

**CDÖ FİLMLERİNİN BAZI FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE AI KATKILAMA
VE TAVLAMA İŞLEMLERİNİN ETKİLERİ**

İdris AKYÜZ

DOKTORA TEZİ

FİZİK Anabilim Dalı

EKİM, 2005

**THE EFFECTS OF Al DOPING AND ANNEALING PROCESSES
ON SOME PHYSICAL PROPERTIES OF CdO FILMS**

İdris AKYÜZ

Ph.D. THESIS

Department of Physics

OCTOBER, 2005

**CDÖ FİLMLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
AI KATKILAMA VE TAVLAMA
İŞLEMLERİNİN ETKİLERİ**

İdris AKYÜZ

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
FİZİK Anabilim Dalı
KATIHAL FİZİĞİ Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE

EKİM, 2005

İdris AKYÜZ' ün DOKTORA tezi olarak hazırladığı “CdO FİMLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE AI KATKILAMA VE TAVLAMA İŞLEMLERİNİN ETKİLERİ” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Yüksel BEKTÖRE

Üye : Prof. Dr. Muhsin ZOR

Üye : Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK

Üye : Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

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

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Yarıiletken Filmlerin Teknolojideki Önemi.....	1
1.3. Saydam İletken Oksit Filmler.....	5
1.4. CdO Filmleri.....	7
1.5. Amaç.....	10
2. CdO FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ	12
2.1. Giriş.....	12
2.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği.....	12
2.3. CdO Filmlerinin Elde Edilmesi.....	18
2.4. CdO Filmlerinin Elemental Analizleri.....	20

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3. YARIİLETKEN FİLMLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	26
3.1. Giriş.....	26
3.2. Yapısal Özellikler.....	26
3.3. Elektriksel Özellikler.....	31
3.3.1. Van der Pauw metodu.....	31
3.3.2. Hall olayı.....	33
3.3.3. Dejenere malzemelerin iletim özellikleri.....	35
3.3.4. Elektron saçılması.....	36
3.4. Optiksel Özellikler.....	38
3.4.1. Bir yarıiletkenle ışığın etkileşimi.....	39
3.4.2. Yarıiletkenlerde soğurma olayları.....	40
3.4.3. Dejenere yarıiletkenler-safsızlık Bandı.....	43
3.5. Yüzeysel Özellikler.....	45
4. CdO FİMLERİNİN ÖZELLİKLERİ.....	48
4.1. Giriş.....	48
4.2. CdO Filmlerinin Yapısal Özellikleri.....	49
4.3. CdO Filmlerinin Elektriksel Özellikleri.....	68

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.4. CdO Filmlerinin Optiksel Özellikleri.....	77
4.5. CdO Filmlerinin Yüzeysel Özellikleri.....	95
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	103
6. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	108
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Sürekli gelişen ve yenilikler arayan opto-elektronik teknolojisi alternatif saydam iletken oksit malzemelere ihtiyaç duymaktadır. Bu amaçla, bu tip uygulamalarda fiziksel özellikleri ile önemli bir potansiyele sahip olan, belki de hak ettiği ilgiyi henüz tam olarak bulamamış olan CdO filmleri ve bu filmlerin Al elementi ile katkılanma ve çöktürme sonrası ısıtma işlemleriyle sahip olacağı karakteristikler incelenmiştir. CdO filmlerinin üretimi için ekonomik ve basit bir teknik olan Ultrasonik Kimyasal Püskürtme tekniği kullanılmıştır. CdO filmleri, %1, 2 ve 3 katkı oranlarında Al elementi ile katkılanmıştır. Tavlama işlemi için üç farklı sıcaklık (250, 350 ve 450 °C) seçilmiş ve malzemeler bir saat süre ile ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen filmlerin yapısal, elektriksel, optiksel ve yüzeysel özellikleri farklı analiz teknikleri ile incelenmiş ve bu özellikler üzerine katkılama ve tavlama işlemlerinin etkisi araştırılmıştır. Analiz sonuçları, filmlerin opto-elektronik endüstrisinde ve yarıiletken güneş pillerinde uygulama potansiyelleri göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak; katkılamanın ve ısıtma işleminin filmlerin özelliklerinde dikkate değer etkiler yarattığı ve düşük Al konsantrasyonu ve yüksek tavlama sıcaklıklarında CdO filmlerinin fiziksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin iyileştiği görülmüştür.

SUMMARY

Opto-electronic technology which is continuously developing and searching for innovations needs alternative transparent conducting oxide materials. On this purpose, the effect of Al doping and thermal annealing on the characteristics of CdO films, having an important potential with their physical properties but unfortunately haven't experienced the interest it deserved, has been investigated. Ultrasonic spray pyrolysis technique which is economical and simple has been used to produce the films. CdO films have been doped with Al at the percentages of 1, 2 and 3 at %. Three different temperatures (250, 350 and 450 °C) have been chosen for thermal annealing and the films have been annealed in air for one hour. The structural, electrical, optical and surface properties of the films have been characterized using different techniques and the effect of doping and annealing on these properties have been investigated. The results have been presented by taking into consideration that these films will have applications in opto-electronic industry and semiconductor solar cells. Finally, it has been seen that doping and annealing have noticeable effects on the properties of the films, low Al concentration and high annealing temperature improves the physical, structural and surface properties.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde beni yönlendiren, bilimsel katkılarını ve tecrübelerini esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE' ye en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Atatürk Üniversitesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği laboratuvarında elektriksel ölçümlerin alınmasına yardımcı olan Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN ve Arş. Gör. Emre GÜR' e, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümünde yansıma ölçümlerinin alınmasını sağlayan Dr. Tayyar GÜNGÖR' e ve numunelerin kalınlık ölçümlerinde yardımcı olan TÜLOMSAŞ çalışanlarından Jeoloji Mühendisi Muzaffer KIR' a teşekkür ederim.

Ayrıca, sıkıntı yaşadığım noktalarda bana zaman ayıran, bilimsel bilgi ve tecrübelerine başvurduğum Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Muhsin ZOR' a ve Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Necmettin CANER' e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ferhunde ATAY ve Dr. Vildan BİLGİN' e teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde hiç şüphesiz ki en büyük emeği ve katkısı olan; çok değerli anneme ve babama, ayrıca sevgili kardeşim Filiz' e en candan teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin şematik diyagramı.....	15
2.2. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin fotoğrafı.....	15
2.3. Elde edilen numunelerde Al elementinin ağırlık yüzdelerinin değişim grafiği.....	22
2.4. CdO için a) Cd ve Al' nin ağırlık yüzdeleri b) Al/Cd atomik oranı.....	23
2.5. CdO filmlerinde Al ve O elementlerinin ağırlık yüzdeleri	24
3.1. X-ışınları toz difraktometresi.....	28
3.2. Özdirenç ölçümü için numune şekli.....	32
3.3. f fonksiyonunun $\frac{R_{ABCD}}{R_{BCDA}}$ oranı ile değişimi.....	33
3.4. (a) Hall olayının şematik diyagramı (b)Hall deneyi için numune şekli.....	34
3.5. Safsızlıklar ve bantlar arasındaki geçişler.....	42
3.6. Serbest bir elektronun iletim bandındaki geçişi.....	43
3.7. Safsızlık bandı oluşumu.....	45
3.8. SEM' de gelen elektron demeti ile numunenin etkileşmesi.....	46
4.1. KatkıSIZ ve Al katkılı CdO filmlerinin XRD desenleri.....	49
4.2. Farklı sıcaklıklarda tavlanmış CdO filmlerinin XRD desenleri.....	50
4.3. A0 numunesinin XRD deseni.....	55
4.4. A1 numunesinin XRD deseni.....	56
4.5. A2 numunesinin XRD deseni.....	56
4.6. A3 numunesinin XRD deseni.....	57
4.7. B1 numunesinin XRD deseni.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.8. B2 numunesinin XRD deseni.....	58
4.9. B3 numunesinin XRD deseni.....	58
4.10. Al katkıli CdO filmlerinin yapılanma katsayıları.....	59
4.11. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış CdO filmlerinin yapılanma katsayıları.....	60
4.12. Al katkıli CdO filmlerinin tane boyutu değerleri.....	61
4.13. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış CdO filmlerinin tane boyutu değerleri.....	62
4.14. Al katkıli CdO filmlerinin dislokasyon yoğunluğu değerleri.....	63
4.15. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış CdO filmlerinin dislokasyon yoğunluğu değerleri.....	64
4.16. Al katkıli CdO filmlerinin deformasyon değerleri.....	65
4.17. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış CdO filmlerinin deformasyon değerleri.....	66
4.18. Al katkıli CdO filmlerinin iletkenliklerinin değişimi.....	69
4.19. Tavllanmış CdO filmlerinin iletkenliklerinin değişimi.....	71
4.20. Al katkıli CdO filmlerinin taşıyıcı yoğunluklarının değişimi.....	72
4.21. Tavllanmış CdO filmlerinin taşıyıcı yoğunluklarının değişimi.....	73
4.22. Al katkıli CdO filmlerinin mobilitelerinin değişimi.....	75
4.23. Tavllanmış CdO filmlerinin mobilitelerinin değişimi.....	76
4.24. Al katkıli CdO filmlerinin geçirgenlik spektrumları.....	78
4.25. Tavllanmış CdO filmlerinin geçirgenlik spektrumları.....	79
4.26. Al katkıli CdO filmlerinin yansıma spektrumları.....	79
4.27. Tavllanmış CdO filmlerinin yansıma spektrumları.....	80

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.28. Al katkılı CdO filmlerinin soğurma spektrumları.....	81
4.29. Tavlanmış CdO filmlerinin soğurma spektrumları.....	81
4.30. A0 filmlerinin $\alpha^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.....	82
4.31. A1 filmlerinin $\alpha^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.....	83
4.32. A2 filmlerinin $\alpha^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.....	83
4.33. A3 filmlerinin $\alpha^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.....	84
4.34. B1 filmlerinin $\alpha^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.....	84
4.35. B2 filmlerinin $\alpha^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.....	85
4.36. B3 filmlerinin $\alpha^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.....	85
4.37. Al katkılanmış CdO filmlerinin bant aralığındaki değişim.....	88
4.38. Tavlanmış CdO filmlerinin bant aralığındaki değişim.....	89
4.39. Al katkılı CdO filmleri için E_0 ile deformasyon arasındaki değişim grafiği.....	91
4.40. Tavlanmış CdO filmleri için E_0 ile deformasyon arasındaki değişim grafiği.....	91
4.41. Al katkılı CdO filmleri için E_0 ile n arasındaki değişim grafiği.....	92
4.42. Tavlanmış CdO filmleri için E_0 ile n arasındaki değişim grafiği.....	92
4.43. Al katkılı CdO filmleri için E_0 ile tane boyutu arasındaki değişim grafiği.....	94
4.44. Tavlanmış CdO filmleri için E_0 ile tane boyutu arasındaki değişim grafiği.....	94
4.45. A0 numunesinin SEM görüntüleri.....	96

