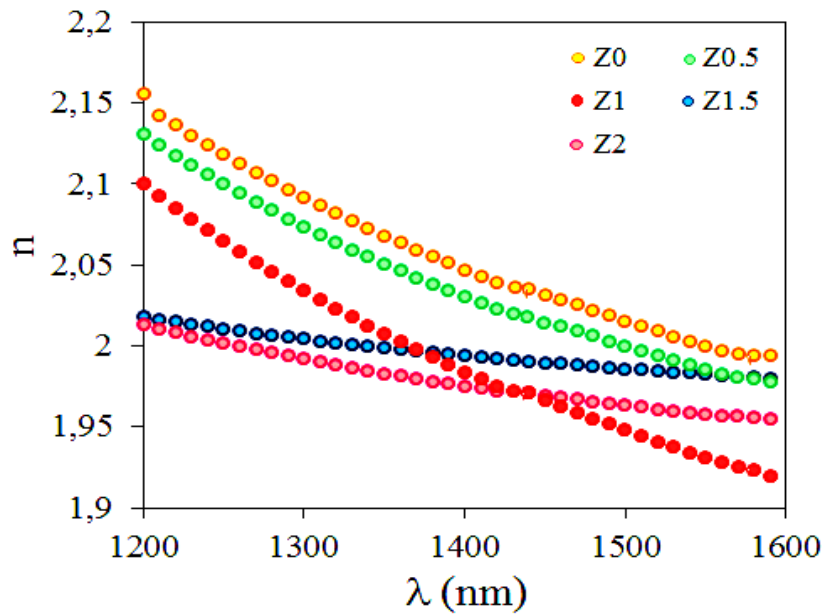
Şekil 5.5. ZnO:B filmlerinin Δ spektrumları.

DeneySEL ve teorik Δ değerlerinin analizi sonucunda tüm filmlerin belirlenen kalınlıkları (d) ile modelleme parametreleri Çizelge 5.4' te verilmektedir. Çizelgede görldği gibi katkısız ve ZnO:B filmlerinin kalınlık değerleri 197-302 nm arasında değişmektedir.

Çizelge 5.4. ZnO:B filmlerinin kalınlıkları (d) ve modelleme parametreleri

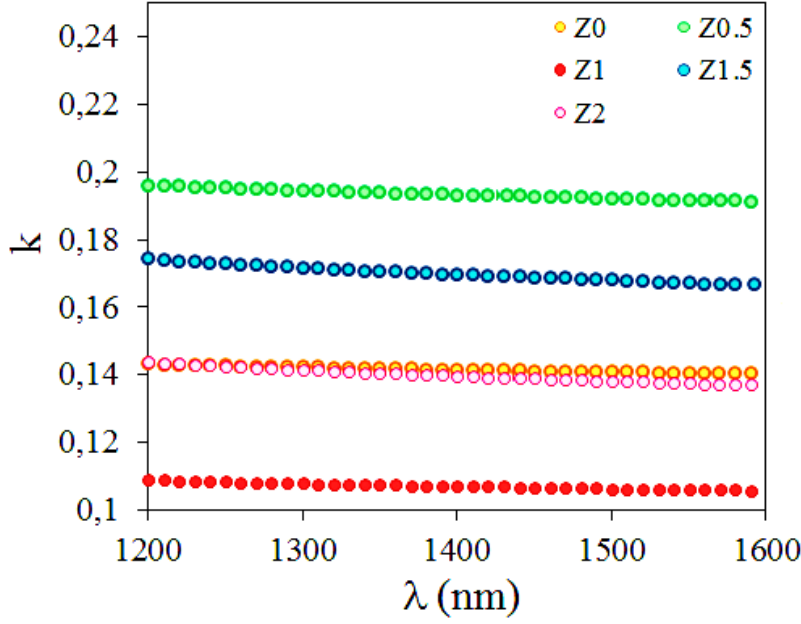
Film	d (nm)	A_n	B_n (nm) ²	C_n (nm) ⁴	A_k	B_k (eV) ⁻¹	MSE
Z0	216	1,93	0,09	0,025	0,17	0,076	0,10
Z0.5	197	1,87	0,18	0,011	0,24	0,102	0,23
Z1	295	1,79	0,39	0,152	0,13	0,120	0,28
Z1.5	302	1,79	0,46	0,127	0,26	0,191	0,48
Z2	254	1,70	0,46	0,136	0,21	0,193	0,71

ZnO:B filmlerinin spektroskopik elipsometri tekniği ile elde edilen kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) spektrumları Şekil 5.6 ve Şekil 5.7' de verilmektedir.



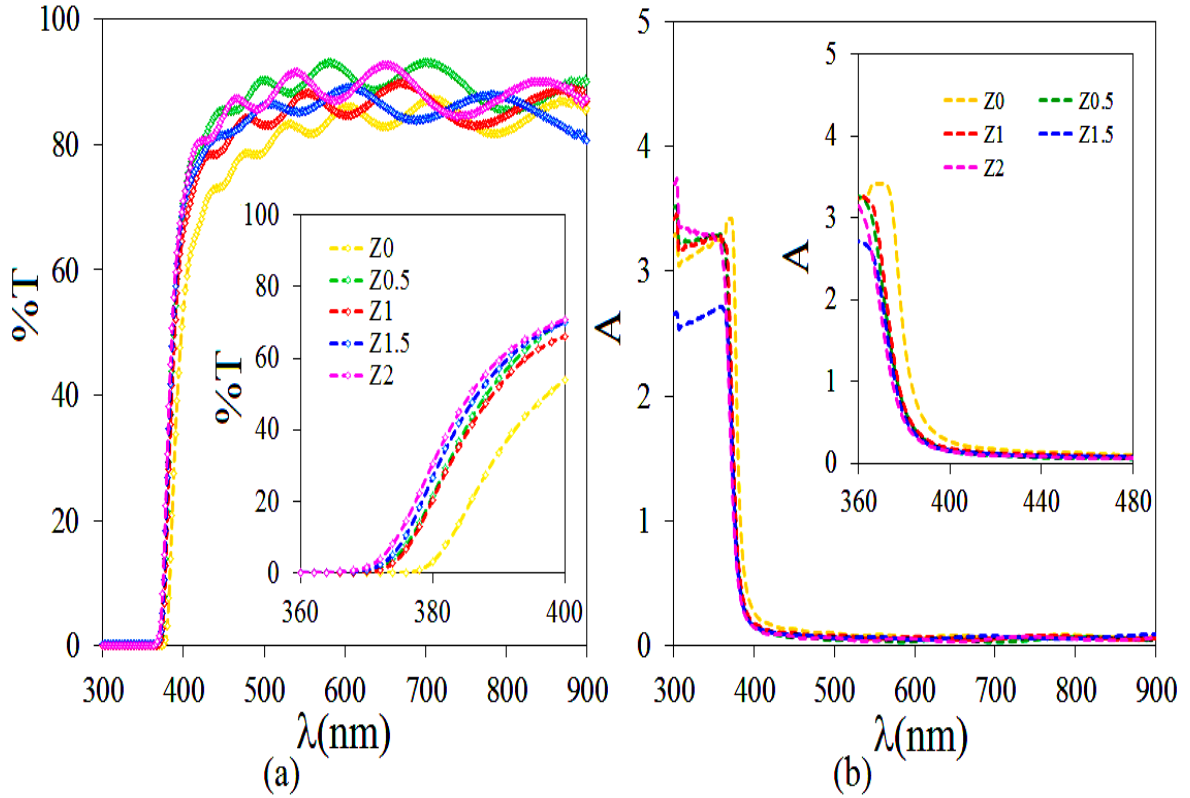
Şekil 5.6. Farklı B katkı oranlarında üretilen ZnO filmlerinin kırılma indisi (n) spektrumları.

Şekil 5.6’da verilen kırılma indisi spektrumları incelendiğinde, ZnO filmlerinin kırılma indisi değerlerinin bor elementinin yapıya girmesi ile birlikte azaldığı dikkat çekmektedir. Kırılma indisi değerleri filmlerin kristallenme derecelerini yansıtan bilgiler verebilir. Bor katkılı ZnO filmlerinde kristallenme seviyelerindeki azalma, kırılma indisi değerlerinin azalmasına neden olabilir ki bu durum Bölüm 5.2’ deki XRD ölçüm sonuçları ile tutarlılık göstermektedir.



Şekil 5.7. Farklı B katkı oranlarında üretilen ZnO filmlerinin sönüm katsayısı (k) spektrumları.

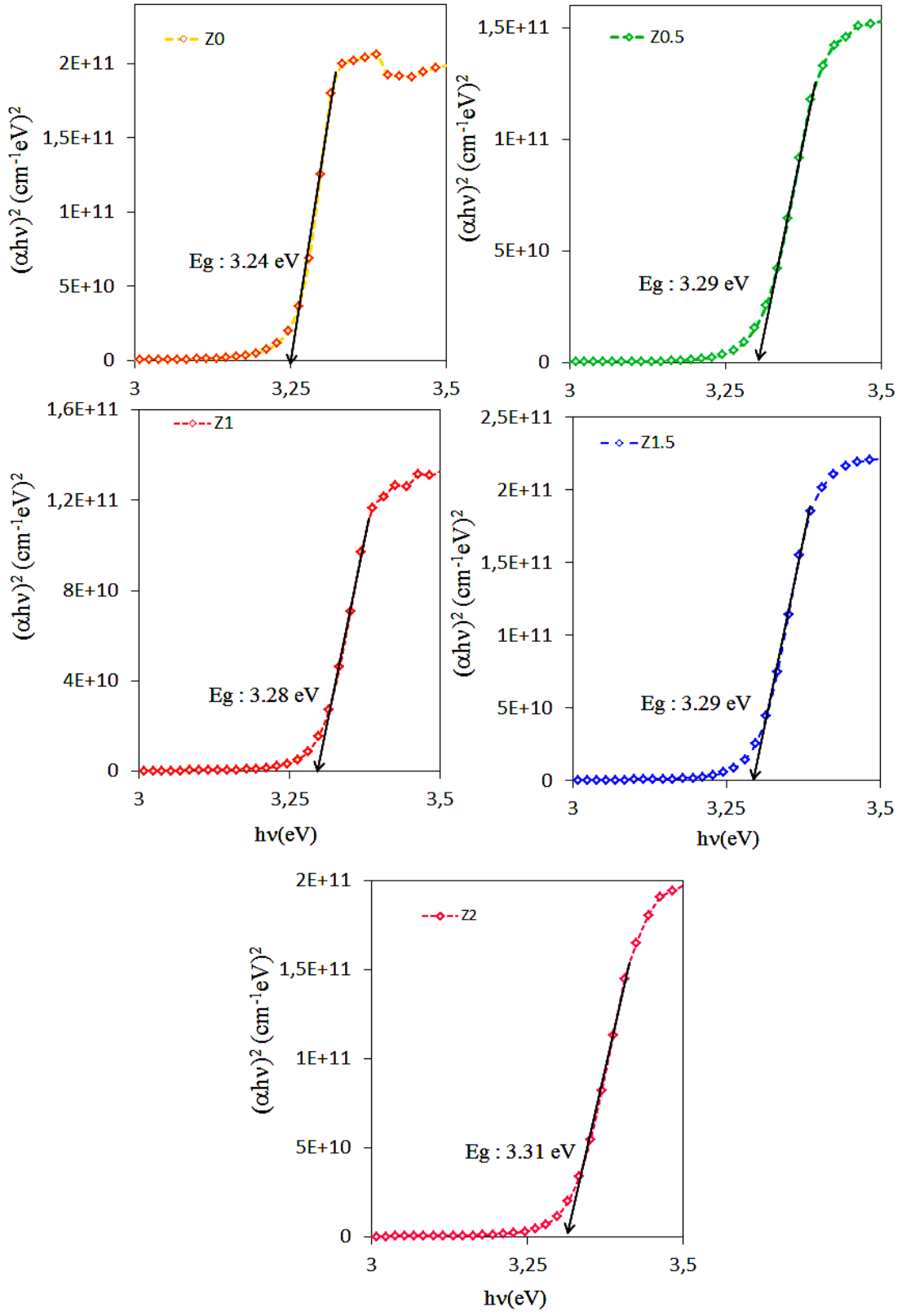
ZnO:B filmlerinin geçirgenlik ve soğurma spektrumları Şekil 5.8’de verilmektedir. Şekil 5.8 incelendiğinde, ZnO:B filmlerinin görünür bölgede yüksek geçirgenliğe (~%85-90) sahip oldukları belirlenmiş ve yapıdaki bor katkısıyla birlikte filmlerin geçirgenliklerinde bir artış olduğu gözlenmiştir. ZnO:B filmlerinin 450-900 nm dalgaboyu aralığında düşük soğurmaya sahip oldukları ve bütün filmler için soğurma değerlerindeki keskin artışın 385 nm’den daha kısa dalgaboylarında gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 5.8. ZnO:B filmlerinin (a) geçirgenlik ve (b) soğurma spektrumları.

Fotovoltaik uygulamalarda kullanılacak olan yarıiletken filmlerin önemli bir optiksel parametresi filmlerin optik bant aralığıdır. ZnO:B filmlerinin bant aralıklarını belirlemek için optik metod kullanılmıştır. Bunun için; Şekil 5.8’de verilen soğurma spektrumlarından faydalanılarak $\alpha=A/d$ ifadesinden her bir film için lineer soğurma katsayıları hesaplanıp, $(\alpha h\nu)^2$ nin $h\nu$ ye göre değişim grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin lineer kısımlarının doğrultusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ da kestiği noktanın enerji değerleri filmlerinin bant aralıkları olarak belirlenmiştir. Buradan yapıya bor elementinin girmesi ile birlikte soğurma kenarlarında maviye kayma (blue-shift) olduğu ve optik bant aralığı değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Optik bant aralığında gözlenen bu değişimin, ZnO örgüdeki Zn^{+2} yerine B^{+3} iyonlarının yerleşmesi sonucunda taşıyıcı yoğunluğunun artışına sebep olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Tsay vd., 2013, Mahmood ve Park, 2012; Sucheş vd., 2007).

ZnO:B filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri Şekil 5.9’da verilmektedir. Bu özellik fotovoltaik güneş pili uygulamalarında istenen bir özelliktir. Tüm filmlerin (Z0, Z0.5, Z1, Z1.5 ve Z2) optik metod ile bant aralıkları 3,24-3,31 eV olarak bulunmuştur.