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.46. A1 numunesinin SEM görüntüleri.....	97
4.47. A2 numunesinin SEM görüntüleri.....	99
4.48. A3 numunesinin SEM görüntüleri.....	99
4.49. B1 numunesinin SEM görüntüleri.....	101
4.50. B2 numunesinin SEM görüntüleri.....	101
4.51. B3 numunesinin SEM görüntüleri.....	102
5.1. Filmler için hesaplanan Haacke kalite faktörü değerleri.....	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. CdO filmlerinin üretim parametreleri.....	20
2.2. EDS analizi ile elde edilen veriler.....	21
4.1. (111) CdO ₂ için bazı yapısal parametreler.....	51
4.2. (111) CdO için bazı yapısal parametreler.....	52
4.3. (200) CdO ₂ için bazı yapısal parametreler.....	53
4.4. CdO filmlerinin bazı elektriksel parametreleri.....	68
4.5. Al katkılanmış ve tavlanmış CdO filmlerinin bant aralığı ve E ₀ değerleri.....	86
4.6. CdO filmleri için literatürde verilen direkt bant aralığı değerleri.....	86

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A0	CdO filmleri
A1	% 1 Al katkılı CdO filmleri
A2	% 2 Al katkılı CdO filmleri
A3	% 3 Al katkılı CdO filmleri
B1	250 °C' de tavlanmış CdO filmleri
B2	350 °C' de tavlanmış CdO filmleri
B3	450 °C' de tavlanmış CdO filmleri
M	Molar
I	Standart şiddet
I_0	Gözlenen şiddet, gelen ışığın şiddeti
I_T	Geçen ışığın şiddeti
I_A	Soğurulan ışığın şiddeti
I_R	Yansıyan ışığın şiddeti
a	Örgü sabiti
β	Yarı pik genişliği
P	Yapılanma katsayısı
δ	Dislokasyon yoğunluğu
d	Kalınlık, düzlemler arası mesafe
D	Tane boyutu
(hkl)	Miller indisleri
λ	Dalga boyu
θ	Bragg açısı
2θ	Kırınım açısı
T	Geçirgenlik
A	Absorbans
R	Yansıma katsayısı
v	Frekans
α	Lineer soğurma katsayısı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
α_a	Fonon soğurulmasını içeren soğurma katsayısı
α_e	Fonon salınmasını içeren soğurma katsayısı
C	Sabit
D	Sabit
α_0	Sabit
E_g	Yasak enerji aralığı
E_p	Fonon enerjisi
eV	Elektron volt
q	Yük
E_d	Donör enerji seviyesi
E_c	İletim bandı alt sınırı
E_v	Valans bandı üst sınırı
N_d	Donör yoğunluğu
N_a	Akseptör yoğunluğu
E_0	Urbach parametresi
h, \hbar	Planck sabiti
I	Akım
V	Voltaj
$\Omega.cm$	Ohm.santimetre
ρ	Özdirenç
σ	İletkenlik
n	Taşıyıcı yoğunluğu
n_s	Tabaka taşıyıcı yoğunluğu
l	Ortalama serbest yol
$^{\circ}C$	Santigrat derece
μm	Mikrometre
Å	Angström

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
r_{Al}	Al elementinin atomik yarıçapı
r_{Cd}	Cd elementinin atomik yarıçapı
Φ	Haacke kalite faktörü
UKP	Ultrasonik Kimyasal Püskürtme
UV	Ultraviolet (Ultraviyole)
VIS	Visible (görünür)
IR	Infrared (Kırmızı ötesi)
SEM	Scanning Electron Microscope
SiO	Saydam İletken Oksit
XRD	X-Ray Diffraction
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectrometry
ASTM	American Society for Testing Materials

GİRİŞ

1.1 Giriş

Bu çalışmada; saydam iletken oksit (SİO) ailesine ait olan kadmiyum oksit (CdO) yarıiletken filmleri, araştırma/geliştirme çalışmaları için uygun ve diğer üretim teknikleri arasında ekonomik ve uygulamasının kolay olmasıyla dikkat çeken Ultrasonik Kimyasal Püskürtme tekniği ile elde edilmiştir. Bu tip malzemelere özellikle opto-elektronik alanında ihtiyaç duyulmaktadır. Her geçen gün yeni malzemeler üretme ve inceleme çalışmalarına daha fazla ağırlık verilmektedir. Bunun nedeni mevcut malzemelerin artık daha yüksek performans gerektiren cihazlar için yetersiz kalmasıdır. Bu nedenle elde edilen CdO filmlerinin özellikleri katkılama ve tavlama yolu ile iyileştirilmeye çalışılmıştır. Daha iyi fiziksel karakteristiklerle elde edilebilecek veya çöktürme sonrası işlemlerle uygun opto-elektronik özellikleri olabilecek CdO filmleri teknolojik alanda umut veren malzemeler olacaktırlar.

1.2 Yarıiletken Filmlerin Teknolojideki Önemi

Günümüzde, elektronik ve optik alanlarındaki birçok gelişme giderek daha da karmaşık olan, daha küçük bileşenlere sahip yarıiletkenlerin üretimine bağlıdır. Bileşenler küçüldükçe ve daha karmaşık oldukça kusurlar konusu da önem kazanmaktadır. Daha küçük bileşenler, bu yarıiletkenleri kullanan aygıtların da daha az yer kaplaması, ağırlığının daha az olması ve bu durumlarında bile yüksek hesaplama gücüne sahip olması anlamına gelmektedir. Böylece daha güçlü taşınabilir bilgisayarlar ve uzay gözlemleri için daha kapsamlı uydular yapılabilecektir.

Yarıiletken aygıtların kullanımı ve değişik uygulamaları sayamayacağımız kadar yaygınlaşmıştır. Bu aygıtlar çevremizdeki her yerdedir. Dokunduğumuz hemen hemen her ticari üründe, otomobilde ve bir hesap makinesinde bile bulunabilirler.

Bilim ve endüstri de yarıiletken aygıtlara bağlı olarak yenilenmektedir. Araştırma laboratuvarlarında her çeşit elektronik cihazda testler gerçekleştirmek, ölçümler ve diğer bazı deneysel işlemler yapmak için bu aygıtlar kullanılır. Katı hal aygıtlarındaki birçok uygulamanın yanında uzay sistemleri, bilgisayarlar ve bilgi işlem donanımları da geniş uygulama alanları arasında yer alırlar. Birçok çeşit modern askeri cihaz da yarıiletken aygıtlarla donatılmıştır. Bilgi görüntüleme sistemleri, bilgi işlem üniteleri ve hava savunma-kontrol birimleri de yarıiletkenleri kullanan elektronik donanımlara iyi birer örnek olarak verilebilirler.

Yarıiletkenlerin teknolojideki öneminin altında yatan gerçek; iletkenler ile yalıtkanlar arasında geçiş yapabilecek özelliklere sahip olmalarıdır. Sıcaklık ve safsızlık miktarı gibi değiştirilebilen koşullar yarıiletkenlerin iletkenliklerini önemli ölçüde etkiler. Farklı yarıiletken tiplerinin birleşimi ile elektriksel sinyallerin kontrolünü sağlayabilecek potansiyelde özel elektriksel özelliklerle donatılmış aygıtlar yapılabilir. Yarıiletkenler elektronik aygıtların ve entegre devrelerin yapımında da kullanılırlar.

Yarıiletkenler element ya da bileşik halinde bulunabilirler. Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) en yaygın elemental yarıiletkenlerdir. Birçok alaşım ve bileşik de yarıiletken olarak davranabilirler. Bu tip bileşik yarıiletkenlerin avantajı; geniş bir aralıkta enerji aralığı ve mobilite değerlerine sahip olmalarıdır. Böylece özel gereksinimleri karşılayabilecek karakteristiklere sahip malzemeler elde edilebilir.

Yarıiletkenlerin üretimi, modern toplumdaki yüksek kullanım potansiyelleri nedeni ile önemi giderek artan bir alandır. Yarıiletken üretimi alanının kökeninde hem kimya hem de fizik bulunmaktadır. Yarıiletken araştırmalarında kimya ile fizik arasındaki ayırım giderek zorlaşmaktadır. Yarıiletkenin nasıl üretileceği hakkındaki yeni imkanların bilgisi kimyanın, neyin üretilmesine ihtiyaç duyulduğu ise fiziğin ilgisindedir.

Yarıiletkenlerin üretimi genellikle karmaşık bir işlem olmuştur. Bu işlem için çok yer kaplayan cihazlar kullanılmıştır. En faydalı yarıiletkenler, mümkün olduğunca az kusura sahip olan ve bilimsel anlamda “temiz” olan malzemelerdir. Bu tip yapıların üretimi çok uğraş ve dikkat gerektirir.

Her türlü uygulama için yarıiletkenler çok az kusurla üretilmelidirler. Uygun şartlar hazırlanarak film üretimine başlanılsa bile, bazen işlemin kimyası kusurlara ve şekil bozukluklarına sebep olabilir.

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

Yarıiletken filmler, geniş yüzeyli olarak üretilebildikleri için teknolojik anlamda önemli bir yere sahiptirler. Bununla birlikte bu filmlerin büyük tane sınırlarına ve üretim tekniklerinden kaynaklanan kusurlara sahip olması gibi dezavantajları da vardır. Yarıiletken cihazlarda kullanılan filmler uygun kalınlık, bileşim ve yüzeyde pürüzsüzlük gibi bazı önemli özelliklere sahip olmalıdırlar (Atay, 2002).