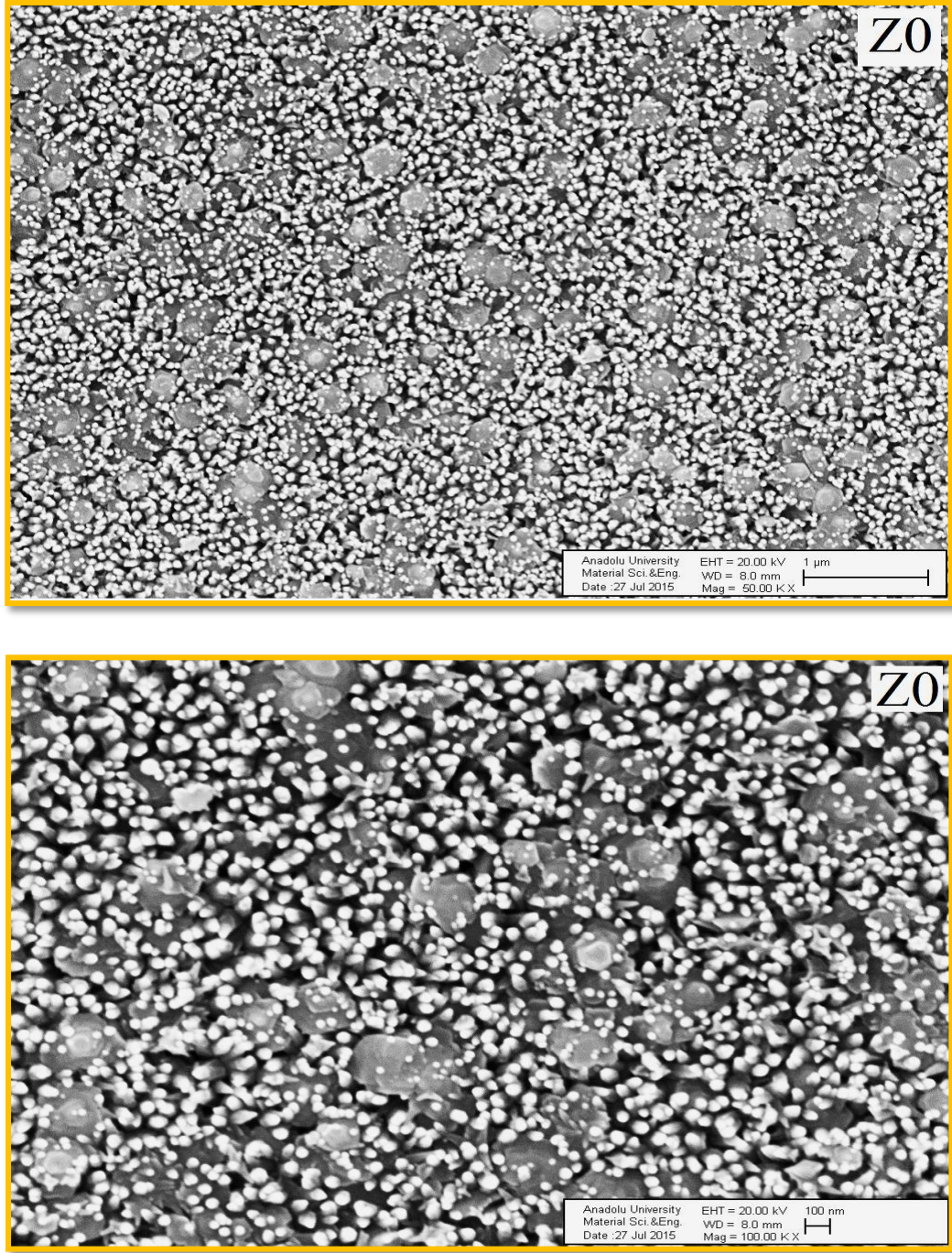


Şekil 5.9. Farklı katkı oranlarında üretilen ZnO:B filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri.

5.4. ZnO:B Filmlerinin Yüzey Özellikleri

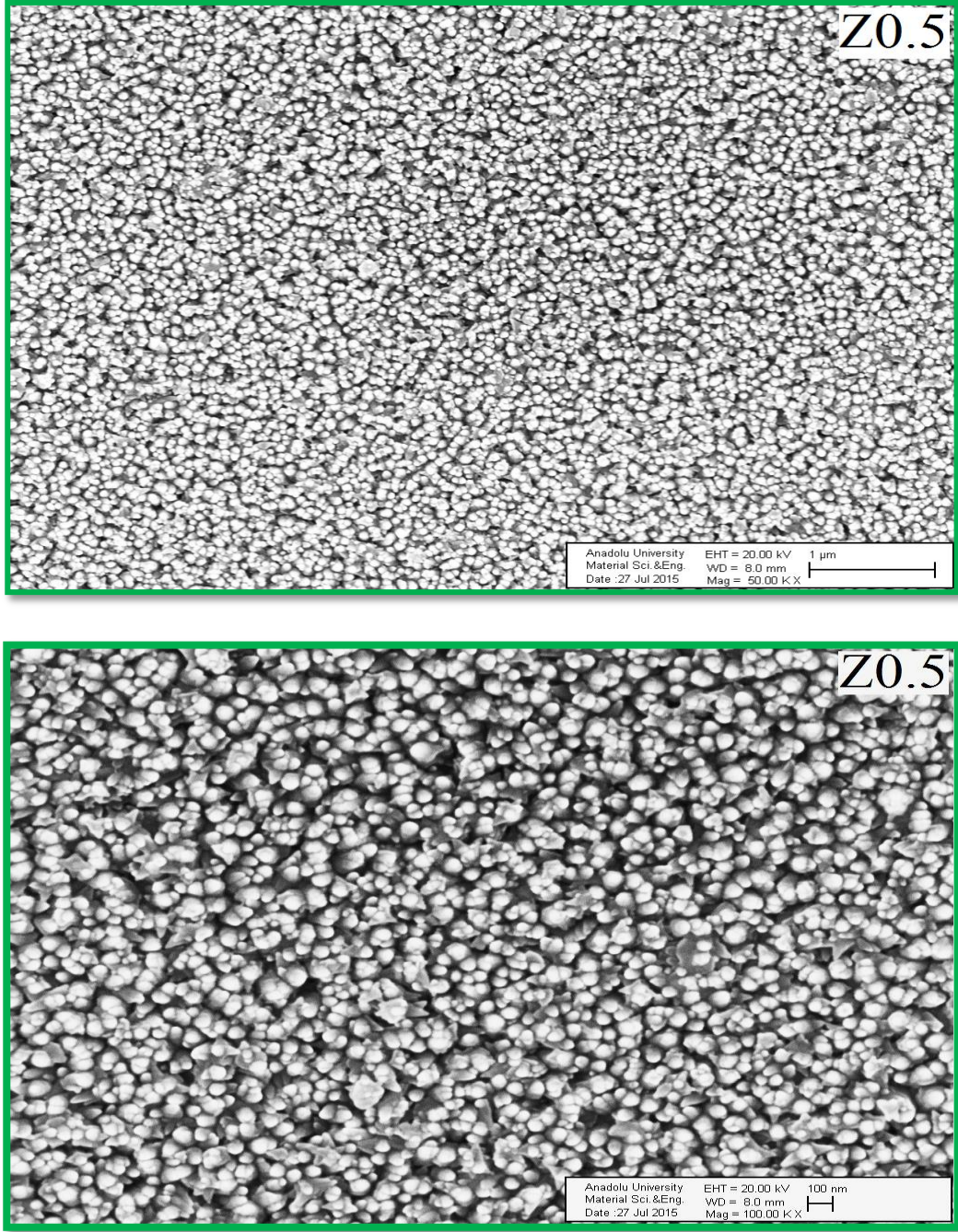
Yarıiletken filmlerin optoelektronik cihazlarda ve fotovoltaik güneş pillerinde kullanım potansiyelini belirleyen önemli bir faktör, yüzey özellikleridir ve filmlerin fiziksel özellikleri yüzey morfolojilerine önemli ölçüde bağlıdır. Bu yüzden üretilen filmlerin yüzey özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi önemlidir. Bu çalışmada ZnO:B filmlerinin yüzey özellikleri SEM ve AFM görüntüleri alınarak incelenmiştir.

ZnO:B filmlerinin 50000 ve 100000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 5.10-5.15'de verilmektedir. 50000 kez büyütülmüş SEM görüntülerine bakıldığında, genel olarak tüm filmlerde sıkı paketli bir yapılanmanın olduğu ve tabana tutunmanın iyi olduğu söylenebilir. Numunelere ait SEM görüntülerinde, film yüzeyinin homojen bir yapıya sahip olduğu ve yüzey üzerinde hemen hemen aynı büyüklükte yuvarlak geometriye sahip tanecikli bir yapılanma olduğu dikkat çekmektedir. Bunun yanı sıra, bazı filmlerde belirli bir geometriye sahip olmayan farklı büyüklüklerdeki yapıların gelişigüzel dağılım sergilediği gözlenmiştir. Benzer yüzey morfolojisi Gaikwad ve grubu tarafından yapılan çalışmada da görülmekte olup, bu yapı nanokristal pullar olarak adlandırılmıştır (Gaikwad vd., 2012). Ayrıca farklı yükseklikteki ve boyuttaki yığılma şeklinde bölgelere belirgin bir şekilde rastlanılmaması, film kalınlığının yüzeyde homojen olduğunun bir göstergesidir. ZnO:B filmlerinin görüntüleri incelendiğinde ise, üst üste yığılmalar şeklindeki oluşumlarda Z0 numunesine göre bir belirginleşme görmekteyiz. Bu oluşumlar film kalınlıklarındaki artış ile de desteklenebilir. Bu durum bor katkılı filmlerde yüzey pürüzlülük değerlerinin artmasına sebep olabilir. Çizelge 5.5' te verilen pürüzlülük değerleri de bu sonucu desteklemektedir. Ayrıca SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda, B katkısı ile homojen yapının varlığını koruduğu net bir şekilde görülmektedir.



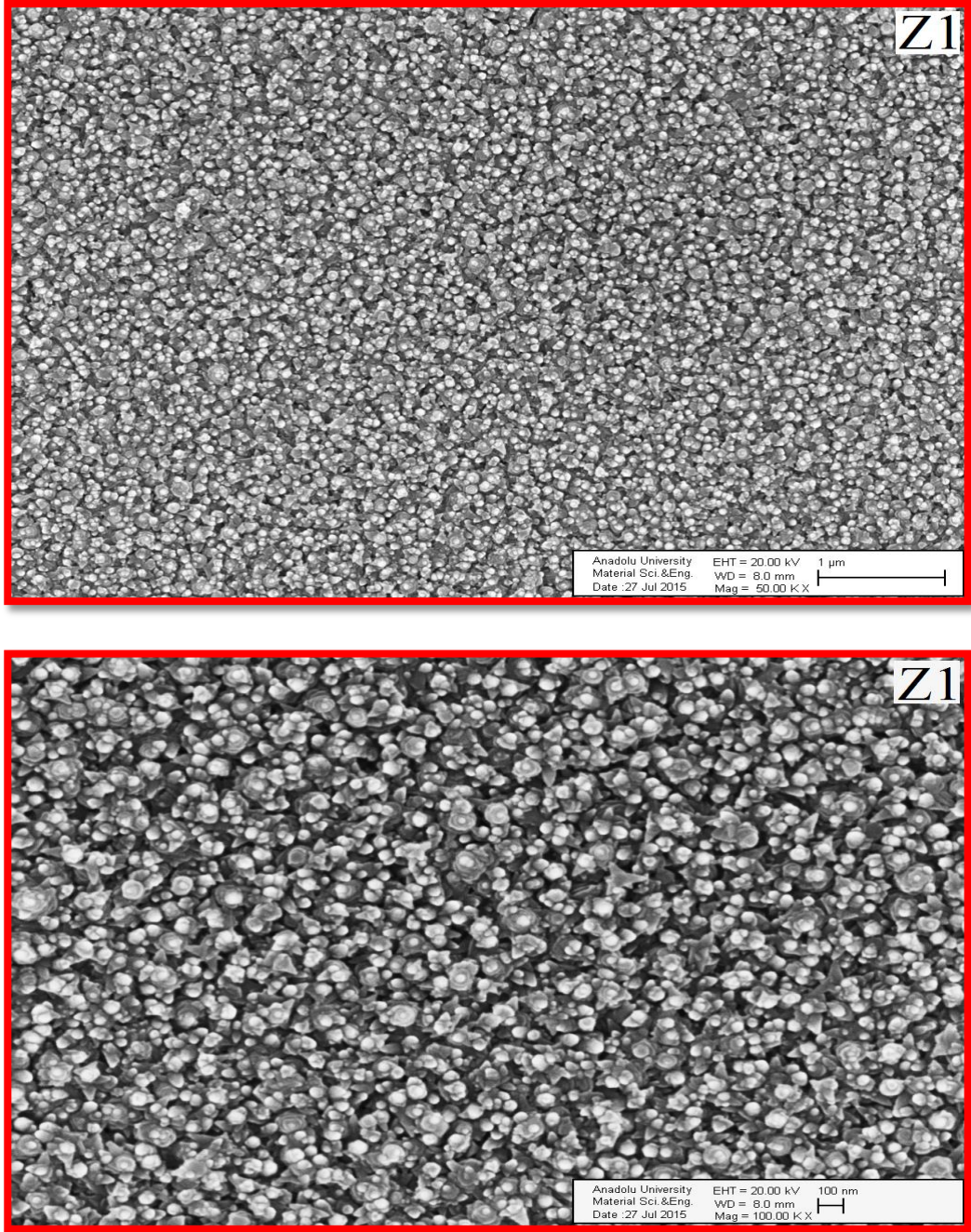
Şekil 5.10. ZnO filmlerine ait SEM görüntüleri.

ZnO filmine ait SEM görüntüsünde, film yüzeyinin hemen hemen homojen ve taneli yapıya sahip olduğu ve yüzey üzerinde, beyaz renkte görülen ince çubuklar şeklinde yapıların yanısıra nanokristal pullara benzer bölgelerin olduğu dikkat çekmektedir.



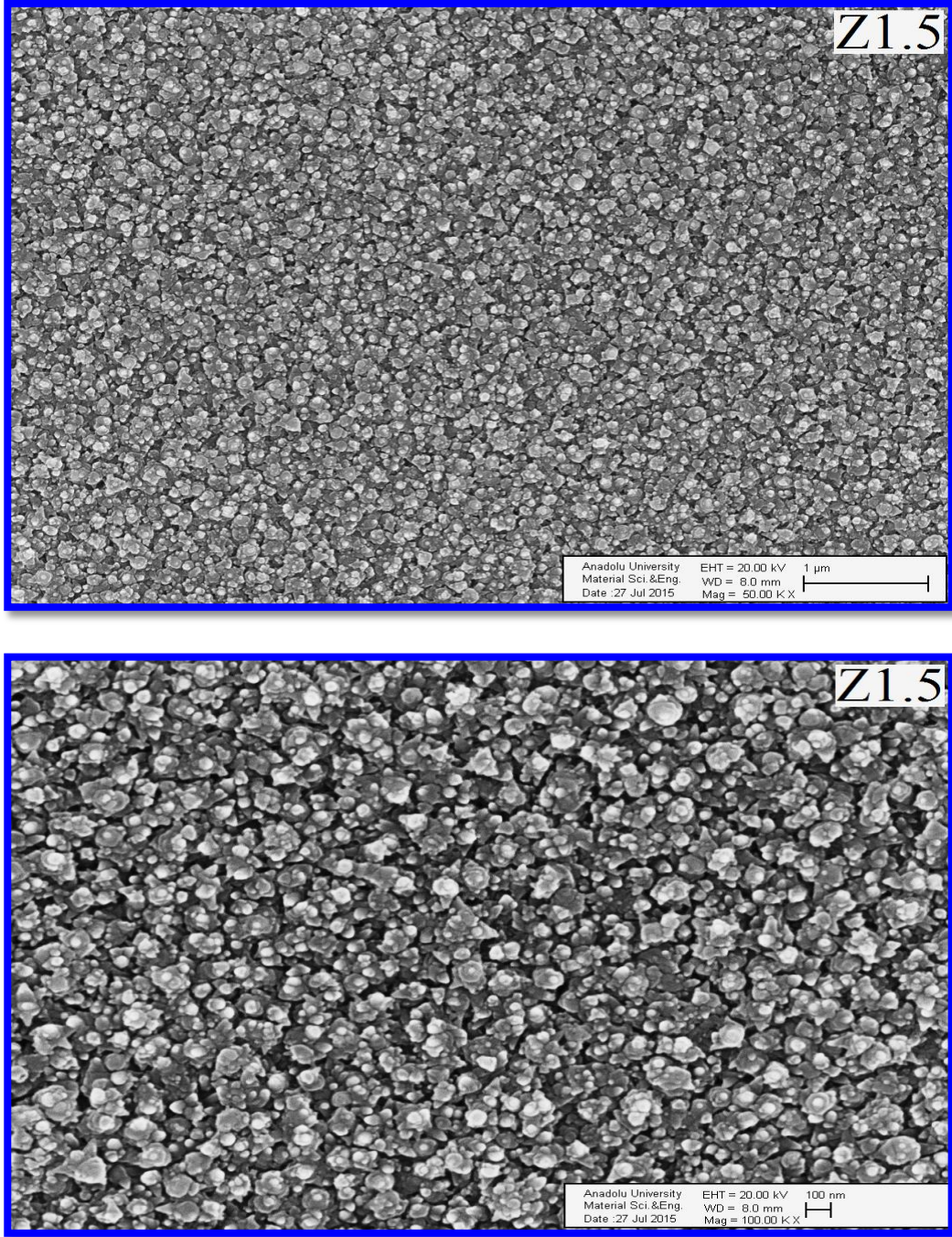
Şekil 5.11. Z0.5 filmlerine ait SEM görüntüleri.

%0.5 bor katkılı ZnO:B filmlerinin SEM görüntülerinde ise, bor katkısı ile homojen yapının varlığını koruduğu ancak Z0 filmlerinden farklı olarak, filmlerin yüzeylerinde oluşan nanokristal pul olarak adlandırılan bölgelerin yerine daha büyük parçacık boyutuna sahip yuvarlak geometriye sahip bir yapının olduğu görülmektedir.



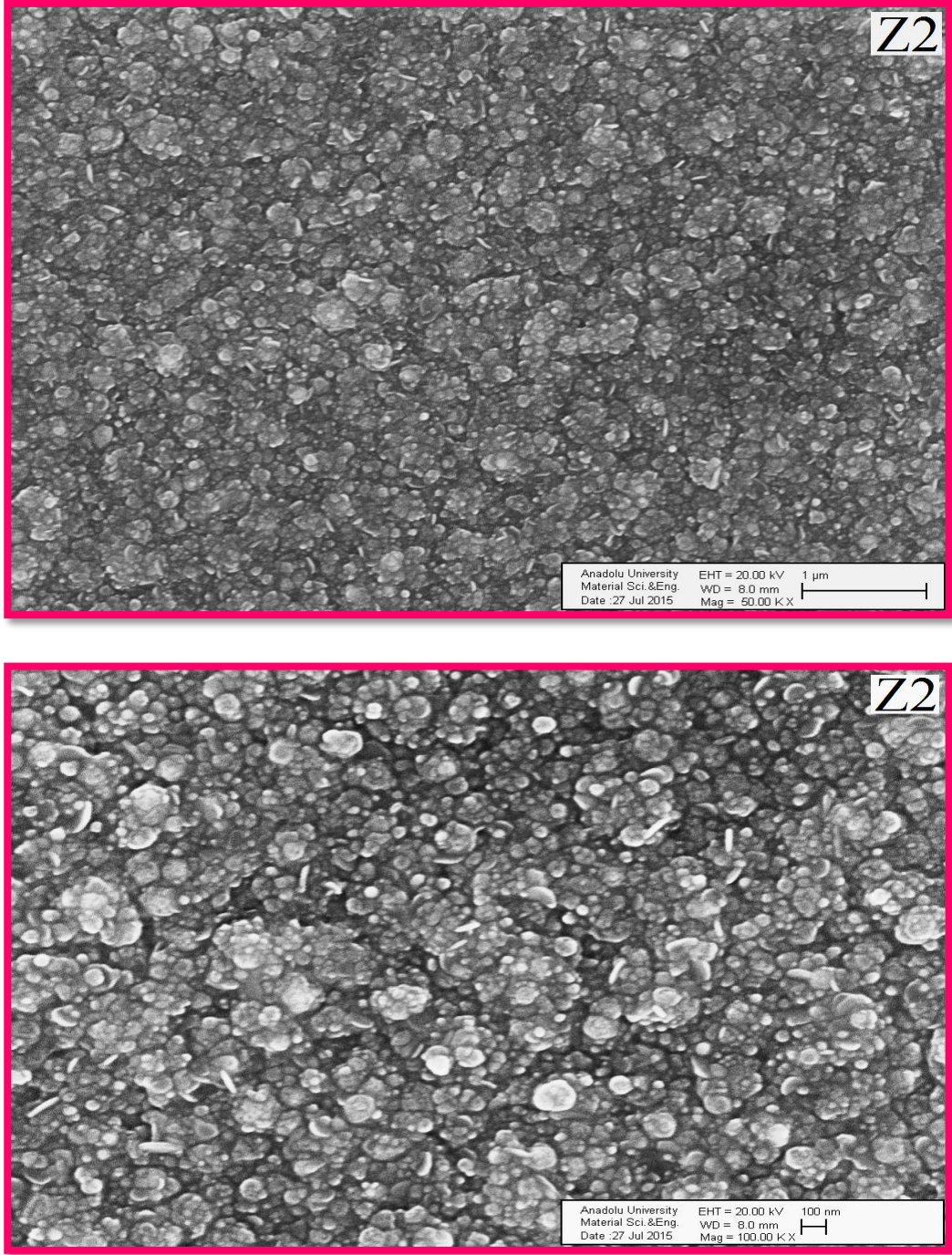
Şekil 5.12. Z1 filmlerine ait SEM görüntüleri.

%1 bor katkılı ZnO filmlerinin görüntüleri incelendiğinde ise, Z0.5 filmlerinde görülen yuvarlak geometrili şekillerin yanısıra farklı boyutlara sahip parçacıkların da oluştuğu görülmektedir. Bu oluşumların Z0.5 filmlerindeki yapıdan farklı olarak üstüste yığılma gösterdiği dikkat çekmektedir.



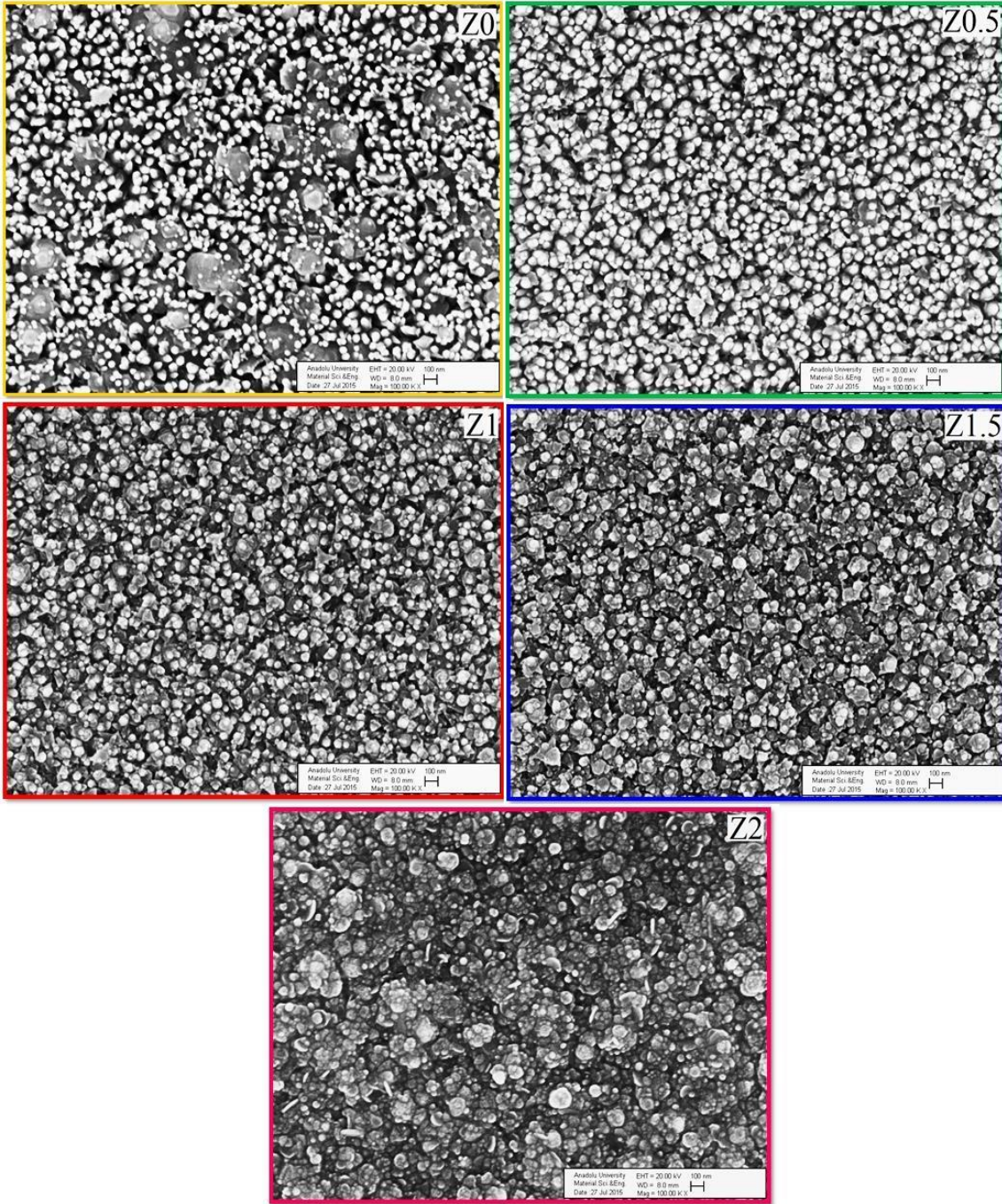
Şekil 5.13. Z1.5 filmlerine ait SEM görüntüleri.

Z1.5 filmine ait SEM görüntüsünde, film yüzeyinin Z1 filmlerinde görülen geometriye benzer yapıda olduğu ve üstüste yığılmaların daha belirgin hale geldiği görülmektedir.



Şekil 5.14. Z2 filmlerine ait SEM görüntüleri.

Z2 filmine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzey üzerinde farklı büyüklükte yuvarlak geometriye sahip gelişigüzel dağılmış bölgelerin ve nanokristal pulların olduğu görülmektedir. Ayrıca, parçacıkların kendi aralarında kümeleşerek yüzeye göre daha yüksek oluşumlar meydana getirdiği ve diğer filmlere kıyasla parçacık boyutlarında artma gözlenmektedir.



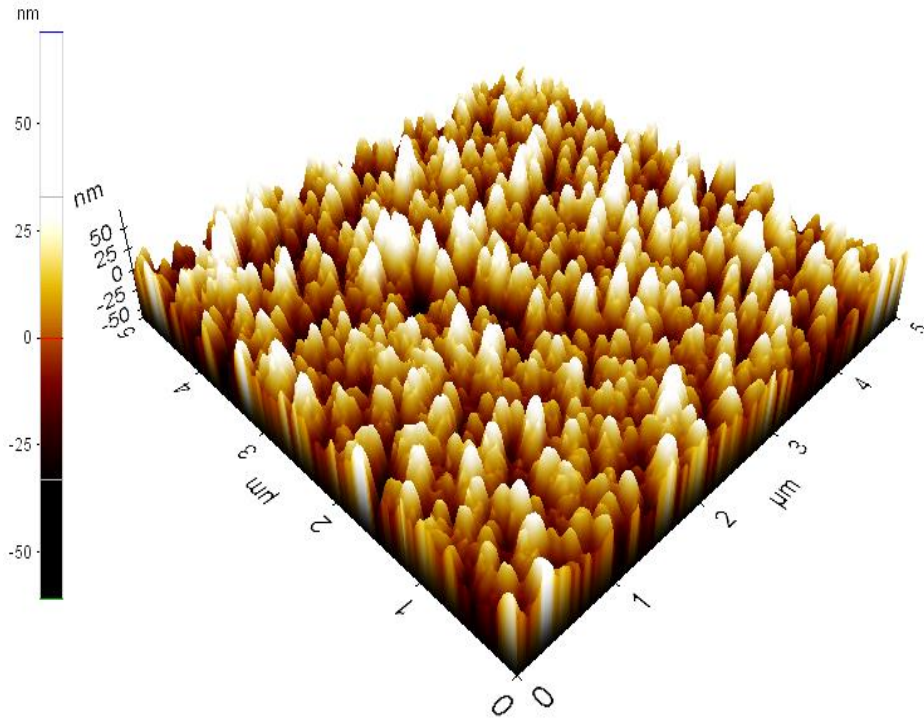
Şekil 5.15. Tüm ZnO:B filmlerine ait SEM görüntüleri.

ZnO:B filmlerinin elemental analizleri EDS cihazı kullanılarak incelenmiştir. Zn ve O elementlerinin ağırlık ve atomik yüzdeleri Çizelge 5.5'te verilmektedir. Çizelge 5.5 incelendiğinde, beklenildiği gibi Zn ve O elementleri film yapısında bulunmaktadır. Ancak hafif bir element olan bor elementinin varlığı EDS spektrumlarında gözlenememektedir.

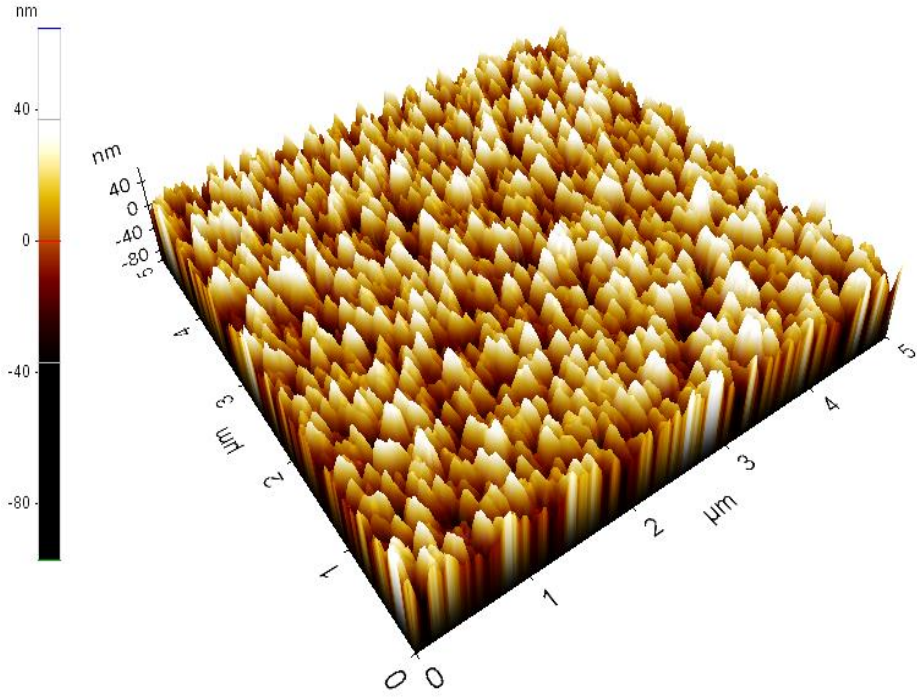
Çizelge 5.5. Zn ve O elementlerinin ağırlık ve atomik yüzde değerleri.