Yarıiletken filmlerin teknolojik alandaki önemli uygulamalarından birisi fotovoltaiik güneş pilleridir. Bu aygıtlarda Si, Ge, GaAs gibi tek kristallerin yanı sıra CdS, CdTe, CdSe, Cu₂S, InP, GaP, AgInS₂, CuInSe₂ ve Cd_{1-x}Zn_xS gibi polikristal yarıiletken tabakalar da yaygın olarak kullanılmaktadır (Köse, 1993). Polikristal filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerine büyütülebilen, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken foto-detektörler gibi birçok uygulama alanı olan, basit ve değişik yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir (Sze, 1981). Temel incelemeler tek kristaller üzerine yapılmasına rağmen, çalışmalar genellikle amorf ve polikristal ince filmler üzerinde ister istemez yoğunlaşmaktadır. Yarıiletken ince film güneş pilleri Si ve Ge gibi tek kristal güneş pillerine göre daha kolay üretilmesi ve ekonomik olmasından dolayı tercih edilmektedir.

Tek kristal güneş pillerine alternatif olarak üretilen yarıiletken ince film güneş pillerinde kullanılacak olan yarıiletken malzemelerin hem basit ve ekonomik bir üretim tekniği ile elde edilmesi hem de üretilen malzemelerin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin çok iyi bir şekilde incelenmesi gerekmektedir.

İnce filmler güneş pillerinin temel tabakalarından biri olan ve verimlilikleri üzerinde önemli bir etkisi olan pencere materyali olarak kullanılmaktadır. Güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılan ince filmlerin iki temel özelliğe sahip olması gerekir. Bunlar; elektriksel iletkenliğin ve optiksel geçirgenliğin yüksek olmasıdır. Optiksel geçirgenliği yüksek fakat elektriksel iletkenliği düşük olan filmler için uygun madde ile ve uygun miktarda katkılama yapılarak bu filmlerin elektriksel iletkenliği artırılabilir.

Son yirmi yıldır endüstrinin önemli bir kesimi yarıiletken filmlerin hazırlanması ve bunların fotoelektrik aygıtlardaki koruma, düzenleme ve fabrikasyonu gibi uygulamalarına eğilmektedir. Bu filmlerin optiksel, kimyasal, yapısal ve elektriksel gibi fiziksel özellikleri üzerindeki çalışmalar, malzemelerin bilim ve teknolojideki geniş uygulama alanları nedeniyle büyük bir önem arz etmektedir.

Son yıllarda, gelişmiş elektro-optik özellikleri nedeni ile SiO₂ ler de teknolojik kullanımı yaygınlaşan yarıiletken filmler arasına girmişlerdir. SiO₂ ler opto-elektronik aygıtların fabrikasyonundaki önemleri nedeni ile yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Lokhande and Uplane, 2001).

Yarıiletken filmler, fotoelektrik alanındaki uygulamaları nedeni ile de ilgi görmektedirler (Uplane et al., 2000). SnO₂ ve ZnO gibi oksit filmler opto-elektronik aygıtlarda pencere malzemesi olarak kullanılırlar ve yoğun derecede çalışılmışlardır. CdO de opto-elektronik alanında umut veren bir materyal olmasına rağmen bununla ilgili çalışmalar yeteri kadar fazla olmamıştır.

1.3 Saydam İletken Oksit Filmler

Son yıllarda, Zn, In, Sn ve Cd oksitlerin filmleri ilgi odağı olmaya başlamıştır. Bunun ana nedeni, bu filmlerin fotovoltaiik güneş pilleri, gaz sensörleri, saydam elektrotlar ve diğer opto-elektronik aygıtlar gibi önemli potansiyel uygulamalarının bulunmasıdır (Carballeda-Galicia et al., 2000).

SİO' ler doğalarında bulunan mükemmel elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik karakteristikleri ile dikkat çekerler. SnO₂, ZnO ve ITO (indiyum kalay oksit) bu uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı uygulamalar için seçilecek SİO malzemesi değişebilir. Örneğin; güneş pillerinde kullanılan SİO'ler güneş spektrumunda yüksek derecede geçirgen, düşük elektriksel dirence sahip, H-plazması altında kararlı ve özellikle a-Si güneş pilleri için uygun yapıya sahip olmalıdırlar. Cam taban üzerine kaplanmış SİO' in fonksiyonu pencere tabakasına kontak olabilecek geçirgen ve iletken bir davranış sergilemektir (Durose et al., 1999). Diğer uygulamalar için ek kriterler de önem kazanabilir. Bunlar, fiziksel, kimyasal ve ısıl dayanıklılık, iş fonksiyonu, homojenlik, toksitlik ve maliyet gibi etkenler olabilir (Zhao et al., 2002).

SİO malzemelerin birçok yeni uygulama alanı oluşmaya başlamıştır. Bunlar arasında, daha geniş düz ekranlı televizyonları, taşınabilir bilgisayarlarda daha geniş ve yüksek çözünürlüklü ekranları, düşük yayınımlı ve elektro-kromik pencereleri, önemi sürekli artan ince film fotovoltaiikleri ve şık göstergeli, iyi dizaynly yeni aygıtları sayabiliriz. SİO malzemelerin artan önemi bu yeni teknolojilerle bir araya geldiğinde son yedi yılda SİO' lerin bilim açısından gerekliliği daha iyi anlaşılmıştır. Bunların içinde, yeni n-tipi malzemeler, gerçek p-tipi malzemelerin sentezi ve p-tipi ZnO üretimi için katkılama yeteneğinin artırılması için teorik ve deneysel çalışmalar yer almaktadır. Son yirmi yılda çalışmaların deneysel olduğu ve ZnO ile ITO' in türevleri üzerinde odaklandığını düşündüğümüzde, son zamanlarda SİO teknolojisinin ne kadar hızlı bir gelişim içinde olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum sadece aygıtlarda daha yüksek performans sağlamakla ilgili değil aynı zamanda geçiş metali tabanlı oksitlerin elektro-

optik aygıtlardaki artan önemi ile de ilgilidir. Endüstriyel perspektifi baz alan yeni n-tipi ve p-tipi malzemeleri, yeni çöktürme tekniklerini araştıran ve malzemelerin kendilerini olduğu kadar performans sınırlarını da inceleyen çalışmaların sayısı giderek artmaktadır (Ginley and Bright, 2000).

SİO kaplamalar fotovoltaik güneş pilleri, düz panel göstergeler ve opto-elektronik elemanların gelecekteki dizayn ve yapılarında önemli rol oynayacaktır. Tüm SİO' ler geniş bant aralıklarına ve spektral olarak seçici karakteristiklere sahiptirler. SİO' ler bu aygıtlarda hem pencere malzemesi hem de iletken kontak tabakası olarak kullanılabilirler. SİO kaplamaların optiksel ve elektriksel özellikleri işlem parametrelerine çok duyarlıdır. Ayrıca film bileşimine, yapısına, kristalleşme seviyesine, kusur yoğunluğuna, yüzey pürüzlülüğüne ve katkı konsantrasyonuna da bağlıdır. Daha önce de belirtildiği gibi ITO şu anda en yaygın kullanılan SİO' lerden birisidir. Bununla birlikte alternatif ve daha ucuz olan kaplama malzemeleri de ilgi görmeye başlamıştır. Bunlara bir örnek; Alüminyum (Al) katkılı ZnO filmleridir (ZnO:Al). Bu malzemede çöktürme hızı daha yüksektir ve çevresel olarak daha uzun süre dayanıklıdır. ZnO:Al malzemesinde Al katkısı, optiksel ve elektriksel özellikleri değiştirmek ve kimyasal kararlılığı arttırmak için kullanılır (Kelly et al., 2003).

SİO' ler mimari pencereler, düz panel göstergeler, ince film fotovoltaikler, şık pencereler ve polimer bazlı elektronik gibi birçok uygulamada kullanım alanı bulurlar. Bu uygulamaların bazıları çok büyük pazar payına sahiptir ve bu durum da SİO' lerin büyük ticari önemini gösterir. SnO₂, CdO ve Cd₂SnO₄ gibi yarıiletken SİO' ler yüksek kalitedeki elektrik ve optik özellikleri açısından büyük teknolojik ilgi görmüşlerdir. Cam üzerine kaplanmış iletken SnO₂ filmleri dayanıklılıkları nedeni ile düşük yayınlı cam pencerelerde enerji korunumu için ve ince film güneş pillerinde yoğun olarak kullanılırlar (Li et al., 2001).

SİO malzemeler elektromanyetik spektrumun görünür ve yakın IR bölgelerinde yüksek geçirgenliğe ve IR bölgesinde ise yüksek yansıtıcılığa sahiptir. Bu filmlerdeki elektriksel iletkenlik temelde stokiometrik olmayan film yapısına bağlıdır. Bu tip

yapılarda metalik ara durumlar ve oksijen eksikliği gibi kusurlar bulunur (Gurumurugan et al., 1997).

Yarıiletken oksitler işlevsel malzemeler, aygıtlar ve sistemlerin gelişmesinde temel oluştururlar. Oksitlerin, değişken katyon değeri ve ayarlanabilir oksijen eksikliği olmak üzere kendilerine has iki yapısal özelliği vardır. Bu özellikler sayesinde yeni ve ayarlanabilir elektriksel, kimyasal, optiksel ve manyetik özelliklere sahip malzemeler elde edilebilir (Wang and Kang, 1998). Bu oksit malzemelerin nano yapılarının sentezi de kontrol edilebilen bir yapı ve morfoloji ile bilimsel ve teknolojik uygulamalar için çok önemlidir (Wang, 2003).

1.4 CdO Filmleri

CdO, 1907' de ilk bulunan SiO₂' lerden biri olmasına rağmen (Ramakrishna et al., 2003), belki de üzerinde en az çalışma yapılan malzemelerdendir. Son on yılda kimyasal püskürtme, kimyasal buhar depolama, kadmiyum oksidasyonu gibi tekniklerle hazırlanan CdO filmlerinin elektriksel özellikleri çalışma konusu olmuştur (Rusu and Rusu, 2005). Son yıllarda, foto-transistörlerde (Lokhande and Uplane, 2001), ara tabakalar olarak diyotlarda, güneş pillerinde, gaz sensörlerinde, sıvı kristal göstergelerde ve anti-yansıtıcı kaplamalarda uygulama alanı bulmuştur. Bu yüzden, bu malzemenin çalışılması ve özellikle ucuz ve kütle üretimine uygun tekniklerle (kimyasal buhar depolama ve kimyasal püskürtme gibi) üretilmesi önemlidir (Ferro et al., 2001).

CdO filmleri dar optik bant aralıkları nedeni ile fazla ilgi görmemiş SiO₂' lerdendir. Bununla birlikte, şu anki saydam iletken oksitlerden 5-10 kat daha fazla elektron mobilitesine sahip olmaları bu filmler için önemli bir avantajdır (Li et al., 2001).