Film	Zn		O	
	Ağırlık %	Atomik %	Ağırlık %	Atomik %
Z0	62,11	32,27	21,90	46,50
Z0.5	70,28	39,19	21,51	49,01
Z1	65,20	34,50	22,89	49,48
Z1.5	61,55	31,39	24,06	50,13
Z2	74,55	43,56	19,90	47,52

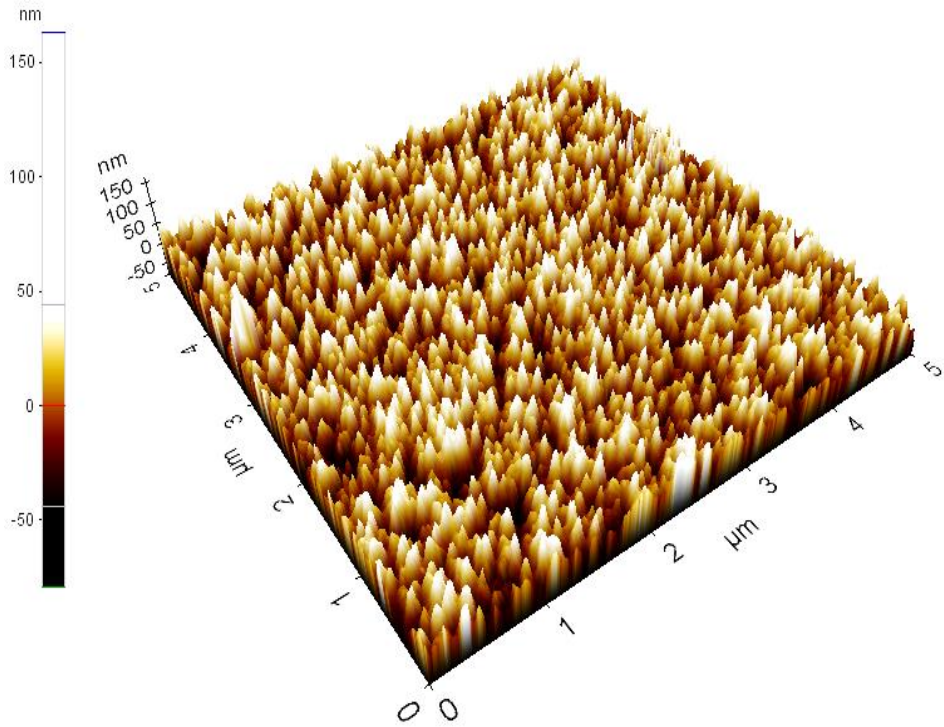
ZnO:B filmlerinin AFM görüntüleri Şekil 5.16-5.20' de verilmektedir. Katkısız ZnO ve ZnO:B filmlerinin AFM görüntüsünden, yüzeyde birbirinden ayırt edilebilir taneli bir yapılanmanın gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca, az da olsa tane boşluklarının (siyah bölgeler) bulunduğu ve tanelerin üst üste binmesi sonucu oluşan yüksek kümelerin (beyaz bölgeler) oluştuğu gözlenmiştir. Üretilen tüm filmlerin oluşum mekanizmasının iğne tipi büyüme (pointed-type) şeklinde gerçekleştiği söylenebilir.



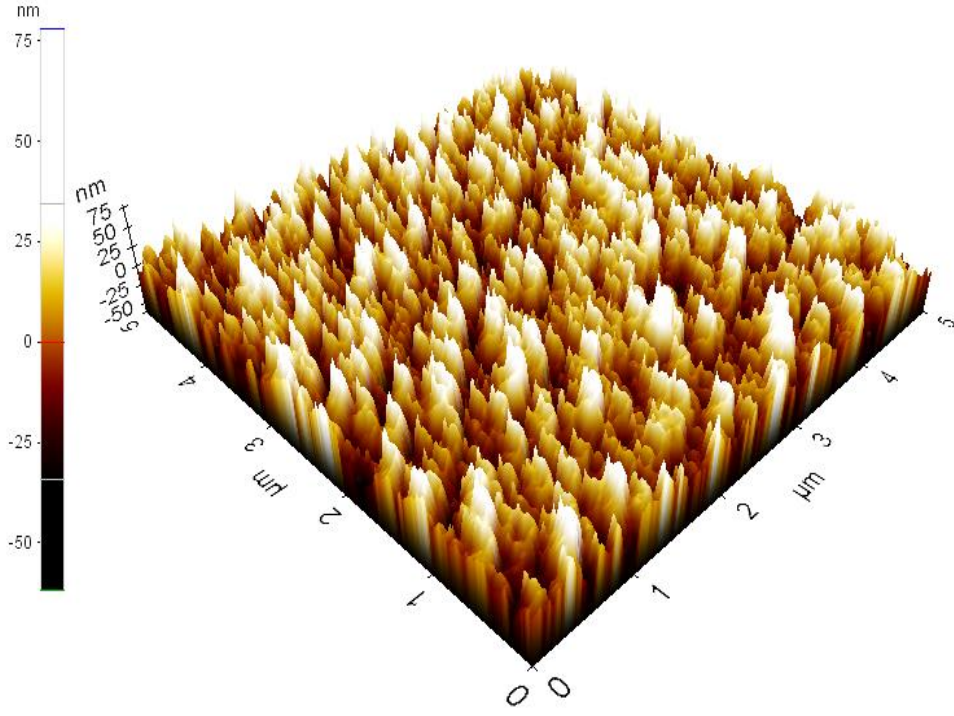
Şekil 5.16. Z0 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.



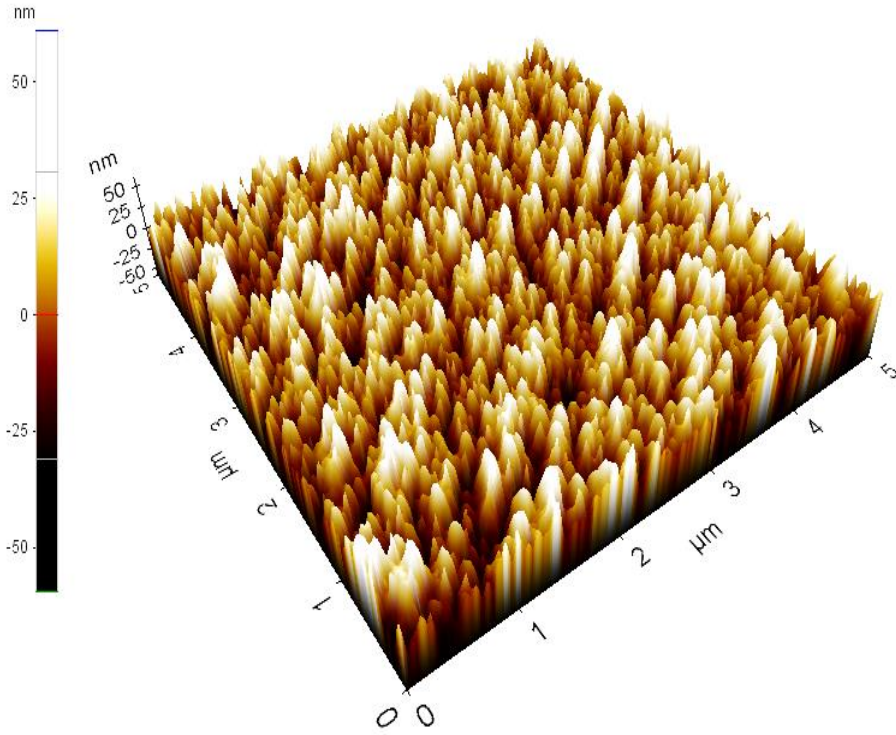
Şekil 5.17. Z0.5 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.



Şekil 5.18. Z1 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.



Şekil 5.19. Z1.5 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.



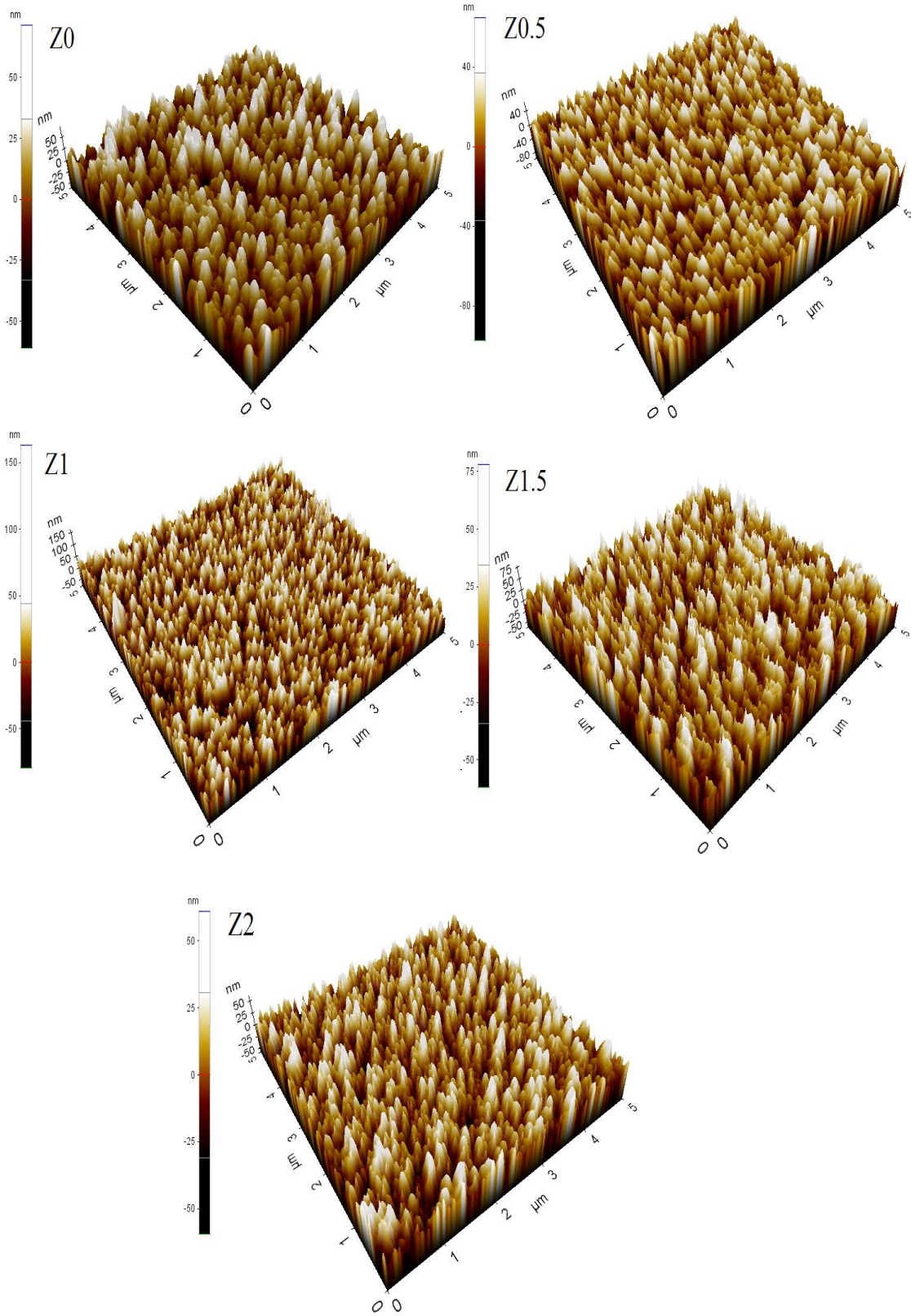
Şekil 5.20. Z2 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.

Z0 filminde ise, bu filmlerin oluşumu esnasında komşu tanelerin bir araya gelmesi ve üst üste binmesi sonucunda oluşan beyaz bölgeler daha geniş ve yükseklikleri düşük olarak yüzeyde görülmektedir. Siyah ve beyaz bölgelerin bu şekilde değişimi bu filmlerin daha küçük pürüzlülük değerine sahip olacaklarının bir göstergesidir. Pürüzlülük değerleri incelendiğinde, en düşük pürüzlülüğe sahip numune Z0 filmleridir. Bor katkılı ZnO filmlerinin AFM görüntülerinden yüzeylerinin birbirlerine benzer özellik sergilediği söylenebilir ve yüzeyde düzenli bir şekilde dağılmış farklı genişlik ve yüksekliklere sahip taneler içeren oluşumlar dikkat çekmektedir. Aynı zamanda, bor katkılı ZnO filmleri içerisinde Z2 filmleri, en düşük pürüzlülüğe sahiptir. Artan bor elementinin, ZnO:B filmlerinin yüzeylerinde görülen taneli yapılanmayı önemli derecede değiştirmedini söyleyebiliriz.

ZnO:B filmlerinin R_q (rms pürüzlülük), R_a (ortalama pürüzlülük) ve R_{pv} (pik-vadi pürüzlülük) pürüzlülük değerleri Çizelge 5.6' da verilmektedir. Çizelge 5.6 incelendiğinde, katkısız ZnO filmlerinde özellikle R_{pv} pürüzlülük değerinin düşük olduğu ve bor elementinin yapıya girmesiyle birlikte arttığı dikkat çekmektedir. Z0 filminin yüzeyinde tane boşluklarının daha az olduğunu, tanelerin yüzeye yükselti olarak daha homojen dağıldığını ve sıkı paketlenmiş tanelerden oluştuğunu göstermektedir. Aynı zamanda, Şekil 5.8'de verilen ZnO:B filmlerinin geçirgenlik spektrumlarında girişim saçaklarının gözlenmesi, filmlerin oldukça homojen bir yapıya sahip olduğu fikrini doğrulamaktadır.

Çizelge 5.6. ZnO:B filmlerinin R_{pv} , R_q ve R_a pürüzlülük değerleri.

Film	R_{pv} (nm)	R_q(nm)	R_a(nm)
Z0	112	12	10
Z0.5	162	19	15
Z1	242	22	18
Z1.5	140	18	14
Z2	121	16	12



Şekil 5.21. ZnO:B filmlerinin üç boyutlu AFM görüntüleri.

5.5. ZnO:B Filmlerinin Elektrik Özellikleri

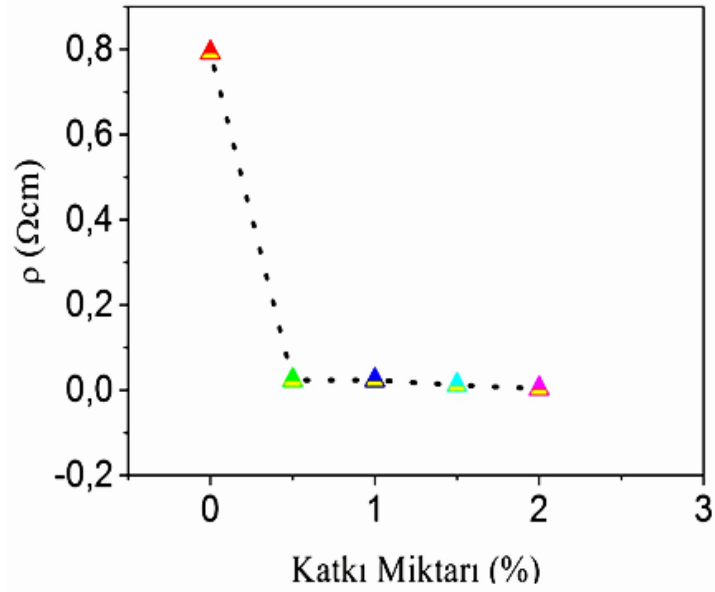
ZnO:B filmlerinin Van der Pauw tekniğine dayalı oda sıcaklığındaki Hall ölçümleri ile belirlenen elektriksel özdirenç, taşıyıcı yoğunluğu, mobilite değerleri ve elektriksel iletim tipleri Çizelge 5.7’de verilmektedir.

Çizelge 5.7. ZnO:B filmlerinin elektriksel özdirençleri, mobiliteleri, taşıyıcı yoğunlukları ve elektriksel iletim tipleri.

Film	ρ (Ωcm)	μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	n (cm^{-3})	İletim Tipi
Z0	$7,92 \times 10^{-1}$	1,48	$5,34 \times 10^{18}$	n
Z0.5	$2,35 \times 10^{-2}$	1,50	$1,77 \times 10^{20}$	n
Z1	$2,35 \times 10^{-2}$	1,42	$1,87 \times 10^{20}$	n
Z1.5	$1,21 \times 10^{-2}$	3,22	$1,61 \times 10^{20}$	n
Z2	$3,55 \times 10^{-3}$	6,97	$2,53 \times 10^{20}$	n

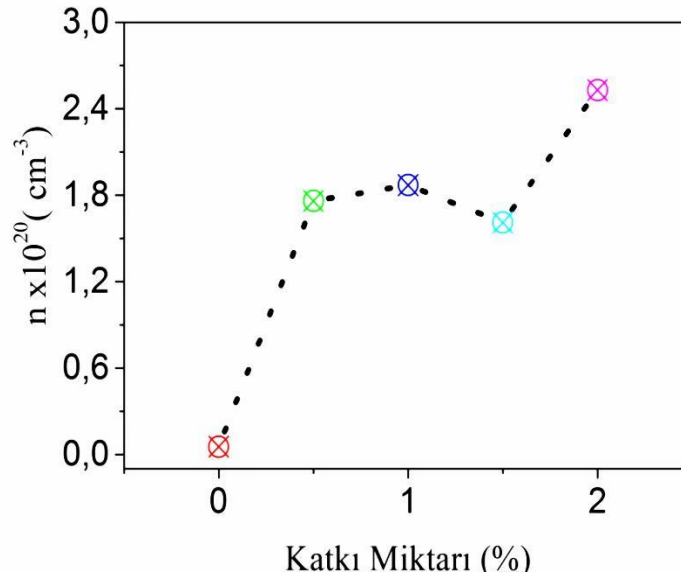
Ayrıca tüm filmlerin özdirenç, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerlerinin katkı miktarına bağlı değişim grafikleri Şekil 5.22-24’te gösterilmektedir. Çizelge 5.7 ve Şekil 5.22-24 incelendiğinde, ZnO filmlerinin elektriksel özellikleri üzerinde bor elementinin önemli bir etki oluşturduğu belirlenmiştir. Çizelge 5.7’ den ZnO filmlerinin özdirenç değerlerinin bor katkısı ile birlikte azalma gösterdiği, özellikle % 2 bor katkı oranının (Z2) ~100 katlık bir azalma etkisi oluşturduğu görülmektedir. Kim vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada da minimum özdirenç değerinin %2 bor katkılı ZnO filmine ait olduğu görülmüştür.

Özdirençteki bu azalışın sebebi olarak, bor elementinin yapıya girmesi ile taşıyıcı yoğunluklarının artması olduğunu söyleyebiliriz. Şöyle ki, özdirenç değerindeki bu düşüşün, temel olarak örgüdeki Zn^{+2} yerine B^{+3} iyonlarının yerleşmesi sebebiyle iletim mekanizmasına daha fazla serbest elektron sağlanmasından kaynaklanmaktadır. Yapıya giren bor elementinin donör etkisi oluşturarak serbest elektronların sayısını arttırdığını düşünmekteyiz. Aynı zamanda, bu görüş Hall ölçümleri ile de doğrulanmaktadır.



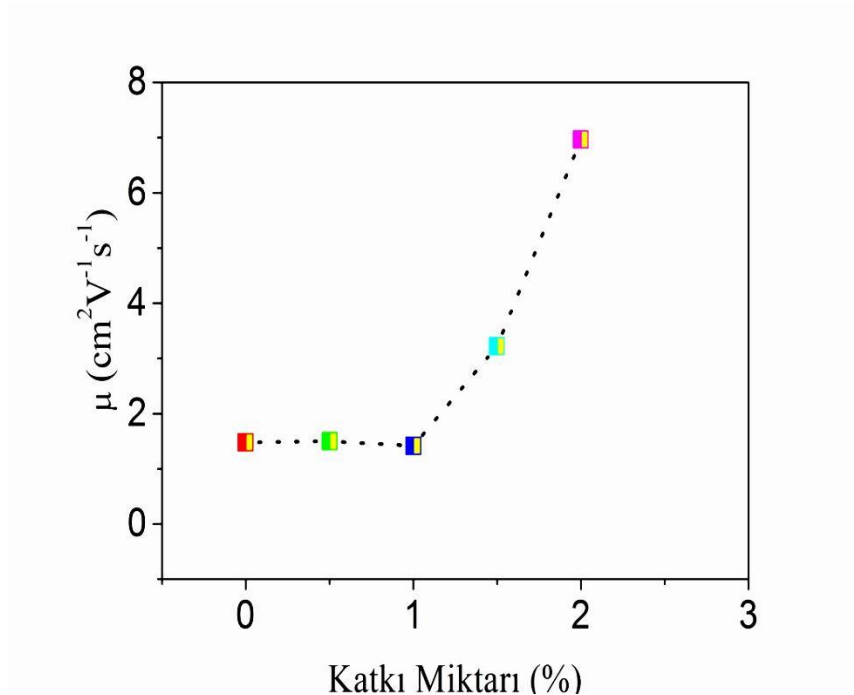
Şekil 5.22. ZnO:B filmlerinin elektriksel özdirençlerinin katkı miktarına bağlı değişimi.

Şekil 5.23' te, ZnO filmlerine bor katkılanması sonucunda, ZnO:B filmlerine ait taşıyıcı yoğunluklarının katkısız ZnO filmlerine kıyasla arttığı ve en yüksek artışın %2 bor katkılı ZnO'e ait olduğu görülmektedir. Bu çalışmada üretilen tüm ZnO:B filmlerinin taşıyıcı yoğunluğu değerlerinin genel olarak literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir (Huang vd., 2012; Yu vd., 2013).



Şekil 5.23. ZnO:B filmlerinin taşıyıcı yoğunluklarının katkı miktarına bağlı değişimi

ZnO:B filmlerinin mobilite değerlerinin katkı miktarına bağlı değişim grafiği Şekil 5.24'te verilmektedir. Şekil 5.24'te Z0, Z0.5 ve Z1 filmlerinin mobilite değerlerinin birbirine yakın olduğu, ancak daha yüksek bor katkı oranlarına sahip Z1.5 ve Z2 filmlerinde ise mobilite değerlerinin arttığı görülmektedir. ZnO filmlerine B katkılanması sonucunda hem taşıyıcı yoğunluk değerleri hem de mobilite değerleri artış göstererek, ZnO:B filmlerinin elektriksel iletkenliğine olumlu katkı sağlamışlardır. Ayrıca, genel olarak tüm ZnO:B filmlerinin mobilite değerlerinin literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir (Gaikwad vd., 2012; Tsay ve Hsu, 2013; Kim vd., 2009).

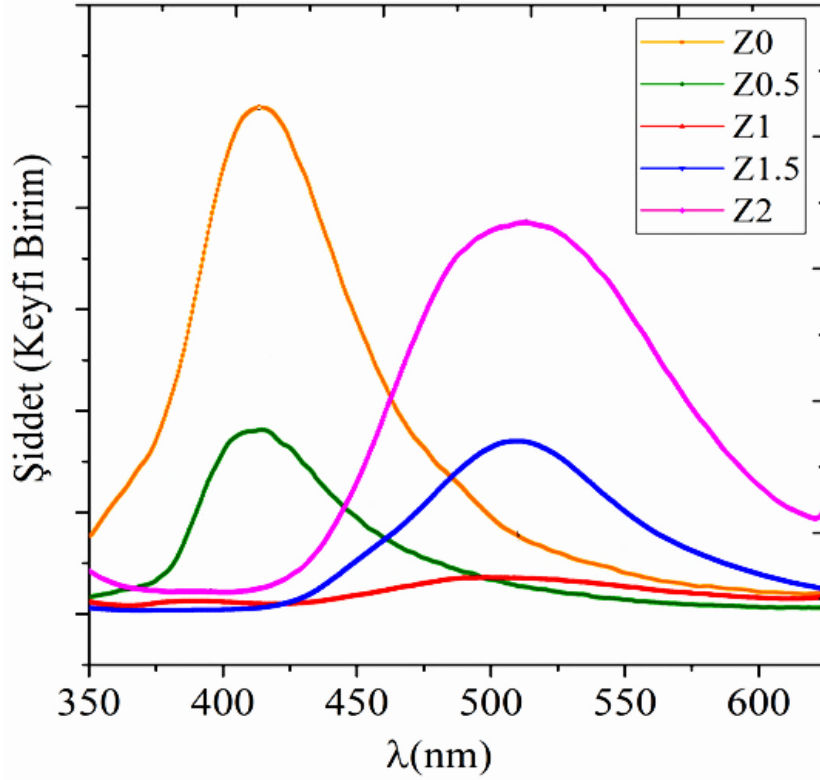


Şekil 5.24. ZnO:B filmlerinin mobilite değerlerinin katkı miktarına bağlı değişimi.

5.6. ZnO:B Filmlerinin Lüminesans Özellikleri

Bu çalışmada ZnO:B filmlerinin oda sıcaklığında, 3,82 eV' luk uyarma enerjisi ile alınan Floresans spektrumları (FL) incelenerek, kristal yapının ve doğal kusurların floresans üzerindeki etkisi araştırılmıştır. ZnO:B filmlerinin oda sıcaklığı FL spektrumları Şekil 5.25'de verilmiştir. FL spektrumları incelendiğinde, ZnO:B filmlerinde tüm dalgaboyu aralığı için bazı emisyon pik pozisyonlarının olduğu görülmektedir. Katkısız ZnO filmlerinde ~410 nm (3,02 eV) dalgaboyunda bir UV emisyon piki olduğu belirlenmiştir. UV emisyon pikinin genel olarak, yakın bant kenarı (near band edge-NBE)

emisyondan ya da serbest eksitonların yeniden birleşiminden (recombination) kaynaklanmaktadır (Tarwal vd., 2014; Wang ve Zhang, 2009; Lee ve Tu, 2007). Aynı zamanda, ZnO filmlerinde UV emisyonun genellikle kristalleşme seviyesi oldukça yüksek olan ve tuzak yoğunluğu küçük olan filmlerde gözlenmektedir (Tarwal vd., 2011; Vanheusden vd., 1996; Mousavi vd., 2011; Hurle, 1993; Park vd., 2002; Lei vd., 2008). Şekil 5.25’ te Z0 filmine ait UV emisyon pikinin şiddeti, bor katkılı ZnO filmlerinin UV emisyon pik şiddetlerine oranla daha belirgin olduğu görülmektedir. Bu durumun, kristallenme seviyesinin diğer filmlere göre daha iyi olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Bölüm 5.2’de filmlerin kristallenme seviyelerini gösteren XRD desenleri de bu durumu desteklemektedir.



Şekil 5.25. ZnO:B filmlerinin oda sıcaklığı FL spektrumları

ZnO:B filmlerinin FL spektrumları incelendiğinde ise, yapıya bor elementinin girmesi ile birlikte % 0.5 bor katkılı ZnO filmlerinde, UV emisyon piklerinin pozisyon olarak değişmediği, ancak şiddetinde önemli derecede bir azalış olduğu görülmektedir. %1 bor katkılı ZnO filmlerinde ise, UV emisyonunun varlığını gösteren pikin şiddetinin katkısız ve % 0.5 bor katkı oranlarına sahip ZnO filmlerine göre oldukça azaldığı

görülmektedir. Bu durumun ise belirtilen katkı oranlarında üretilen filmlerin kristalleşme seviyelerinin bozulmasından ve yapıdaki görünür tuzak seviyelerinin varlığından kaynaklandığını söyleyebiliriz. UV emisyon pikinin şiddetinin düşük olması, filmlerin yapısında doğal olarak bulunan ve görünür bölgede aktif rol alan derin tuzakların bulunmasından kaynaklandığı literatürde de bilinmektedir (Egelhaaf ve Oelkrug, 1996; Mousavi vd., 2011; Hurlle, 1993; Park vd., 2002; Willander vd., 2010).

Z1 filmlerinde ~392 nm (3,16 eV) dalgaboyunda oldukça zayıf bir UV emisyon pikinin yanısıra, ~498 nm (2,49 eV) dalgaboyunda geniş ve düşük şiddetli bir yeşil emisyon pikinin olduğu da belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 5.26'da görüldüğü gibi Z1.5 ve Z2 filmlerinde ~512 nm (2,42 eV) dalgaboyunda geniş bir yeşil emisyon olduğu belirlenmiştir. %2 bor katkılı ZnO filmlerinde gözlemlenen yeşil emisyonlar; dönör etkisi oluşturan oksijen boşluklarının (Muthukumaran ve Gopalakrishnan, 2012; Mousavi vd., 2011; Elilarassi ve Chandrasekaran, 2011; Li vd., 2009; Roro vd., 2008; Wang, 2004) olduğunu gösterir. Görünür derin seviye emisyonlarından olan yeşil emisyon hem film üretimi esnasında oluşan safsızlıklar hem de oksijen boşluğu gibi kusurlar katkıda bulunabilir (Singh ve Chakrabarti, 2013).

Özellikle en yüksek bor katkısına sahip olan Z2 filminde, yeşil emisyon pikinin şiddetinin artması donör etkisi oluşturan oksijen boşluklarının yoğunluğunun artması fikrini akla getirmektedir. Bu durum özellikle yüksek bor katkılı filmlerde taşıyıcı yoğunluğunu arttırma etkisi oluşturarak, elektriksel iletkenliklerinin artmasına sebep olabilir. Nitekim Bölüm 5.5'de verilen ZnO ve ZnO:B filmlerinin elektriksel özdirenç değerleri incelendiğinde, %2 bor katkılı Z2 filminin özdirenç değerlerinde katkısız ZnO filmine göre 100 kat kadar bir azalma olduğu görülmektedir. Dolayısıyla taşıyıcı yoğunluğunun yüksek olduğunu bildiğimiz Z2 filminde bu durum beklenen bir sonuçtur.