Bütün SİO' ler arasında CdO belki de en az ilgi gören malzemedir. Bunun sebepleri; Cd elementinin zehirli olması ve CdO'in dar bant aralığıdır. CdO n-tipi bir yarıiletken ve bant aralığı 2.28 eV civarındadır. Bu değer en çok kullanılan SİO' lardan olan SnO₂ (3.6 eV) ve ITO (3.6 eV) filmlerinkinden daha düşüktür. CdO filmleri kübik bir yapıya sahiptir. 250 °C'nin altındaki sıcaklıklarda bu malzeme zayıf kristalleşir ve taneler cam taban üzerinde rasgele yönelirler. 300 °C ve üzerinde ise CdO filmleri iyi bir kristalleşme seviyesine sahip olurlar ve genelde (200) doğrultusunda bir tercihli yönelime sahip olurlar. Bu filmler katkısız halde bile oldukça yüksek bir taşıyıcı yoğunluğuna sahiptirler. Taşıyıcı yoğunluğu sıcaklığa duyarlıdır ve sıcaklık arttığında taşıyıcı yoğunluğu azalırken, elektron mobilitesi ~1'den ~220 cm² V⁻¹ s⁻¹'ye çıkar. Görünür bölgede SnO₂' den daha düşük geçirgenliğe sahiptir. Dar bant aralığı nedeni ile açık sarı renkte görünür (Li et al., 2001).

CdO, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip n-tipi, dejenere bir yarıiletken. Yüksek elektriksel iletkenlik; elektron mobilitesine (~200 cm² V⁻¹ s⁻¹), yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna ve doğasında var olan stokiyometrik olmama nedeniyle oluşmuş sığ donörlere bağlıdır (Jayakrishnan and Hodes, 2003). CdO, en basit Cd tabanlı oksittir (Kawamura et al., 2003). Sodyum klorür yapısında kristalleşir. Genelde katkılanmamış filmler de donör olarak davranan fazla Cd atomları veya oksijen boşluklarının varlığında n-tipi iletkenlik gösterir (Ferro and Rodriguez, 1999).

Yüksek elektriksel iletkenliğe ve optiksel geçirgenliğe sahip malzemeler gelecekteki düz ekranlar, güneş pilleri, organik LED (ışık yayan diyot) ve diğer opto-elektronik teknolojilerde önemli yer tutacaklardır (Asahi et al., 2002).

CdO' in elektriksel özellikleri çöktürme şartları ile kontrol edilebilir. CdO filmleri sputtering, kimyasal buhar depolama, aktif reaktif buharlaştırma, çözelti büyütme, ısıl oksitlenme, sol-gel ve kimyasal püskürtme gibi tekniklerle üretilir.

CdO uygun elektriksel iletkenlik ve optiksel geçirgenlik özellikleri ile görünür bölgeden kızıl ötesine yayılan bir dalgaboyu aralığında kullanım potansiyeli olan bir malzemedir. Bu malzemenin yakın gelecekte opto-elektronik alanında ZnO tabanlı hetero-yapıların üretiminde aktif tabaka olarak kullanımını dikkat çekecektir. Bunun nedeni; iki malzeme arasındaki ~ 1 eV' luk enerji farkının eksiton düzenlenmesi için geniş bir bölge olmasıdır (Ashrafi et al., 2002).

CdO, güneş spektrumunun görünür bölgesinde yüksek elektriksel iletkenlik ve optiksel geçirgenlik özellikleri ile güneş pili uygulamalarında kullanılır ve CdTe ve CIS (kadmiyum indiyum sülfür) hetero-eklemleri için de pencere tabakası olarak kullanım için aday bir malzemedir (Tabet-Derraz et al., 2002).

II-VI grubu yarıiletkenlerinden olan hegzagonal ZnO ve kübik CdO n-tipi malzemeler olarak saydam iletken oksit uygulamaları için uygun fiziksel karakteristiklere sahiptirler (Ye et al., 2003).

II-VI oksit yarıiletkenlerin epitaksiyel tabakaları üzerinde de UV, LED ve yarıiletken lazer gibi opto-elektronik aygıt uygulamaları nedeniyle artan bir ilgi vardır. Özellikle, düşük özdirençli ve görünür bölgeden IR' ye yüksek geçirgenlikleri ile CdO, fotovoltailer, hetero-eklem güneş pilleri ve göstergeler için SiO olarak kullanılmaktadır (Kim et al., 2003).

Opto-elektronik aygıtların düşük maliyet ve yüksek performans gereksinimleri yeni ve daha verimli SiO'lerin araştırılmasına yol açmıştır. Bu malzemeler özellikle güneş pili, sıvı kristal göstergeler, foto-termal dönüşüm sistemleri, gaz sensörleri, optiksel durum sensörleri gibi uygulamalarda gerekli olmaktadır (Nunes et al., 2002).

1.5 Amaç

Günümüzdeki SİO teknolojisi sadece birkaç malzemeye bağlı kalmaktadır. Son birkaç yıldır ZnO, SnO ve ITO tabanlı malzemelerin SİO teknolojisinde yeterli olduğu düşüncesi değişmeye başlamıştır. Bunun nedeni, mevcut malzemelerin performans sınırlarının artık daha iyi anlaşılması ve üretilebilecek yeni ve düşük maliyetli malzemelerle performans sınırlarının genişletilebileceği umududur. Daha yüksek yazım hızına sahip ve daha geniş göstergeli aygıtlara olan ihtiyaç mevcut SİO malzemelerin sınırlarını daha kritik bir hale getirmiştir. SİO malzemelerde özdirenci azaltmak ve bu arada da geçirgenliği muhafaza etmek önem kazanmıştır (Ginley and Brigt, 2000). Katkılama ve çöktürme sonrası işlemler bu özellikleri sağlayabilmek için yapılabilecek çalışmalardır.

Yeni malzemelere olan ihtiyaç SİO'lerin yeni potansiyel kullanımlarını da gündeme getirmiştir. Örneğin; günümüzde daha fazla ihtiyaç duyulan yerlerde yeni uygulamalar ve yeni hetero-yapı uygulamaları gibi. Böylece SİO'ler sadece elektro-optik özellikleri ile değil, aynı zamanda ara yüzey ve malzeme uyumluluğu özellikleri ile de ihtiyaç duyulan malzemeler olmuşlardır. CdO ise SİO malzemeler içinde, özellikle son yıllarda önemi anlaşılmaya başlanan ve gelecekteki teknolojik uygulamalarda ticari olarak daha çok kullanım alanı bulacağına inandığımız bir malzemedir.

SİO malzemeler içinde CdO üzerinde yapılan çalışmalar son yedi yıla kadar oldukça kısıtlıydı. Ancak CdO, foto-diyot, foto-transistor, fotovoltaj piller gibi opto-elektronik aygıtların üretiminde önemli bir malzemedir ve son yıllarda bu malzeme üzerinde yapılan çalışmalar CdO'in teknolojik uygulama alanı açısından zengin bir malzeme olduğunu göstermektedir (Gurumurugan et al., 1997). CdO filmlerinin yukarıda bahsedilen teknolojilerde kullanımı için uygunluğunu araştırmak ve film karakteristiklerini incelemek amacıyla bu çalışmada, Al katkılama ve tavlama işlemlerinin bu filmlerin bazı fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu

amaç kapsamında, filmlerin elektriksel ve optiksel özellikleri, kristal yapıları ve yüzey morfolojileri incelenmiş ve elemental analizleri yapılmıştır.

Alternatif ve daha ucuz kaplama malzemelerine olan ihtiyaç, ayrıca CdO' in ilginç elektriksel ve optiksel karakteristikleri bizi bu malzeme üzerinde çalışmaya iten faktörlerdendir. CdO, ara durum Cd veya O boşluklarının stokiometrik olmayan şartları altında incelenmesi gereken elektriksel özellikler sergiler ve bu özelliklerle birlikte iletim mekanizması üzerinde yapılmış çok kısıtlı çalışma vardır.

Katkı malzemesi olarak Al seçilmiştir. Al katkısı, elektriksel ve optiksel özellikleri değiştirmek ve kimyasal kararlılığı arttırmak için uygun bir malzemedir. Yapılan çalışmalar (Kelly et al., 2003) ZnO' e Al katkılı olduğunda bu malzemenin çevresel olarak daha uzun süre kararlı olduğunu ve çöktürme hızının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Katkılama işlemi, CdO' in karakteristiklerini değiştirmek için önemli bir işlemdir. CdO' e katkılama yapılarak bant aralığı enerjisi, elektriksel özdirenç, optiksel geçirgenlik, yapısal yönelim, kristalleşme seviyesi gibi karakteristiklerin önemli derecede değiştiği görülmüştür.

Katkılamamanın yanında tavlama işlemi de filmlerin özelliklerini değiştirebilir. Bununla ilgili yapılan çalışmalar (Vigil et al., 2001) birçok optiksel, elektriksel, yüzey ve mikro-yapısal özelliğin tavlama işlemi ile değiştiğini göstermektedir. Özellikle özdirenç, yüzey morfolojisi ve kristal yapı ısıtma işlemiyle çok duyarlıdır. Elde edilen filmlerin karakteristiklerini iyileştirmek amacıyla bu çalışmada CdO filmleri üç farklı sıcaklıkta tavlama işlemine tabi tutulmuştur.

CdO filmleri üzerine In, Sn ve F gibi katkı elementlerinin etkisinin incelendiği birçok çalışma mevcuttur. Ancak, Al elementi ZnO filmlerinde katkılama için çok çalışılmasına rağmen, CdO filmleriyle alternatiflerin denenmesi üzerine literatürde bir çalışma yoktur. Çok yakın bir zaman önce sol-gel tekniği ile Al katkılı CdO filmleri elde edilmiş ve bazı özellikleri incelenmiştir (Maity and Chattopadhyay, 2005).

2. CdO FİLMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

2.1. Giriş

Yarıiletken ince filmlerin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine farklı atom katkılanmasının ve tavlamanın etkisinin büyük rol oynadığı bilinmektedir. Bu çalışmada CdO filmleri farklı oranlarda Al ile katkılanmış ve farklı sıcaklıklarda hava içerisinde tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Filmler basit ve ekonomik bir üretim tekniği olan ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Al katkısı %1, 2 ve 3 ve tavlama sıcaklığı 250, 350 ve 450 °C olarak seçilmiştir.