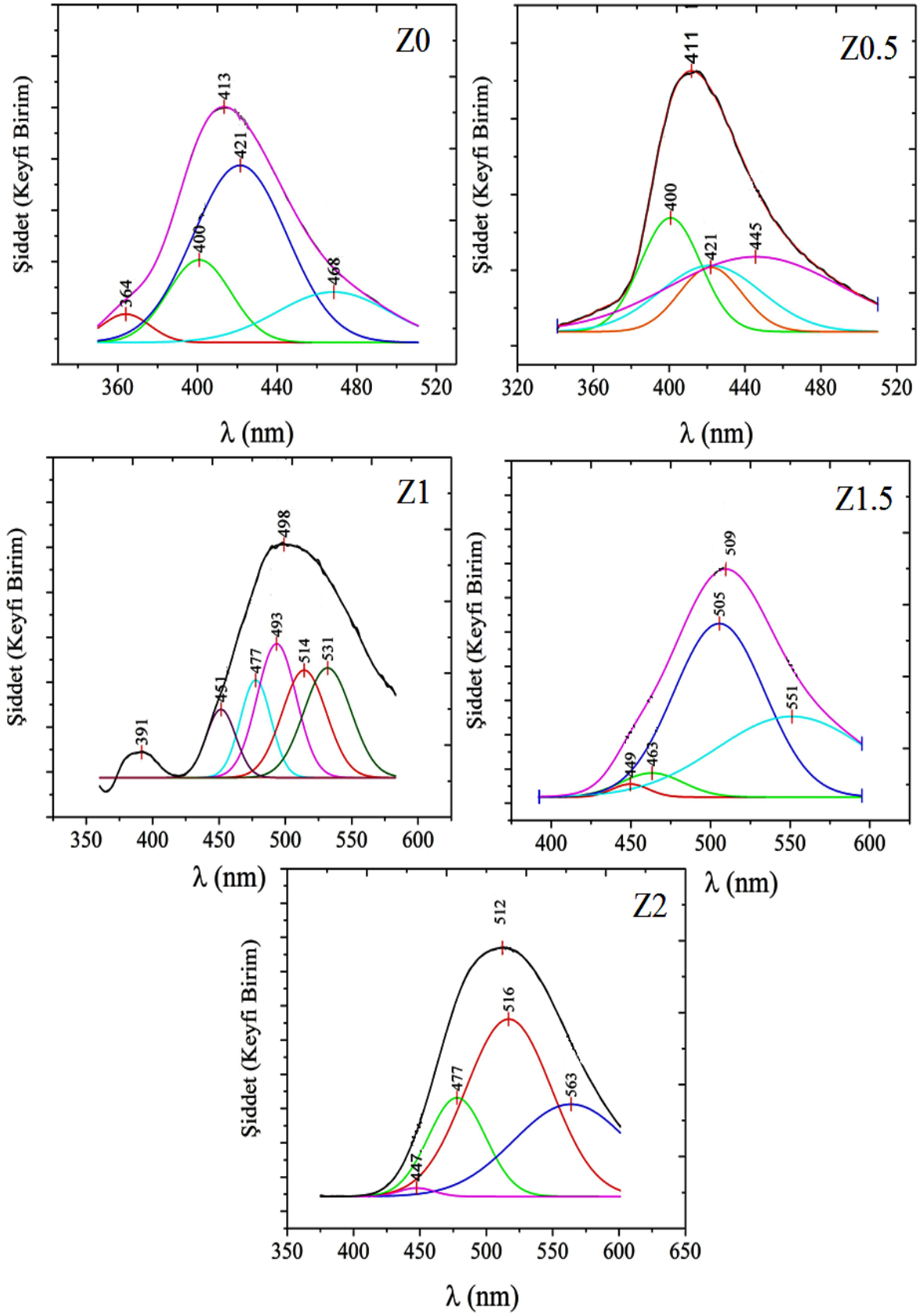
Tüm ZnO ve ZnO:B filmleri içerisinde en şiddetli UV emisyon piki en yüksek özdirence sahip olan katkısız ZnO filminde gözlenmektedir. Bu tür özdirençcin daha yüksek olduğu filmlerde UV emisyon baskınken, özdirenç düştükçe yeşil emisyon baskın hale gelmektedir. Bu durumun, filmlerde bor katkısıyla birlikte görülen tane boyutunda azalma ve dolayısıyla kusur merkezlerinin artmasından kaynaklandığı söylenebilir (Zebbar vd.,

2015). Nitekim, Bölüm 5.2'deki Çizelge 5.3'te verilen tane boyutu değerlerinde, bor katkısıyla birlikte gözlenen azalış bu durumu desteklemektedir.

ZnO ve ZnO:B filmlerinin UV emisyon ve görünür emisyon piklerini incelemek için multipik Gaussian eğri fitleme (Gaussian curve fitting) analiz metodu kullanılarak eğri uyumu işlemi yapılmıştır. Yapılan eğri uyumu işlemi sonucunda her filmin ana emisyon pikini oluşturan alt pikler elde edilmiştir. Her bir filme ait spektrumun alt pikleri ve bu piklere ait değerler Şekil 5.26' da görülmektedir. Şekil 5.26 incelendiğinde; Z0 ve Z0.5 filmlerine ait spektrumlarda dört adet alt pik gözlenmektedir. Her iki filmde de görülen ~421 nm civarında yer alan alt pik, ara durum bor atomuna atfedilebilir (Gao vd.,2011). Sırasıyla Z0 ve Z0.5 filmlerine ait ~445nm ve ~468 nm dalga boyunda yer alan alt pikler ise mavi emisyonla atfedilebilir. ZnO:B filmlerinde, yukarıda bahsedilen tüm emisyon tipi ve kristal kusurları Çizelge 5.8'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.8. ZnO:B filmlerinin FL spektrumlarında gözlenen emisyonlar ve kristal kusurları

Dalga boyu λ(nm)	Gözlenen Emisyon Tipi	Kristal kusuru	Kaynaklar
380-420 nm	UV emisyon	-	Tarwal vd., 2011; Vanheusden vd., 1996; Hurle, 1993; Park vd., 2002; Lei vd., 2008
440-480 nm	Mavi emisyon	Çinko aradurum (Zn _i)	Gao vd., 2011
490-580 nm	Yeşil emisyon	Oksijen boşluğu (V _o)	Muthukumar ve Gopalakrishnan, 2012; Mousavi vd., 2011; Elilarassi ve Chandrasekaran, 2011; Li vd., 2009; Roro vd., 2008; Wang, 2004



Şekil 5.26. ZnO:B filmlerinin Gaussian analizine ait FL spektrumları

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, son yıllarda teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyeli yüksek olan saydam iletken oksitler “TCO” içerisinde kendine önemli bir yer bulan ZnO filmleri, ekonomik ve uygulaması kolay olan UKP ile üretilmiştir. UKP tekniği ile üretilen filmlerin kalitesi; püskürtme hızı, taban sıcaklığı, taşıyıcı gaz, püskürtme süresi, katkı türü ve miktarı, püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklık, çözelti molaritesi gibi deney parametrelerine sıkı bir şekilde bağlıdır. Bu nedenle elde edilen ZnO filmlerinin fiziksel ve elektriksel özelliklerini iyileştirmek amacı ile bor elementi ile dört farklı oranda katkılama işlemi yapılmıştır. Katkı oranları % 0.5, %1, %1.5 ve %2 olarak seçilmiştir. ZnO filmlerinin özellikleri üzerine, bor katkı oranlarının etkisini araştırmak için yapısal, optik, yüzeysel ve elektriksel analizler gerçekleştirilmiştir.

ZnO:B filmlerinin kristallenme seviyelerini incelemek ve bazı yapısal parametrelerini belirlemek için XRD desenleri alınmıştır. XRD desenleri kullanılarak, örgü sabitleri (a , b , c), tane boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu (δ), makro gerilme $\langle e \rangle$ ve yapılanma katsayısı (TC) değerleri hesaplanmış ve bu değerler yardımıyla yapısal özellikleri açıklanmıştır. Filmlerin XRD desenleri incelenerek, tüm filmlerin farklı şiddetlere sahip pikler içeren polikristal yapıda oluştukları ve (002) yönünde tercihli yönelim sergiledikleri belirlenmiştir. Hekzagonal yapıda oluşan ZnO:B filmlerinin örgü sabitlerinin ve c/a oranlarının ASTM kartlarında verilen değerler ile uyumlu oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca yapıda bor elementine veya onun oksitlerine ait herhangi bir faza rastlanmamıştır. ZnO filmlerinin kristallenme seviyelerinin çok iyi düzeyde olduğu ancak bor katkılı ZnO filmlerinde katkısız ZnO filmlerine göre kristallenme düzeylerinde bir azalma olduğu görülmüştür.

ZnO:B filmlerinin bant yapılarını incelemek amacıyla görünür bölgede geçirgenlik spektrumları alınmış ve optik metot yardımıyla optik bant aralığı değerleri hesaplanmış ve 3,24 eV ile 3,31 eV değerleri arasında olduğu belirlenmiştir. Üretilen tüm filmlerin direkt bant geçişli malzemeler olduğu belirlenmiştir. Bu özellik fotovoltaik güneş pili

uygulamalarında istenen bir durumdur. Görünür bölgede Z0 filminin geçirgenliğinin yüksek olduğu ve yapıya bor elementinin girmesi ile geçirgenlik değerlerinde artış olduğu belirlenmiştir. Geçirgenlik değerlerindeki artışın, filmlerin iç kısımlarındaki saçılma yolu ile gerçekleşen kayıpların az olmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca bor katkısı ile optik bant aralığı değerlerinde bir artış olduğu belirlenmiştir. Buradan özellikle Z2 filminin optoelektronik uygulamalarda ve fotovoltaiik güneş pillerinde güneş ışığından daha çok yararlanma imkânı sağlayabileceği sonucuna varılmıştır.

Teknolojik uygulamalarda kullanılacak yarıiletken filmlerin kalınlıkları; elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri önemli derecede etkilediği için, hassas olarak belirlenmesi gerekir. Bu çalışmada ZnO:B filmlerinin kalınlıkları, spektroskopik elipsometri tekniği ve Cauchy-Urbach modeli kullanılarak yüksek duyarlılıkla belirlenmiştir. Tüm filmler için spektroskopik elipsometre cihazı ile elde edilen deneysel ve teorik Δ değerleri arasındaki uyumun iyi olduğu, ancak değerler arasında küçük sapmalar olduğu görülmüştür. Bu sapmaların; filmlerin üretilmesinde kullanılan üretim tekniğinden, taban olarak kullanılan geçirgen cam tabanlardan kaynaklanan geri yansımalarından, filmlerin depolarizasyon etkilerinden, yüzeylerindeki pürüzlülüğünden, tane sınırlarından ve yüzey morfolojilerinden kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. ZnO ve ZnO:B filmlerinin 197-302 nm arasında değişen kalınlık değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca artan bor katkısı ile filmlerin 1200-1600 nm dalga boyu aralığındaki ortalama kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinde az da olsa bir değişim gözlenmiştir.

ZnO:B filmlerinin yüzeysel özelliklerini belirlemek amacı ile alınan AFM görüntülerinden, tüm filmlerin yüzeylerinde birbirine yakın genişlik ve yüksekliklere sahip ayırt edilebilir tanelerin oluştuğu ve özellikle tüm filmler arasında katkısız ZnO filmlerin en düşük pürüzlülük değerlerine sahip yüzeyler olduğu belirlenmiştir. Bu durumun güneş pili uygulamalarında bir avantaj olarak kendini göstereceği düşünülmüştür.

ZnO:B filmlerinin Van der Pauw tekniğine dayalı oda sıcaklığındaki Hall ölçümlerinden n-tipi malzemeler oldukları belirlenmiştir. Ayrıca Hall ölçümlerinden faydalanarak elektriksel özdirenç, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerleri hesaplanmış ve ZnO filmlerinin elektriksel özellikleri üzerinde bor elementinin önemli bir etki oluşturduğu

belirlenmiştir. ZnO filmlerinin elektriksel özdirenç değerlerinin özellikle % 2 Bor katkı oranında ~100 katlık bir azalma gösterdiği belirlenmiştir. Özdirençteki bu azalışın yapıya giren B^{+3} iyonunun Zn^{+2} ile yer değiştirmesinden kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca bor katkısı ile ara durum B^{+3} veya ara durum Zn^{+2} ya da oksijen boşluğu (V_0) gibi kusurların da taşıyıcı yoğunluklarını arttırarak iletkenlik değerlerinin yükselmesine dolayısıyla özdirenç değerlerinin azalmasına sebep olabileceği düşünülmüştür. Bu görüşün Hall etkisi ölçümleri ile de doğrulandığı ve beklenildiği gibi bor elementinin etkisi ile taşıyıcı yoğunluklarının arttığı ve FL ölçümleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. FL ölçümlerine göre, Z1.5 ve Z2 filmlerinde yeşil emisyonların gözlenmesi ve yeşil emisyonu temsil eden pik şiddetinin yükselmesini donör etkisi oluşturan oksijen boşluklarının yoğunluğunun artışından kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Ulaşılan bu verilerden, bor katkısının, filmlerin elektriksel özdirenç değerlerinde azalışa neden olduğu görülmüştür. Katkısız ve ZnO:B filmlerinin elektriksel özelliklerinin incelenmesi sonucunda, ZnO filmlerinin iletkenliklerinin iyi olduğu ve özellikle ZnO içerisine bor elementinin katılanması ile iletkenliklerinin daha da arttığı ve en iyi iletkenliğe sahip olan filmlerin %2 bor katkılı ZnO filmleri olduğu belirlenmiştir.

ZnO:B filmlerinin oda sıcaklığında alınan FL spektrumları incelenerek, özellikle kristal yapısı en iyi olan katkısız Z0 filmlerinde UV emisyon pikinin şiddet olarak belirgin olduğu görülmüştür. UV emisyon piki şiddetinin, kristallenme seviyeleri daha düşük olan %0.5 ve % 1 bor katkılı ZnO filmlerinde Z0 filmine göre azaldığı gözlenmiştir. Genel olarak B katkı elementinin ZnO filmlerinin bant aralığı bölgesindeki tuzak dağılımlarını etkilediği sonucuna varılmıştır.

ZnO:B filmlerinin SEM ile yüzey görüntüleri incelenmiş ve elementel analizleri EDS spektrumları ile yapılmıştır. SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda, katkısız ZnO filmlerin yüzeylerinin homojen olduğu ve yüzey üzerinde hemen hemen aynı büyüklükte yuvarlak geometriye sahip tanecikli bir yapılanma olduğu tespit edilmiştir. ZnO:B filmlerinin görüntüleri incelendiğinde ise, üst üste yığılmaların Z0 numunesine göre daha belirgin olduğu görülmüştür. Tüm filmlerin EDS spektrumları incelendiğinde ise başlangıç püskürtme çözeltisi içinde bulunan elementlerin katı filmler içerisinde de var olduğu belirlenmiştir. Ancak hafif bir element olan bor elementinin etkilerinin görülmesine rağmen varlığı EDS spektrumlarında gözlenememiştir.

Fotovoltaik uygulamalarda kullanılacak yarıiletken filmlerin yüksek optiksel geçirgenliğe ve düşük elektriksel özdirence sahip olması istenir. Fotovoltaik uygulamalar için en uygun filmlerin ZnO:B filmleri olduğu, elektrik, optik ve yapısal özellikler açısından bu çalışmadaki en uygun katkı oranının %2 olduğu belirlenmiştir. Bu sebepten dolayı fotovoltaik güneş pillerinde Z2 filmlerinin geçirgen ön kontak olarak kullanılabilecekleri sonucuna ulaşılmıştır.

6.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile farklı bor katkı oranlarında üretilen ZnO:B filmlerinin fiziksel özelliklerinin bor katkı oranına bağlı olarak bazı değişiklikler gösterdiği belirlenmiştir.

Günümüzde maliyeti yüksek ve üretimi zor olan tek kristal güneş pillerine yarıiletken ince film güneş pilleri alternatif olarak gösterilmektedir. Yarıiletken ince film güneş pillerinde kullanılacak olan yarıiletken malzemelerin hem basit ve ekonomik bir üretim tekniği ile yüksek kristallenme seviyesine ve uygun fiziksel özelliklere sahip olarak elde edilmesi hem de üretilen malzemelerin fiziksel özelliklerinin araştırma/geliştirme çalışmalarının yapılması gerekmektedir. Bu sebeplerden dolayı bu tez çalışmasında güneş pillerinde yüksek kullanım potansiyeline sahip TCO grubu yarıiletken malzemelerden biri olan ZnO üretimi ve bazı fiziksel özellikleri üzerine bor katkısı etkisinin incelenmesi üzerine araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmıştır.