2.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği

Yarıiletken teknolojisinin opto-elektronik dünyasında oldukça ileri seviyelere ulaşması ve günümüzde yaygın olarak kullanılan transistör, diyot, fotovoltaik güneş pili ve dedektörlerin temel taşıını oluşturması yarıiletken malzemelerin üretimine yönelik çalışmalara hız kazandırmıştır. Yarıiletken filmlerin elde edilmesinde vakumda buharlaştırma, rf sputtering, kimyasal buhar çöktürme, elektro çöktürme ve kimyasal püskürtme gibi farklı teknikler kullanılmaktadır (Choy and Su, 2001; Palafox et al., 1998). Yöntem seçiminde fiziksel ve kimyasal özellikler ile bu malzemelerin teknolojik kullanımında istenen teknik özellikler önemli rol oynar. Ancak üretimde esas olan çöktürülecek yarıiletken malzemelerin hem yüksek kaliteye sahip olması hem de ekonomik ve kolay bir üretim tekniği ile elde edilmesidir. Bu açıdan bakıldığında kimyasal püskürtme tekniği diğer üretim tekniklerine göre geniş yüzeylere ince film üretiminin kolay ve ekonomik olmasıyla oldukça dikkat çekmektedir.

Kimyasal püskürtme tekniği, elde edilecek malzemenin elementlerini içeren tuzlarından belirli konsantrasyonlarda ve hacimlerde hazırlanan sulu çözeltisinin

önceden ısıtılmış cam, metalik veya seramik tabanlar üzerine belirli bir akış hızında belirli bir süre taşıyıcı gaz olarak azot gazı veya hava kullanılarak püskürtülmesine dayanan bir tekniktir. Katı filmler kimyasal reaksiyon sonucunda tabanlar üzerinde olduğu için, bu teknik kimyasal bir teknik olarak bilinir.

Kimyasal püskürtme tekniği ilk olarak Chamberlin ve Skarman tarafından 1966 yılında CdS ile diğer inorganik sülfid ve selenitli ince filmleri üretmek için kullanılmıştır (Chamberlin and Skarman, 1966). Bu teknik günümüzde saydam yarıiletken filmleri elde etmek için de tercih edilmektedir. Bu tekniğin yaygın olarak kullanılmasının bazı sebepleri şunlardır: (i) sistemde kullanılan malzemelerin kolay bulunması ve ekonomik olması (ii) düşük enerji ihtiyacı (iii) vakum gerektirmemesi. Teknikte kullanılan deney sisteminin parçalarının kolay bulunması, karmaşık aletler içermemesi ve diğer tekniklere göre maliyetinin düşük olmasından dolayı sistemin hemen hemen %90' ı yerel imkanlarla sağlanabilir. Bu sistemin maliyeti özellikle vakum gerektiren sistemlerinkinden oldukça düşüktür.

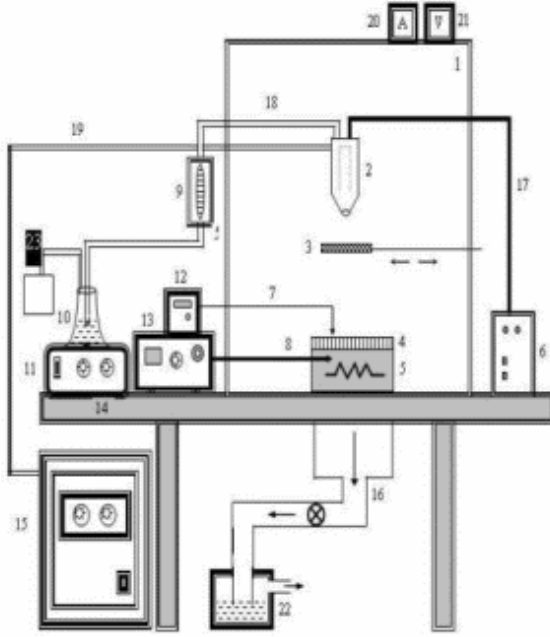
Kimyasal püskürtme tekniği II-VI grup bileşiklerinin ve bunların üçlü, dörtlü ve beşli alaşımlarının elde edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Zor, 1982). Bu teknikle üretilen malzemelere örnek olarak CdS, ZnS, ZnSe, CdSe, CdInS, CdZnS, CdAlS, CdSnS gibi ikili ve üçlü sistemler verilebilir. Günümüzde bu teknik kullanılarak CdO, ZnO, SnO₂ gibi saydam iletken oksitler de başarılı bir şekilde üretilmektedir. Ayrıca bu teknik, fotovoltaik heteroeklem güneş pillerinin oluşturulmasında da kullanılan bir tekniktir. Kimyasal püskürtme tekniği ile elde edilen filmler genellikle polikristal olup, yüksek özdirenç ve düşük mobilitelere sahiptir.

Her üretim tekniğinin olduğu gibi kimyasal püskürtme tekniğinin de bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Bu tekniğin en önemli avantajları basit ve ekonomik olması, düşük enerji tüketimi sağlaması, katkılama olayının basit olması ve vakum gerektirmemesidir (Goyal et al., 1992; Riad et al., 2001; Beck and Cocivera, 1996; Thangaraju, 2002). Ayrıca üretilen malzemelerin özellikleri püskürtme şartlarının uygun bir şekilde ayarlanması ile kontrol edilebilir ve değiştirilebilir. Püskürtme parametrelerindeki değişimler çöktürülen filmlerin özelliklerini önemli ölçüde etkiler.

Kimyasal püskürtme tekniğinde elde edilen yarıiletken malzemelerin fiziksel özelliklerini etkileyen deneysel parametreler püskürtme çözeltisinin konsantrasyonu ve miktarı, taban sıcaklığı, püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe, kullanılan katkı elementinin cinsi ve miktarı, püskürtme hızı ve zamanı, taşıyıcı gaz ve tabanın cinsidir (Krishnakumar et al., 1987). Bu deneysel parametrelerin değiştirilmesi ile yarıiletken malzemelerin kalınlığı, yasak enerji aralığı, elektrik ve optik özellikleri değiştirilebilir (Afify et al., 1991; Pamplin, 1979). Ayrıca bu teknik endüstriyel uygulamalarda büyük ölçekli kaplamaların seri üretimi için uygulanabilen bir tekniktir. Kimyasal püskürtme tekniğinin dezavantajları ise homojen kalınlıklı malzemelerin üretilmemesi, çöktürme hızının düşük olması, metal ve tek kristal ince filmlerin elde edilememesidir.

Kimyasal püskürtme tekniğinde taban olarak silikatlı ve metalik tabanlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Yalıtkan olan silikatlı tabanlar çöktürme işleminden önce saydam ve iletken olan bir tabakanın çöktürülmesini gerektirir. Metalik tabanlar ise genellikle alüminyum, titanyum ve tungsten gibi metallerle kaplanmış çelik tabanlardır (Bilgin, 2003; Fang et al., 1987).

Kimyasal püskürtme tekniğinde başlangıç püskürtme çözeltisi püskürtme başlığı kullanılarak atomize edilir ve ince damlacıklar halinde filtreli bir taşıyıcı gaz yardımı ile tabanlar üzerine püskürtülür. Bu teknikte etkili bir atomizasyon sağlayabilmek için hava akış yoğunluğunun sıvının akış yoğunluğuna eşit veya daha küçük olması gerekmektedir. Püskürtme başlığının geometrisi, püskürtme yapısını, damlacıkların boyutunu ve püskürtme oranını önemli ölçüde etkiler ve bunun sonucunda da elde edilen filmlerin oluşma kinetiği ile kalitesi belirlenir. Kimyasal püskürtme tekniği ultrasonik püskürtme başlıklı bir parça eklenerek geliştirilebilir. Bu durumda teknik ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği olarak adlandırılır. UKP tekniğinde bulunan osilatör adı verilen bir güç vericisine bağlı püskürtme başlığı sayesinde belirli frekansta gönderilen ultrasonik dalgalar püskürtme çözeltisinin daha iyi atomize edilmesini sağlayarak damlacık boyutunu küçültür ve böylece daha homojen dağılımlı kaliteli malzemeler üretilir (Taniguchi et al., 2002; Ivanov-Schitz et al., 2001). Bu çalışmada CdO filmlerini üretmek için UKP tekniği kullanılmıştır. Bu tekniğin şematik diyagramı ve fotoğrafı sırası ile Şekil 2.1. ve Şekil 2.2.' de verilmektedir.



- (1) püskürtme odacığı
- (2) ultrasonik püskürtme başlığı
- (3) hareketli tava
- (4) cam tabanlar
- (5) gömme rezistanslı bronz blok
- (6) osilatör
- (7) 1. termoçift
- (8) 2. termoçift
- (9) akış hızı ölçer
- (10) çözelti kabı
- (11) ısıtıcı-manyetik karıştırıcı
- (12) yüzey sıcaklık göstergesi
- (13) ısı kontrol edici düzeneği
- (14) masa
- (15) hava kompresörü
- (16) fan
- (17) osilatör kablosu
- (18) çözelti akış hortumu
- (19) hava hortumu
- (20) ac ampermetre
- (21) ac voltmetre
- (22) içi kısmen su dolu kap

Şekil 2.1. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin şematik diyagramı.



Şekil 2.2. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin fotoğrafı.

Kimyasal püskürtme tekniğinde 1×1×1 m boyutlarında olan püskürtme odacığı, arası yalıtılmış çift kat paslanmaz çelikten yapılmıştır. Üretim esnasında oluşan püskürtme odası içerisindeki boşaltma gazları salyangoz fan kullanılarak içi kısmen su dolu kapalı bir kaptan geirilmış ve bir boru ile temizlenmiş hava olarak dışarı atılmıştır.

Kimyasal püskürtme tekniğinde payreks camdan veya paslanmaz çelikten yapılan püskürtme başlığı başlangıç püskürtme çözeltisinin tabana ulaşmasını sağlar. Üretilen filmlerin homojenliği ve kalitesi püskürtme başlığının tipine bağlı olarak değişim gösterir. Bu teknikte normal cam, ultrasonik, döner ve elektrostatik püskürtme başlıkları kullanılır. Daha homojen filmler lineer olarak ileri geri hareketli veya döner veya çözelti çıkış kısmı düzgün geometriye sahip bir püskürtme başlığı kullanılarak elde edilebilir. Ultrasonik püskürtme başlığı kullanılarak elde edilen filmlerin yüzeylerinin düzgün ve daha kaliteli oldukları bilinmektedir. Püskürtme işlemi boyunca ultrasonik püskürtme başlığının çıkış kısmında tortular ve aşınmalar oluşmakta ve bu durum taban üzerine ulaşan damlacıkların geometrisini bozmaktadır. Bunun sonucunda taban sıcaklığında ani değişimler olmakta ve cam tabanlar sıcaklık farkından dolayı kırılabilmektedir. Bu istenmeyen durumları önleyebilmek için püskürtme başlığının çıkış kısmının düzgün olmasına dikkat edilmeli ve başlık ara sıra değiştirilmelidir.