Bu çalışmada, ülkemizde bol bulunan ve düşük maliyetli olması ile öne çıkan elementlerden biri olan bor katkı elementi kullanılarak oldukça yüksek kristallenme seviyesine sahip ZnO:B filmlerinin üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Üstelik literatüre göre daha düşük taban sıcaklığında ve kaliteli filmlerin üretimi başarılmıştır.

Elde edilen tüm filmlerin optik, yapısal, yüzeysel ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi sonucunda, katkı elementi cinsi ve miktarının ZnO filmlerinin fiziksel özelliklerini önemli derecede etkilediği belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin uygun opto-elektronik özelliklerinden dolayı güneş pillerinde ön kontak kaplamalar olarak kullanılabilecekleri sonucuna varılmıştır. Teknolojik uygulamalarda önemli bir yeri olan

polikristal yarıiletken film üretimine yönelik bu çalışma, özellikle maliyet açısından pahalı vakumlu sistemlere alternatif ZnO filmlerinin üretilmesi ve farklı elementlerle katkılama imkânı ile özelliklerinin değiştirilmesine olanak sağlaması açısından önem arz etmektedir.

Ayrıca daha kaliteli filmler elde etmek ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için, filmler uygun metal buharında, azot veya hidrojen atmosferinde ya da termal olarak tavlama işlemine tabi tutulabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akyüz, İ., 2005, CdO Filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 119.
- Al-Ghamdi, A. A., Al-Hartomy, O. A., Okr, M. E., Nawar, A.M., El-Gazzar, S., 2014, Semiconducting properties of Al doped ZnO thin films, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131, 512–517.
- Ambacher, O., 1998, Growth and applications of group III-nitrides, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31, 2653-2710.
- Anderson, C. A., Hasler, M. F., 1966, *Proceedings 4th Intl. Conf. on X-ray Optics and Microanalysis*, Hermann, Paris, 310.
- Arya, S.P.S., Hintermann, H.E., 1990, Growth of Y-Ba-Cu-O Superconducting Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Thin Solid Films*, 193(1-2), 841-846.
- Ashour, M. A., Kaid, N. Z., El-Sayed, Ibrahim, A. A., 2005, Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science*, 252.
- Askeland, D.R., 1998, *Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri*, (Çev. M. Erdoğan), Cut 2, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti., Ankara, s.712.
- Azam, R.M.A., Bashara, N.M., 1987, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, New York.
- Azzam, D., Bashara, R.M.A, 1977, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam.
- Bacaksiz, E., Aksu, S., Yılmaz, S., Parlak, M., Altunbas, M., 2010, Structural, optical and electric al properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 518, 15, 4076-4080.
- Balkenende A.R., Bogaerts, A. A., Scholtz, M. B., Tijburg, J.J., Willems R.R.M., vd.,1996, Thin MgO layers for effective hopping transport of electrons, *Philips Journal of Research*, 50,365-373.
- Bandyopadhyay, S., Paul, G.K. and Sen, S.K., 2002, Study of optical properties of some sol-gel derived films of ZnO, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 71, 103-113.
- Barrett, C.S., Massalski, T.B., 1980, *Structure of Metals*, Oxford: Pergamon, p.204.
- Bartels, A., 1995, A procedure for temperature-dependent, differential Van der Pauw measurements, *Journal of Applied Physics*, 4271-4276.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Benramdane, N., Murad, W.A., Misho, R.H., Ziane, M., Kebbab, Z., 1997, A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO, *Materials Chemistry and Physics*, 48, 119-123.
- Binnig, G., Quate, C. F., Gerber C., 1986, Atomic force microscope. In: *Physical Review Letters*. 56, , S. 930–933.
- Blakemore, J.S., 1985, *Solid State Physics*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Bourgine, A., Hichou E., Addou, M., Ebothe, J., Kahouane A., vd, 2002, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Material Chemistry and Physics*, 80, 438-445.
- Bragg, W. and L., 1922, *The diffraction of X-rays by crystals Nobel Lecture*.
- Brendel, R., 2003, *Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells: Physics and Technology*, ISBN: 978-3-527-40376-9, 306.
- Brennan, K. F., *The Physics of Semiconductors with applications to Optoelectronic Devices*, Cambridge University Press, 1999.
- Bube, R.H., 1970. *Photoconductivity of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons Inc., London.
- Buluttekin, M. B., 2008, *Bor Maden Ekonomisi : Türkiye'nin Dünya Bor Piyasasındaki Yeri*, İzmir, Türkiye.
- Bunn, C. W., 1935, Lattice dimensions of zinc oxide. *Proceedings of the Physical Society* 47, 835-842.
- Cağlar, M., İlcan, S., Cağlar, Y., Yakuphanoglu, F., 2011, Boron doped nanostructure ZnO films onto ITO substrate, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 3177–3182.
- Cao, B., Cai, W., Li, Y., Sun, F., Zhang, L., 2005, Ultraviolet-light-emitting ZnO nanosheets prepared by a chemical bath deposition method, *Nanotechnology*, 16, 1734-1738.
- Chamberlin, R. R., Skarman, J. S., 1966, Many sulphides and selenides, *Journal of The Electrochemical Society*, 113, 83.
- Chen, X.L., Xu, B.H., Xue, J.M., Zhao, Y., Wei, C.C., 2007, Boron-doped zinc oxide thin films for large-area solar cells grown by metal organic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 515, 3753–3759.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chun, H., Sasaki, T., Usui, H., Shimizu, Y., Koshizaki, N., 2007, Fabrication of ZnO nanoparticles by pulsed laser ablation in aqueous media and pH-dependent particle size: An approach to study the mechanism of enhanced green photoluminescence, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 191, 66–73.
- Connolly, R., 2003, *Introduction to x-ray powder diffraction*, Spring.
- Cullity B.D. 1996, *X ışınlarının difraksiyonu*, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye, s.664.
- Cullity, B.D., 1978, *Elements of X-Ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing (2nd Ed.), Massachusetts, USA.
- Cullity, B.D., ve Stock, S.R., 2001, *Elements of X-ray diffraction* (3rd ed.), Prentice Hall.
- Çelik, G., Şafak, H., 2002, İnce filmlerin optik özelliklerinin elipsometrik yöntemle belirlenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 19, 31-39.
- Dieter, K.S., 1999, *Semiconductor material and device characterization*, Wiley Interscience Publication, New York, s.598.
- Dikici, M., 1993, *Katıhal fiziğine giriş*, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, Türkiye.
- Drude P., 1887, *Annalen der Physik Lpz.*, 32, 584.
- Eckertova, L., 1986, *Physics of Thin Films*, Plenum Press, New York and London, s. 340.
- Egelhaaf, H.J., Oelkrug, D., 1996, Luminescence and nonradioactive deactivation of excited-states involving oxygen defect centers in polycrystalline ZnO, *Journal of crystal growth*, 161(1-4), 190-194.
- El Manouni, A., Manjon, F.J., Mollar, M., Marı, B., Gomez, R., vd., 2006, Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis, *Superlattices Microstructure*, 39, 185.
- El Manouni, A., Manjon, F.J., Perales, M., Mollar, M., Marı, B., vd., 2007, Effect of thermal annealing on ZnO:Al thin films grown by spray pyrolysis, *Superlattices and Microstructures*, 42, 134–139.
- Elilarassi, R., Chandrasekaran, G., 2011, Microstructural and photoluminesans properties of Co-doped ZnO films fabricated using a simple solution growth methos, *Material Science in Semiconductor Processing*, 14, 179-183.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fa'ry, S., Steinhauser, J., Oliveira, N., Vallat-Sauvain, E., Ballif, C., 2007, Thin Solid Films, Opto-electronic properties of rough LP-CVD ZnO:B for use as TCO in thin-film silicon solar cells, 515, 8558–8561.
- Fahrenbruch, A.L., 1997, II-VI Compounds in solar energy conversion, Journal of Crystal Growth, 39, 73-91.
- Fan, J.C., Sreekanth, Xie, Z., Chang, S.L., Rao, K.V., 2013, p-type ZnO material: Theory, growth, properties and devices, Progress in Material Science, 58, 874-985.
- Fan, J.C., Sreekanth, Xie, Z., Chang, S.L., Rao, K.V., 2013, p-type ZnO material: Theory, growth, properties and devices, Progress in Material Science, 58, 874-985.
- Fazio, E., Patane, S., Mezzasalma, A.M., Mondio, G., Neri, F., Trusso, S., 2013, Structural and optical properties of pulsed laser deposited ZnO thin films, Current Applied Physics, 13, 710-716.
- Fend, Z.C., 1993, Semiconductor Interface, Microstructures and Devices, IOP Publishing Ltd.
- Fox, M., Optical Properties of Solids, Oxford, Second Edition, 2010.
- Fujiwara, H., 2007, Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, John Wiley & Sons.
- Gaikwad, R. S., Bhande, S. S., Mane, R. S., Pawar, B. N., 2012, Roughness-based monitoring of transparency and conductivity in boron-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Materials Research Bulletin, 47, 4257-4262.
- Gao, L., Zhang, Y., Zhang, J.M., Xu, K.W., 2011, Boron doped ZnO thin films fabricated by RF-magnetron sputtering, Applied Surface Science, 257, 2498–2502.
- Godbole, B., Badera, N., Shrivastav, S. Ganesan, B., 2009, A simple chemical spray pyrolysis apparatus for thin film preparation, V., Journal of instrument society of India, 39, 42-45.
- Goldstein, J.I., Yakowitz, H., 1975, Practical scanning electron microscope, Plenum Press, New York, p. 582.
- Gould, R.D., Rahman, M.S., 1981, Power-law currents in some ZnO-Sn composite materials, Applied Physics, 14, 79-89.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Goyal, D.J., Agashe, C., Takwale, M.G., Marathe, B.R., Bhide, B.G., 1992, Development of transparent and conductive ZnO films by spray pyrolysis, *Journal of Material Science*, 27, 4705-4708.
- Gustin, K. M., 1987, Optical characterization of low-index transparent thin films on transparent substrates by spectroscopic ellipsometry, *Applied Optics*, 26(18):3796-802.
- Gündüz, E., 1999, *Modern Fiziğe Giriş*, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi, No:100, İzmir, Türkiye.
- Gürbüz, O., Güner, S., Büyükbakkal, Ö., Çalışkan, S., 2015, Structural, optical, and conducting properties of crystalline ZnO:Co thin films grown by reactive electron beam deposition, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 373, 90–95.
- Hall, E.H., 1879, On a new action of the magnet on electric currents, *American Journal of Mathematics*, 2, 287-292.
- Hamedani, N. F., Farzaneh, F., 2006, Synthesis of ZnO nanocrystals with hexagonal (wurtzite) structure in water using microwave irradiation, *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 17(3), 231-234.
- Hammond, C., 1997, *The basics of crystallography and diffraction*, School of Materials, University of Leeds, p. 249.
- Hartnagel, H.L., Dawar, A.L., Jain, A. K., Jagadish, C., 1995, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia.
- Hass, G., Thun, R.E., *Physics of Thin Films Advances in Research and Development*, s. 341, Academic Press, USA, 1969.
- Helvacı, C., 2003, Bor'un Ekonomik Önemi ve Türkiye'nin Bor Stratejisi, *Cumhuriyet Bilim Teknik*, sayı: 844.
- Hook, J.R., Hall, H.E., 1999, *Katıhal Fiziği*, (Çevirenler: Köksal, F., Altunbaş, M., Dinçer, M., Başaran, E)., Literatür Yayıncılık, İstanbul, s.19-21.
- Houng, B., Huang, C., Tsai, S., 2007, Effect of the pH on the growth and properties of sol-gel derived boron-doped ZnO transparent conducting thin film, *Journal of Crystal Growth*, 307, 328–333.
- Hu, J., Gordon, R.G., 1991, Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition, *Journal of Applied Physics*, 71, 880.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hu, Z.G., Wang, G.S., Huang, Z.M., Chu, J.H., 2003, Optical properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films using spectroscopic ellipsometry, *Journal of Applied Physics*, 93, 3811.
- Huang, Q., Wang, Y., Wang, S., Zhang, D., Zhao, Y., vd., 2012, Transparent conductive ZnO:B films deposited by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 520, 5960-5964.
- Hurle, D.T.J., 1993, *Handbook of Crystal Growth*, North Holland, Amsterdam.
- Ilıcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M., 2005, Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilen CdZnS Filmlerinin Yapısal Özelliklerine Hazırlama Parametrelerinin Etkisi, *C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, 26-2, 22.
- Ilıcan, S., Yakuphanoglu, F., Caglar, M., Caglar, Y., 2011, The role of pH and boron doping on the characteristics of sol gel derived ZnO films, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 5290–5294.
- Jana, A., Vuk, A. S., Mallick, A., Orel, B., Biswas, P. K., 2011, Effect of boron doping on optical properties of sol–gel based nanostructured zinc oxide films on glass, *Materials Research Bulletin*, 46, 2392-2397.
- Janotti A., Van de Walle, C. G., 2009, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports on Progress in Physics*, 72, 126501, 29.
- Janotti, A., Van de Walle, C.G., 2006, New insights into the role of native point defects in ZnO, *Journal of Crystal Growth*, 287, 58-65.
- Jin, B. J., Im, S., Lee, S.Y., 2000, Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 366, 107–110.
- Joseph, B., Gopchandran, K.G., Thomas, P.V., Koshy, P., Vaidyan, V.K., 1999, A study on the chemical spray deposition of zinc oxide thin films and their structural and electrical properties, *Materials Chemistry and Physics*, 58, 71-77.
- Karakaya, S., Ozbas, O., 2015, Boron doped nanostructure ZnO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Applied Surface Science*, 328, 177–182.
- Kaul, A. R., Gorbenko, O.Y., Botev, A.N., Burova, L.I., 2005, MOCVD of pure and Ga-doped epitaxial ZnO, *Superlattice Microstructure*, 38, 272–282.
- Khoshman, J.M., Kordesch, M.E., 2005, Optical characterization of sputtered amorphous aluminum nitride thin films by spectroscopic ellipsometry, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 3334.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kılıç, A. M., 2004, Bor Madeninin Türkiye Açısından Önemi ve Gelecekteki Yeri, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir.
- Kim, G., Bang, J., Kim, Y., Rout, S.K., Woo, S. I., 2009, Structural, electrical and optical properties of boron doped ZnO thin films using LSMCD method at room temperature, *Applied Physics A*, 97, 821–828.
- Kim, S., Yoon, H., Kim, D. Y., Kim, S., Leem, J., 2013, Optical properties and electrical resistivity of boron-doped ZnO thin films grown by sol-gel dip-coating method, *Optical Materials*, 35, 2418-2424.
- Kisi, E., Elcombe, M. M., 1989, U parameters of the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction, *Acta Crystallographica*, 45, 1867-1870.
- Kittel, C., 1996, *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- Kleiza, J., Sapogavas, M., Kleiza, V., 2007, The extension of the Van der Pauw method to anisotropic media, *Informatica*, 18, 253-266.
- Koelmans, H., 1971, Application of semiconducting thin films, *Thin Solid Films*, 8, 19-33.
- Kohan, A.F., Ceder, G., Morgan, D., Van de Walle, C.G., 2000, First-principles study of native point defects in ZnO, *Physical Review B*, 61, 15019.
- Kose, S., Atay, F., Bilgin, V., Akyuz, I., 2008, Some physical properties of copper oxide films: The effect of substrate temperature, *Materials Chemistry and Physics*, 111, 351-358.
- Köse, S., 1993, Spray Pyrolysis metodu ile elde edilen $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Krupka, J., 2013, Contactless methods of conductivity and sheet resistance measurement for semiconductors, conductors and superconductors, *Measurement Science and Technology*, 24,13.