Kimyasal püskürtme tekniğinde taban sıcaklığı gömme rezistanslı bronz bloklu bir elektrik ısıtıcısı (5000–6000 watt) ile sağlanmakta ve demir-konstantan termoçift ile kontrol edilmektedir. Taban sıcaklığı termoçift ile direkt veya dolaylı olarak okunabilir. Termoiftin çıkışına bir dijital gösterge bağlanırsa taban sıcaklığı direkt olarak okunur. Termoçift ile taban arasına çok az miktarda indiyum konularak ısıl iletim sağlanmaktadır. Bu teknikte taban sıcaklığının sabit bir değerde tutulması çok zordur ve belirlenen taban sıcaklığından ± 5 °C gibi bir sapma olmaktadır. Püskürtme esnasında taban sıcaklığı püskürtme ve kullanılan taşıyıcı gazın etkisiyle düşmektedir. Bundan dolayı istenen sıcaklıkta film üretebilmek için püskürtme yapılmadan önce taban daha yüksek sıcaklıkta ısıtılmalıdır. Taban sıcaklığının düşük veya yüksek olması filmlerin tabana tutunmasını, kalınlıklarını ve dolayısıyla fiziksel özelliklerini önemli derecede

etkiler. Düşük taban sıcaklığı filmlerin kalın olmasına ve yüksek taban sıcaklığı ise filmlerin daha ince olmasına sebep olur (Köse, 1993).

Kimyasal püskürtme tekniğinin önemli parametrelerinden biri çözelti akış hızıdır. Akış hızı elde edilen filmlerin fiziksel özelliklerini önemli derecede etkiler. Bu teknikte çözelti akış hızı ya akış hızı ölçer (1–20 ml/dk) kullanılarak ya da püskürtülen toplam çözelti miktarının püskürtme zamanına oranı alınarak belirlenebilir. Akış hızı için uygun değerler 2–10 ml/dk arasındadır. Akış hızında ani değişiklikler taban sıcaklığının değişmesine neden olmaktadır. Püskürtme hızının yüksek olması taban sıcaklığının kontrolünü zorlaştırmakta ve düşük olması ise atomize edilmiş damlacıkların tabana daha geç ulaşmalarına veya tabana ulaşmadan buharlaşmalarına neden olmaktadır. Ayrıca püskürtme hızının yüksek olması film kalınlığını arttırırken, düşük olması film kalınlığının azalmasına yol açmaktadır.

Kimyasal püskürtme tekniğinde cam tabanlar 15x15x2 cm ebatlarında gömme rezistanslı bronz blok veya bakır blok üzerine yerleştirilir. Zamanla bu bloklar üzerinde oksit tabakaları oluştuğu için, blok sert veya radyal fırçalarla temizlenmelidir.

Kimyasal püskürtme tekniğinde püskürtme çözeltisini tabana ulaştırmak için azot gazı (0.1–0.2 kg.cm⁻²) veya sıkıştırılmış hava (1-2 bar) olmak üzere iki tip taşıyıcı gaz kullanılabilir. Taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmasının sebepleri soğutucu etkisi, püskürtme işlemi boyunca ortamdaki havayı uzaklaştırması ve diğer elementlerle etkileşmemesidir.

Taban ile püskürtme başlığı arasındaki uzaklık üretilen malzemelerin kalınlıkları ve fiziksel özellikleri üzerinde önemli rol oynar. Bu uzaklık genellikle 30–40 cm arasında değişmektedir. Püskürtme başlığının tabana yakın olması durumunda taban üzerinde bazı tortular oluşmakta ve bu durum taban sıcaklığının ani bir şekilde düşmesine neden olmaktadır. Daha uzun mesafelerde ise tabana ulaşan damlacıkların miktarı azalmakta, taban sıcaklığı artmakta ve sonuç olarak elde edilen filmler düzgün kalınlıklara sahip olmamaktadır.

Bu teknikte, filmlerin fiziksel özelliklerini etkileyen diğer bir parametre püskürtülen çözelti miktarıdır. Filmlerin kalınlıkları püskürtme çözeltisinin miktarı değiştirilerek kontrol edilebilir. Ayrıca toplam çözeltinin hacimsel dağılımı değiştirilerek katı film içindeki elementlerin atomik ve elemental ağırlıkları da kontrol edilebilir. Püskürtme çözeltisinin molaritesi ve pH değeri de filmlerin elektrik, optik ve yüzeysel özelliklerini önemli derecede etkiler. Örneğin yüksek molariteli çözeltiler kullanıldığında film kalınlığı ve film içerisindeki elementlerin miktarı artacaktır.

Kimyasal püskürtme tekniğinde püskürtme zamanı da önemli bir parametredir ve filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde etkisi vardır. Püskürtme zamanının uzun veya kısa olması üretilen filmlerin kalınlıklarının dolayısı ile fiziksel özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır.

2.3. CdO Filmlerinin Elde Edilmesi

CdO filmleri $300 \pm 5^\circ\text{C}$ taban sıcaklığında mikroskop cam tabanlar (Objekttrager, $1 \times 1 \text{ cm}^2$) üzerine UKP tekniği kullanılarak elde edilmiştir.

Filmlerin üretilmesi için Cd, O ve Al elementlerini içeren kimyasal maddelerin çözeltileri çözücü olarak deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Filmlerin elde edilmesinde Cd ve O kaynağı olarak kadmiyum asetat [$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.1 M] ve Al kaynağı olarak alüminyum klorür [$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1 M] kimyasal tuzlarının sulu çözeltileri kullanılmıştır. Başlangıç püskürtme çözeltisi toplam 200 ml olarak hazırlanmış ve tüm filmler için püskürtme çözeltisi miktarı sabit tutulmuştur. Püskürtme çözeltisi; oluşabilecek tortulanmaları önlemek amacıyla, hem püskürtme işleminden önce hem de püskürtme işlemi esnasında manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırılmıştır.

Başlangıç püskürtme çözeltisi, 1 bar basınçlı hava (kompresör) yardımı ile yaklaşık olarak 40 dk süre ile püskürtülmüştür. Püskürtme hızı (5 ml dk^{-1}) akış hızı

ölçer ile kontrol edilmiştir. Taban sıcaklığı elektrik ısıtıcısı ile sağlanmış ve demir-konstantan termoçift yardımı ile sıcaklık göstergesinden direkt olarak gözlenmiştir. Taban olarak kullanılan mikroskop camları ve püskürtme başlığı arası mesafe ~35 cm olarak sabitlenmiş ve tüm filmler için çözeltiler aynı mesafeden püskürtülmüştür.

Filmler, üretim tamamlandıktan sonra püskürtme odacığı içerisinde 8–10 saat soğumaya bırakılmışlardır. Daha sonra filmler ölçümler için saklama kapları içerisinde tutulmuşlardır.

CdO filmleri içerisine %1' lik adımlarla ilerleyerek katkı oranı %1-%3 arasında değişecek şekilde Al elementi katkılanmıştır ve filmler sırası ile A0 (katkısız CdO filmleri), A1, A2 ve A3 olarak adlandırılmıştır. Ancak bu katkı oranları başlangıç püskürtme çözeltisi içerisindeki Al miktarını göstermektedir. Yukarıda belirtilen işlemler yapılarak katkısız ve farklı Al katkı oranlarında toplam 4 adet CdO filmi elde edilmiştir. Ayrıca katkısız CdO filmleri 1 saat süre ile 250, 350 ve 450 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta tavlama işlemine tabi tutulmuştur ve bu filmler de sırası ile B1, B2 ve B3 olarak adlandırılmıştır. Tavlama işlemi Eurotherm yüksek sıcaklık fırını cihazında yapılmıştır.

Filmlerin kalınlıkları bilgisayar kontrollü Leitz PMM 12106 kalınlık ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Al katkılanmış ve tavllanmış CdO filmlerinin kalınlıkları Çizelge 2.1.' de verilmektedir. Bu çizelge incelendiğinde CdO filmlerinin kalınlıklarının yapıya giren Al miktarının artması ile arttığı ve tavlama sıcaklığının artması ile azaldığı görülmektedir.

Çizelge 2.1. CdO filmlerinin üretim parametreleri.

Malzeme	Çözelti miktarı (ml)			Kalınlık (μm)
	Kadmiyum asetat	Alüminyum klorür	Toplam	
A0	200	-	200	2.00
A1	198	2	200	2.58
A2	196	4	200	3.70
A3	194	6	200	3.88
B1	200	-	200	1.25
B2	200	-	200	1.08
B3	200	-	200	1.05

2.4. CdO Filmlerinin Elemental Analizleri

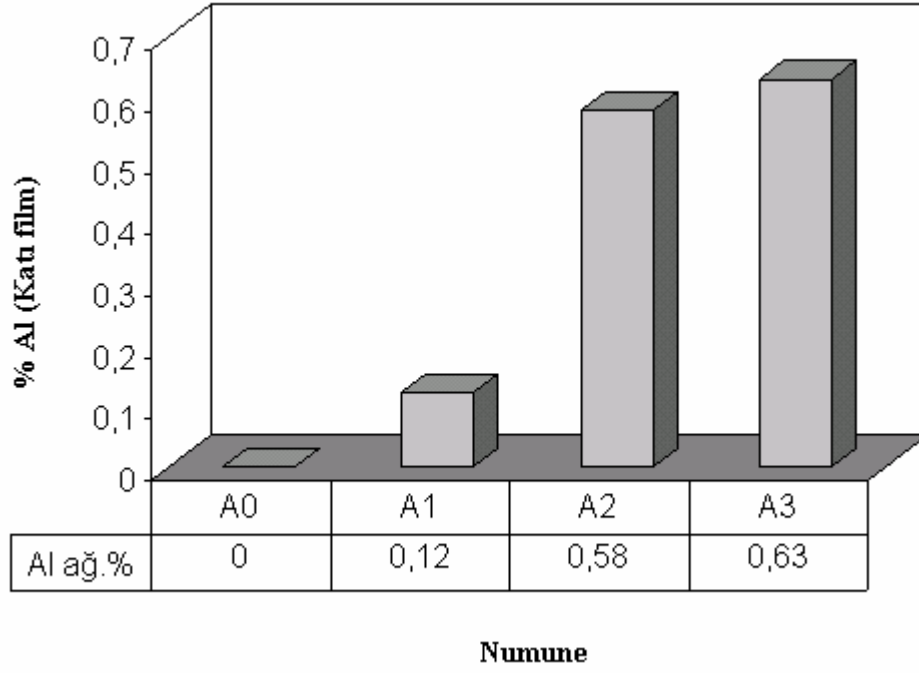
SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazında mikroanaliz numune üzerine odaklanan elektron demetinin yarattığı x-ışınları sinyallerinin şiddet dağılımı ve enerjilerinin ölçülmesi ile gerçekleştirilir. Enerji dağılım spektrometresinin eklenmesi ile malzemelerin elemental bileşimleri hakkında bilgi edinilebilir. CdO filmleri içerisinde başlangıç püskürtme çözeltisinde bulunan Cd, O ve Al elementlerinin varlığını doğrulamak amacı ile Zeiss Supra 50VP SEM cihazına bağlanmış enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS) kullanılarak tüm filmlerin mikroanalizleri yapılmıştır.