- Kumar, V., Singh, R.G., Purohit, L.P., Mehra, R.M., 2011, Structural, transport and optical properties of boron-doped zinc oxide nanocrystalline, *Journal of Material Science Technology*, 27(6), 481-488.
- Kumar, V., Singh, R.G., Singh, F., Purohit, L.P., 2012, Highly transparent and conducting boron doped zinc oxide films for window of Dye Sensitized Solar Cell applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 544, 120-124.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lakowicz, J. R., 2006, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer Science+Business Media, LLC, Third Edition.
- Lee, M.K., Tu, H.F., 2007, Ultraviolet emission blueshift of ZnO related to Zn, Journal of Applied Physics, 101, 126103.
- Lei, Z., Jian-She, L., Yu-hua, L., Qing, J., 2008, Influence of preparation methods on photoluminescence properties of ZnO films on quartz glass, The Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18,145-149.
- Leszczynski, M., 1999, Common crystal structure of the group III-nitrides, The Institution of Electrical Engineers, UK, s.684.
- Li, J., Fan H., Chen, Xiaopeng, Cao, Z., 2009, Structural and photoluminescence of Mn-doped ZnO single-crystalline nanorods grown via solvothermal method, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects., 349, 202-206.
- Li, S., 2000, Nitrogen Doped Zinc Oxide Thin Film, M.S. thesis, University of California, p.2.
- Lokhande, B. J., Patil, P. S., Uplane, M.D., 2001, Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique, Physica B, 302-303, 59-63.
- Maejima, K., Koida, T., Sai, H., Matsui, T., Saito, K., vd., 2014, Influences of deposition temperature on characteristics of B-doped ZnO films deposited by metal-organic chemical vapor deposition, Thin Solid Films, 559, 83-87.
- Mahmood, K., Park, S. B., 2012, Conductivity enhancement by fluorine doping in boron-doped ZnO thin films deposited by the electrospraying method, Journal of Crystal Growth, 361, 30-37.
- Major, S., Banerjee, A., Chopra, K.L., 1983, Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 108, 333-340.
- Marotti, R.E., Giorgi, P., Machado, G., Dalchiele, E.A., 2006, Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90, 2356-2361.
- Messaouidi, C., Sayah, D., Lefdil, M.A., 1995, Transparent conducting undoped and indium doped zinc oxide film prepared by spray pyrolysis, Phys. Stat. Sol., 151, 93-97.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Minami, T., Nanto H., Takata, S., Highly Conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Japanese Journal of Applied Physics*, 23-5, 1984.
- Morkoç, H., Özgür, Ü., 2009, *Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, s.477.
- Mote, V.D., Purushotham, Y., Dole, B. N., 2012, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6:6.
- Mousavi, S.H., Haratizadeh, H., Hinaee, M., 2011, The effect of morphology and doping on photoluminescence of ZnO nanostructures, *Optics Communications*, 284, 3556-3561.
- Muthukumar, S., Gopalakrishnan, R., 2012, Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method, *Optical Materials* 34, 1946–1953.
- Nadeem, M.Y., Ahmed W. 2000, Optical Properties of ZnS Thin Films, *Turkish Journal Physics*. 24, p. 651- 659.
- Nag, B.R., 1980, *Electron transport in compound semiconductors*, Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, New York, p.461.
- Nair, M., Jayakrishnan, J.P., Chaure, R., Pandey, R.K., 1998, Letter to the Editor: In situ Sb-doped CdTe films, *Semiconductor Science and Technology*, 13, 340-344.
- Natsume, Y., Sakata, H., 2000, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, *Thin Solid Films*, 372, 30-36.
- Nunes, P., Fortunato, E., Tonello, P., Fernandes, F. B., Vilarinho, vd., 2002, Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films, *Vacuum*, 64, 281–285.
- Omar, M.A., 1975, *Elementary solid state physics: Principles and Applications*, Addison-Wesley Publishing Company, USA, p.669.
- Özbaş, Ö., 1993, *Spray Pyrolysis yöntemiyle elde edilen CdS_xSe_{1-x} filmlerinin bazı fiziksel özellikleri*, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özer, M., 2012, *GaAs Altitaş Üzerine Büyütülen Epikatmanların Elipsometri Tekniği İle Kalınlıklarının Belirlenmesi*, Fizik projesi, Anadolu Üniversitesi.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Paraguay, D. F., Estrada, L. W., Acosta, N. D.R., Andrade, E. and Yoshida, M.M., 1999, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 350, 192-202.
- Park, K., Lee, J., Sung, M., Kim, S., 2002, Structural and optical properties of ZnO nanowires synthesized from ball-milled ZnO powders, *Journal of Applied Physics* 1, 41, 7317.
- Patil, P.S., 1999, Versality of chemical spray pyrolysis technique, *Materials Chemistry and Physics*, 59, 185-198.
- Pawar, B. N., Cai, G., Ham, D., Mane, Ganesh, R. S. T., 2009, Preparation of transparent and conducting boron-doped ZnO electrode for its application in dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 524–527.
- Perednis D., Gauckler, L., 2005, Thin film deposition using spray pyrolysis, *Journal of Electroceramics*, 14, 103–111.
- Prabhu, Y. T., Rao, K. V., Kumar, V. S. S., Kumari, B. S., 2014, X-Ray analysis by Williamson-Hall and size-strain plot methods of ZnO Nanoparticles with fuel variation, *World Journal of Nano Science and Engineering*, 4, 21-28.
- Rao, C., R., R., 1992, IUPAC (International Chemistry of Pure and Applied Chemistry), Reprinted From *Chemistry of Advanced Materials*, Blackwell Scientific Publications.
- Rao, T. P., Santhosh Kumar., M.C., 2010, Physical properties of Ga-doped ZnO thin films by spray pyrolysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 506, 788–793.
- Reimer, L., 1997, *Physics of image formation and microanalysis*, Scanning Electron Microscopy, Springer Series in Optical Sciences, 36.
- Rockett, A., 2008, *The Materials Science of Semiconductors*, e-ISBN 978-0-387-68650-9 , Springer Science+Business Media, LLC.
- Roro, K.T., Dangbegnon, J.K., Sivaraya, S., Leitch, A.W.R., Botha, J.R., 2008, Influence of metal organic chemical vapor deposition growth parameters on the luminescent properties of ZnO thin films deposited on glass substrates, *Journal of Applied Physics*, 103, 053516.
- Rössler, U., 1969, Energy bands of hexagonal II-VI semiconductors, *Physical Review*, 184: 733-738.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sanchez-Juarez, A., Tiburcio-Silver, A., Ortiz, A., Zironi, E.P., Rickards, J., 1998, Electrical and optical properties of fluorine-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 333, 196-202.
- Sang, B., Yamada, A., Konaga, M., 1997, Growth of Boron-doped ZnO thin films by atomic layer deposition, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49, 19-26.
- Schubert, M., 2004, *Infrared Ellipsometry and semiconductor layer structures: Phonons, Plasmons and Polaritons*, Springer, Heidelberg.
- Siefert, W., 1984, Properties of thin In₂O₃ and SnO₂ films prepared by corona spray pyrolysis process, *Thin Solid Films*, 120, 275-282.
- Singh, J., 1995, *Semiconductor optoelectronics*, McGraw-Hill, Inc., USA, p.725.
- Singh, S., Chakrabarti, P., 2013, Comparison of the structural and optical properties of ZnO thin films deposited by three different methods for optoelectronic applications *Superlattices Microstructure*, 64, 283–293.
- Smith, D. L., 1995, *Thin-film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill, Inc., New York, p.1-8.
- Smith, W.F., 1990, *Principles of materials science and engineering*, Mc Graw-Hill, Inc., USA, p.864.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S., 2012, İnce film üretim teknikleri, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 389-401.
- Streetman, B. G., 2000, *Solid State Electronic Devices*, Fifth edition, Prentice Hall.
- Streetman, B.G., 1980, *Solid state electronic devices*, Second Edition, Prentice-Hall, Inc., 07632, p.461.
- Suchea, M., Christoulakis, S., Katsarakis, N., Kitsopoulos, T., Kiriakidis, G., 2007, Comparative study of zinc oxide and aluminum doped zinc oxide transparent thin films grown by direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 515, 6562-6566.
- Sun, Y.M., 2000, Ph.D. Thesis, University of Science and Technology of China.
- Sze, S.M., 1969, *Physics of Semiconductor Devices* Wiley-Interscience.
- Taner, A., Kul, M., Turan, E., Aybek, A. Ş., Zor, M., vd., 2011, Optical and structural properties of zinc oxide films with different thicknesses prepared by successive ionic layer adsorption and reaction method, *Thin Solid Films*, 520, 1358–1362.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tarwal, N.L., Gurav, K.V., Mujawar, S.H., Sadale, S.B., Nam, K.W., vd., 2014, Photoluminescence and photoelectrochemical properties of the spray deposited copper doped zinc oxide thin films, *Ceramics International*, 40, 7669–7677.
- Tarwal, N.L., Shinde, V.V., Kamble, A.S., Jadhav, P.R., Patil, D.S., vd., 2011, Photoluminescence and photoelectrochemical properties of nanocrystalline ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science*, 257, 10789–10794.
- Tompkins, H.G., Irene, E. A., 2005, *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew, Eds, New York.
- Tompkins, H.G., Mc Gahan W.A., 1999, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Tripathi, A., Misra, K. P., Shukla, R.K., 2014, UV enhancement in polycrystalline Ag-doped ZnO films deposited by the sol–gel method, *Journal of Luminescence*, 149, 361–368.
- Tsay, C., Hsu, W., 2013, Sol–gel derived undoped and boron-doped ZnO semiconductor thin films: Preparation and characterization, *Ceramics International*, 39, 7425-7432.
- Uğuz, B., 2010, Organik ve yarıiletken ince filmlerin spektroskopik elipsometre ile kalınlıklarının ve yüzey haritalarının belirlenmesi, FZM451 Araştırma Teknikleri, Ankara Üniversitesi, Fizik Müh., s. 2.
- Van der Pauw, L. J., 1958, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Research Reports*, 13, p.1-9.
- Van der Pauw, L. J., 1958, A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape," *Philips Technology Review*, 20, 220-224.
- Vanheusden, K., Warren, W.L., Seager, C.H., Tallant, D.R., Voigt, J.A., vd., 1996, Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders, *Journal of Applied Physics*, 79, 7983.
- Vigil, O., Cruz, F., Acevedo, A.M., Puente, G.C., Vaillant, L. and Santana, G., 2001, Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, 68, 249-252.
- Vigue, J.C. ve Spitz, J., 1975, Chemical vapor deposition at low temperatures, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 585-588.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wang, M., Zhang, L., 2009, The influence of orientation on the photoluminescence behavior of ZnO thin films obtained by chemical solution deposition, *Materials Letters*, 63, 301-303.
- Wang, Y., Huang, H., Meng, X., Yang, F., Nan, J., vd., 2015, Electrical and structural properties of annealed ZnO:B thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 636, 102-105.
- Wang, Z. L., 2004, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16, 829-858.
- Wienke, J., Booij, A.S., 2008, ZnO:In deposition by spray pyrolysis influence of the growth conditions on the electrical and optical properties, *Thin Solid Films*, 516, 14, 4508-4512.
- Willander, M., Nur, O., Sadaf, J.R., Quadir, M.I., Zaman, vd., 2010, Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices, *Materials*, 3, 2643-2667.
- Williamson, G.K., Smallman, R.E., 1956, *Philosophical Magazine*, 1-34.
- Woollam, J. A., 2000, Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry, in *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, editor J. G. Webster, John Wiley & Sons, New York, p. 109-117.
- Woollam, J. A., Johs, B., Herzinger, C. M., Hilfiker, J., Synowicki, R., vd., 1999, Overview of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (VASE), Part I: Basic Theory and Typical Applications, *SPIE Proc. Vol. CR72*, 3-28.
- Wu, X.L., Siu, G.G, Fu, C.L., Ong, H.C., 2001, Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films, *Applied Physics Letter*, 78, 2285, 7.
- Xue, S.W., Zua, X.T., Zheng, W.G., Chen, M.Y., Xiang, X., 2006, Effects of annealing and dopant concentration on the optical characteristics of ZnO:Al thin films by sol-gel technique, *Physica B*, 382, 201-204.
- Yao, B., Shi, H., Bi, H., Zhang, L., 2000, Optical properties of ZnO loaded in mesoporous silica, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 83, 4389-91.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1993, *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi yayınları (ikinci baskı), Ankara.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yılmaz, S., 2005, Dy₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃ Katkılanmış β -Bi₂O₃ tipi katı elektrolitlerin sentezlenmesi, karakterizasyonları ve katı hal oksijen iyonik iletkenliklerinin araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, s. 187.
- Yu, C.C., Hsu, Y., Lee, S., Lan, W., Kuo, H., vd., 2013, Effects of Doping Ratio and Thermal Annealing on Structural and Electrical Properties of Boron-Doped ZnO Thin Films by Spray Pyrolysis, *Japanese Journal of Applied Physics*, 52, 065502.
- Yu, Q., Li, L., Li, H., Gao, S., Sang, D., vd., 2011, Synthesis and properties of boron doped ZnO nanorods on silicon substrate by low-temperature hydrothermal reaction, *Applied Surface Science*, 257, 5984–5988.
- Yu, C., Lan, W., Huang, K., 2014, Indium-nitrogen codoped Zinc oxide thin film deposited by ultrasonic spray pyrolysis on n-(111) Si substrate: The effect of film thickness, *Journal of Nanomaterials*, 7.
- Zak, A.K., Abd. Majid, W.H., Abrishami, M.E., Yousefi, R., 2011, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods, *Solid State Sciences*, 13, 251.
- Zebbar, N., Chabane, L., Gabouze, N., Kechouane, M. Trari, M., vd., 2015, UV and visible photoluminescence emission intensity of undoped and In-doped ZnO thin film and photoresponsivity of ZnO:In/Si hetero-junction, *Thin Solid Films* dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.09.061 (in press).
- Zhao, S., Zhou, Y., Liu, Y., Zhao, K., Wang, S., 2006, Enhanced hardness in B-doped ZnO thin films on fused quartz substrates by pulsed-laser deposition, *Applied Surface Science*, 253, 726–729.
- Zhao, Z., Morel, D.L., Ferekides, C.S., 2002, Electrical and optical properties of thin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapour deposition, *Thin Solid Films*, 413, 203-211.
- Zhu, G., Lv, T., Pan, L., Sun, Z., Sun, C., 2011, All spray pyrolysis deposited CdS sensitized ZnO films for quantum dot-sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2, 362-365.
- Zhu, H., Jia, H., Liu, D., Feng, Y., Zhang, L., vd., 2012, Study of thermal stability of ZnO:B films grown by LPCVD technique, *Applied Surface Science*, 258, 6018–6023.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Eskişehir’de doğdu. İlk ve orta öğretimini Eskişehir’de tamamladıktan sonra 2000 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nü kazandı. 2004 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl içerisinde Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2010 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği Bilim Dalı’nda Doktora eğitimine başladı. 2010 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Görevine halen devam etmektedir.