EDS analizlerinden CdO filmlerine Al elementinin katkılanması sonucunda Al elementinin yapıya istenilen oranlarda giremediği belirlenmiştir. EDS analizi ile elde edilen veriler Çizelge 2.2.' de verilmektedir. Çizelge 2.2.' den görüldüğü gibi, başlangıç püskürtme çözeltisindeki Al konsantrasyonunun miktarı arttırılmasına rağmen, A2 ve A3 numuneleri için Al miktarının değişimi azdır. Bu durum yüksek konsantrasyonlarda

Al elementinin katkılama veriminin azaldığını göstermektedir. Şekil 2.3.' de numunelerdeki Al ağırlık yüzdeleri grafiksel olarak verilmiştir.

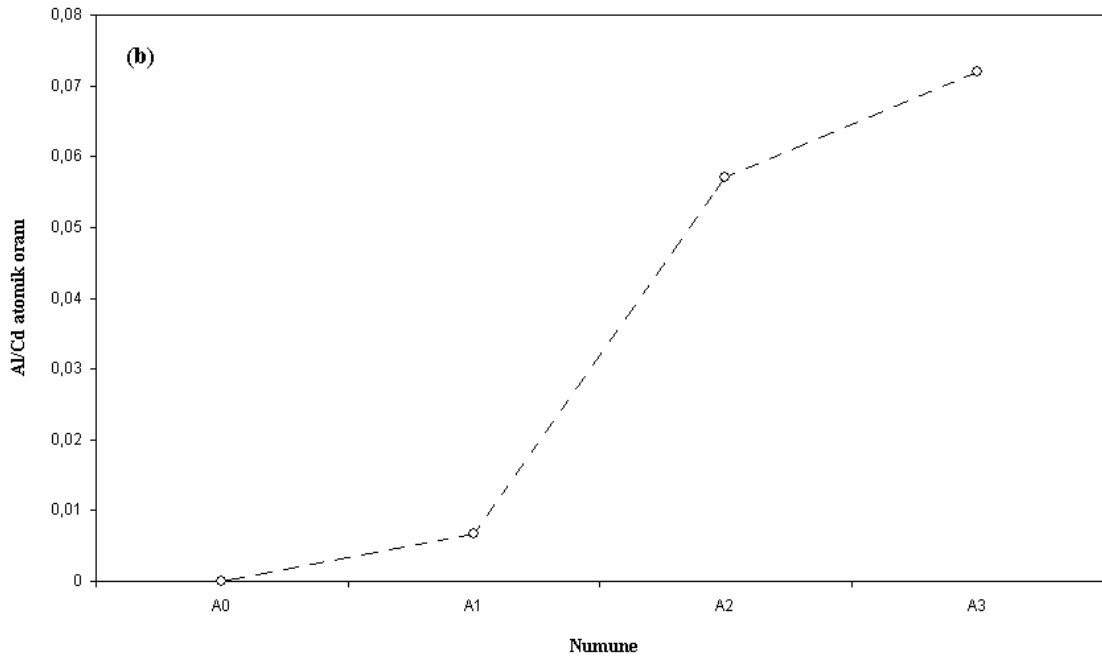
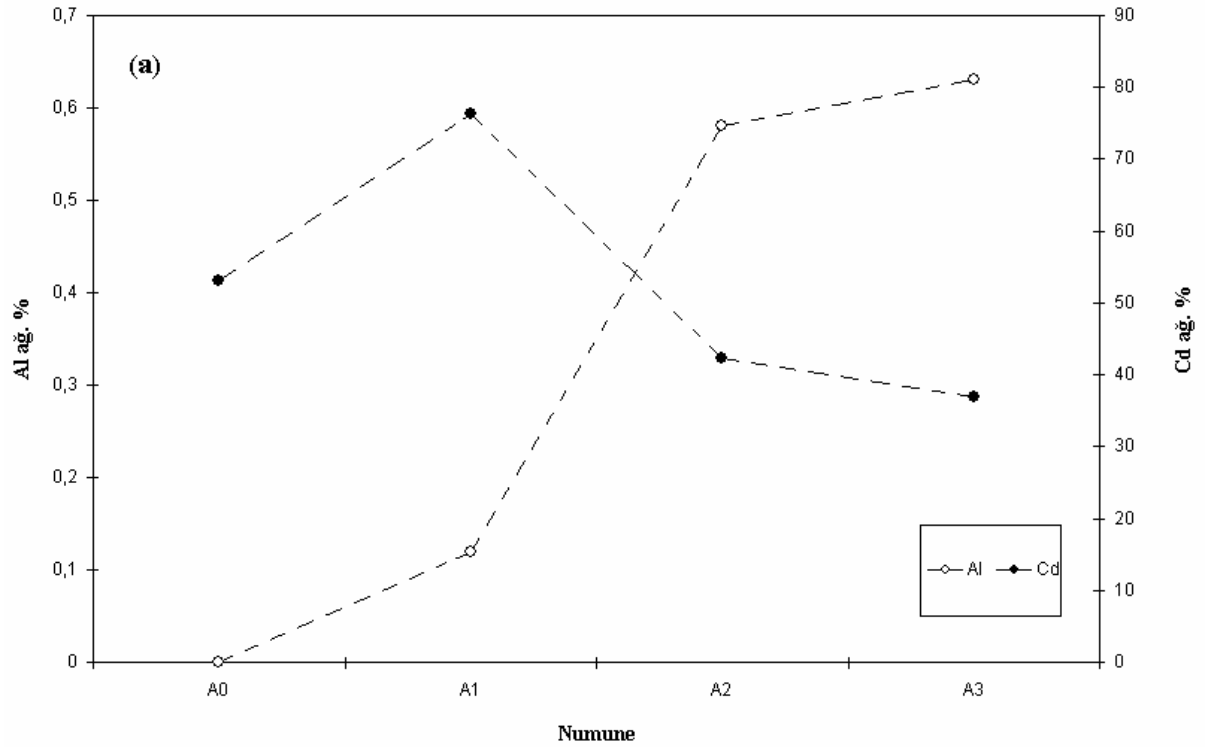
Çizelge 2.2. EDS analizi ile elde edilen veriler.

Malzeme	Cd		O		Al		Si	
	Ağ. %	Atomik %	Ağ. %	Atomik %	Ağ. %	Atomik %	Ağ. %	Atomik %
A0	53.10	16.56	26.47	58.00	-	-	14.45	18.04
A1	76.38	34.43	17.10	54.13	0.12	0.23	4.85	8.75
A2	42.31	11.55	30.78	59.05	0.58	0.66	18.45	20.16
A3	36.89	9.47	33.07	59.62	0.63	0.68	20.81	21.38
B1	37.36	9.60	33.22	59.97	-	-	21.51	22.12
B2	35.81	9.06	34.08	60.56	-	-	22.76	23.04
B3	37.48	9.64	33.23	60.03	-	-	21.79	22.42

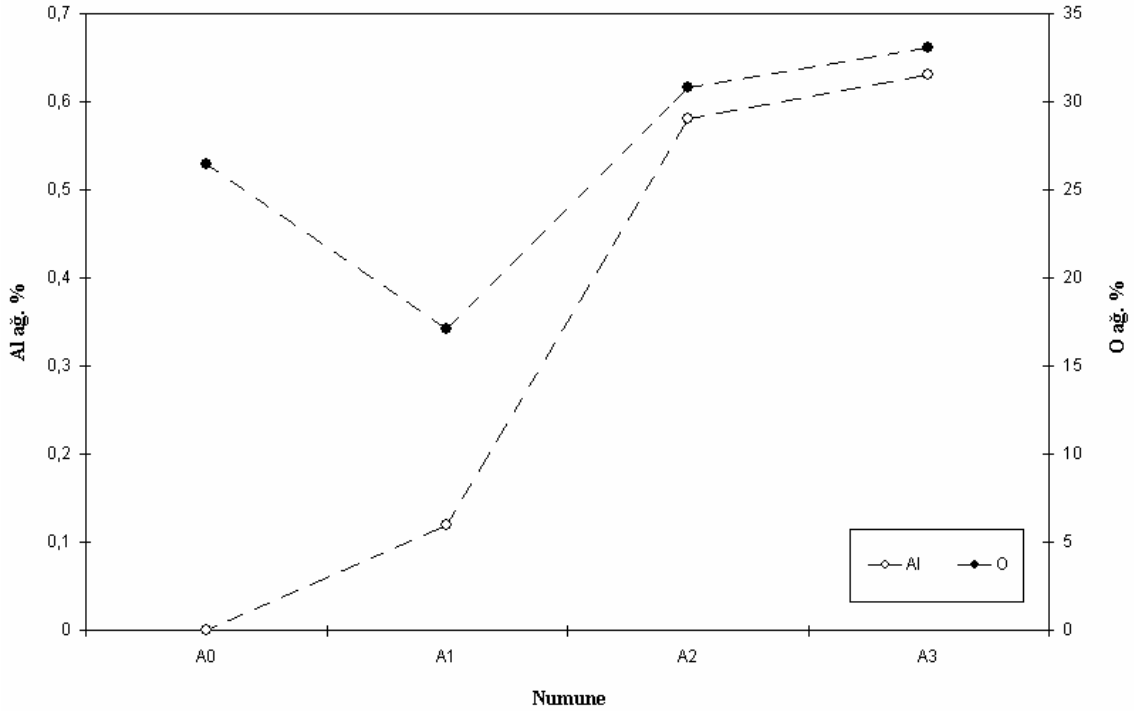


Şekil 2.3. Elde edilen numunelerde Al ağırlık yüzdelerinin değişim grafiği.

Şekil 2.4.(a) ve Şekil 2.4.(b)' de sırası ile CdO filmlerinde Cd ile Al elementlerinin ağırlık yüzdeleri ve Al/Cd atomik oranı verilmektedir. Bu şekiller incelendiğinde düşük Al katkısının (A1) Cd atomunun yapıya girişini arttırdığı, fakat yüksek Al konsantrasyonlarında Cd elementinin yapıda daha az yer aldığı görülmektedir. Şekil 2.5' de ise CdO filmlerinde Al ve O elementlerinin ağırlık yüzdeleri verilmektedir. Şekil 2.5' ten yüksek Al konsantrasyonlarında oksijenin yapıya daha fazla tutunduğu anlaşılmaktadır. 3 değerlik elektronu olan Al yapıya girdiğinde O ile kovalent bağ yapma olasılığı daha yüksektir. Al atomları çevreden bir elektron alarak O ile kovalent bağ oluşturabilir.



Şekil 2.4. CdO için a) Cd ve Al' nin ağırlık yüzdeleri b) Al/Cd atomik oranı.



Şekil 2.5. CdO filmlerinde Al ve O elementlerinin ağırlık yüzdeleri.

Yüksek Al katkısı ile filmler stokiyo-metriden daha fazla sapma göstermektedir. Ancak A1 numunesinin diğerlerine göre stokiyo-metriye en yakın film olduğu söylenebilir.

Hava içerisinde tavlanan numunelere baktığımızda yapıda Cd kaybı olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda ısıl işlem ile Cd kaybının meydana geldiğinin görüldüğü bir çalışma literatürde mevcuttur (De et al., 2000). Filmlerdeki oksijen miktarının EDS analizinden alınan değerlerden daha düşük olduğunu düşünmekteyiz. Çünkü yüksek hızlandırma voltajı ve elektronların tabana nüfusu düşünüldüğünde, mevcut oksijen değerlerine cam tabanda bulunan oksijenin de katkı yaptığını düşünmekteyiz. Bu durumda Cd kaybının da çizelge ve şekillerde görünen oranlarda olmadığı düşünülebilir.

A2 ve A3 numunelerinde Al katkısı ile Si miktarının artmasının çatlak şeklindeki boşluklardan elektronların girmesi ve sinyal toplaması ile ilgili olduğunu düşünmekteyiz. Bu numunelerde film stokiyometrisinin bozulduğu düşünülürse yüksek miktarda Al katkısı ile örgünün bozulduğunu, gerilmelerin arttığını ve kırık bağların oluştuğunu söyleyebiliriz. A1 numunesinde ise muhtemelen yüzeydeki oluşumun daha sıkı olması elektronları durduracak engeller olarak davranmış ve tabana ulaşan elektron sayısı azalmış ve buna bağlı olarak toplanan Si sinyali azalmıştır. Tavlanan numunelerdeki yüksek Si miktarının ise filmlerin ince olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. EDS analizleri sonucunda, oluşan katı film içerisinde beklenilmeyen elementlere de rastlanılmıştır. Bunların püskürtme çözeltisinde kullanılan inorganik bileşiklerin %100 saf olmaması ya da yukarıda da belirtildiği gibi numune üzerine gönderilen elektron demetlerinin enerjilerinin yüksek olmasından dolayı kalınlığı düşük olan bölgelerden geçip cam tabana ulaşmalarıyla birlikte, buradaki atomların yörüngelerinden sökülen elektronların enerjilerine karşılık gelen x-ışınlarının detektör tarafından algılanmasına bağlı olduğunu düşünmekteyiz.

3. YARIİLETKEN FİLMLEİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

3.1. Giriş

Yarıiletkenlerin teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesi için fiziksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Kristal kusurlarının, bant yapılarının, elektriksel iletim özelliklerinin ve yüzeysel özelliklerin bilinmesi ile uygulama amacına göre uygun malzemeler seçilebilir. Bu bölümde elde edilen yarıiletken filmlerin yapısal, fiziksel ve yüzeysel özelliklerinin belirlenmesi için kullanılacak teknikler hakkında bilgi verilmiştir.

3.2. Yapısal Özellikler

Katı kristallerin kristal yapılarının incelenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden birisi x-ışınları kırınımı (XRD) tekniğidir. Malzemelerin kristal yapılarının incelenmesi toz kırınım desenlerinden faydalanılarak ve ASTM kartları kullanılarak yapılmaktadır.

XRD ile analizde kullanılacak malzeme tahrip olmaz ve küçük bir parçası bu analiz için yeterlidir. XRD ile elde edilen desenler malzemenin karakteristik bir özelliğidir ve her malzeme için farklı bir kırınım deseni elde edilir. Bu özellik aynen insanda parmak izinin belirleyici bir özellik olmasına benzer (Cullity, 1956).

XRD desenleri ile bilinmeyen bir malzeme belirlenebilir. Desenlerdeki piklerin şiddetleri ve yarı pik genişlikleri baz alınarak filmlerin kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi edinilebilir.

X-ışınları, dalgalı boyları yaklaşık olarak (0.1–100 Å) olan elektromagnetik ışımalardır. 1895’ de x-ışınlarının bulunması ile bilim adamları kristal yapıları atomik seviyelerde analiz edebilme fırsatı bulmuştur. X-ışınları kırınımı kristal malzemelerin parmak izi karakterizasyonu ve bunların yapılarının belirlenmesi olmak üzere iki ana konuda kullanılır. Her bir katı kristal kendine has x-ışınları toz desenine sahiptir. Bu durum malzemenin belirlenmesinde parmak izi gibi kullanılabilir. Malzeme belirlendikten sonra, x-ışınları kristalografisi yapı belirlenmesi için kullanılabilir, örneğin kristal halde atomların nasıl bir araya geldiği, atomlar arası mesafe ve açı gibi. X-ışınları kırınımı katı hal kimyasında ve malzeme bilminde en önemli karakterizasyon araçlarından biridir. Herhangi bir bileşiğin birim hücre boyutu ve şekli x-ışınları kırınımı ile kolayca belirlenebilir.

Bragg denklemi;

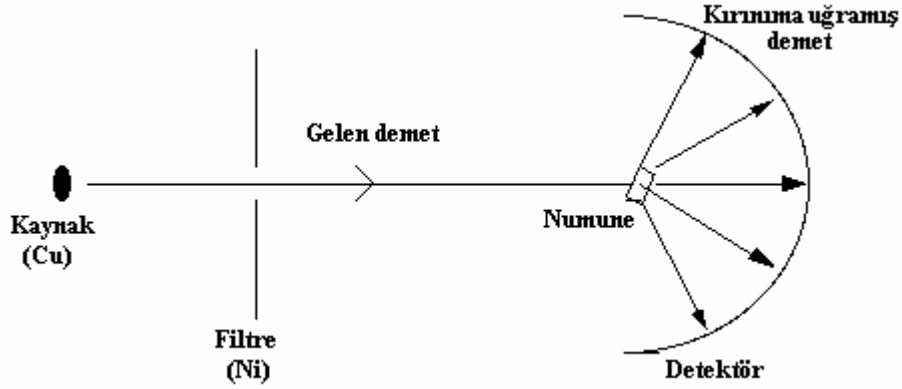
$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1)$$

ile verilir. Bu denklemde λ gelen x-ışınının dalgalı boyu, d_{hkl} düzlemler arası mesafe ve θ numune yüzeyi ile gelen x-ışını demeti arasındaki Bragg açısıdır. Düzlemler arası mesafenin hesaplanması için, kübik bir kristalde;

$$d_{hkl} = \left[\frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \right]^{-1/2} \quad (3.2)$$

bağıntısı kullanılabilir. Burada a örgü parametresini temsil etmektedir. Kırınımına uğrayan her demet kendine has olarak 3 indisle isimlendirilir.

X-ışınları kırınımı deneyi bir x-ışınları kaynağı, incelenecek malzeme ve kırınımına uğramış x-ışınlarını toplayacak bir detektörden oluşur. Şekil 3.1’ de bir x-ışınları toz difraktometresinin şematik diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.1. X-ışınları toz difraktometresi.

En yaygın kullanılan x-ışınları ışınması bakır tarafından yayınlanan K_{α} ışınması için dalgaboyu $1,5418 \text{ \AA}$ olan ışınmadır. Gelen demet numuneye çarptığında, $2\theta'$ nın her mümkün değerinde difraksiyon oluşur. Kırınma uğrayan demet hareketli bir dedektör ile toplanabilir. Bu çalışmada, $20-100^{\circ}$ aralığında 2θ değerleri için tarama yapılmıştır. Dedektörün tarama hızı 2 derece dk^{-1} ' dir. Böylece bir numunenin ölçümü $\sim 40 \text{ dk}$ sürmüştür.

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 ($P(h_i k_i l_i)$) için aşağıda verilen ifade kullanılarak Haris analizi gerçekleştirilmiştir (Barrett and Massalski, 1980).

$$P(h_i k_i l_i) = \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \right]^{-1} \quad (3.3)$$

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 $P(h_i k_i l_i)$ değeri birden büyük olmalıdır (Nair et al., 1998; Connolly, 2003).

Bir malzemedeki deformasyon iki tip kırınım etkisine neden olabilir. Eğer deformasyon düzgün ise (çekme veya sıkışma) makrogerilme olarak adlandırılır ve desendeki kırınım piklerinde kaymaya neden olur. Bu durumda birim hücre mesafeleri daha büyük ya da daha küçük olacaktır. Makrogerilme örgü parametrelerini değiştirerek piklerde kaymalara neden olur.

Mikrogerilmeler çekme ve sıkışma kuvvetlerinin bir dağılımı ile oluşur ve kırınım piklerinde genişlemeye neden olur. Tanelerdeki mikrogerilme dislokasyonlar, boşluklar ve kesilmiş düzlemlerden kaynaklanabilir. Bu etki, gerilme olmamış pik pozisyonu etrafında dağılmış pikler ve kırınım desenindeki piklerde bir genişleme şeklinde görülür.

Büyük boyutlu taneler (örneğin binlerce birim hücre) için kırınım Bragg açısının tam ve kesin değerlerinde kırınım pikleri verecektir. Bunun nedeni, büyük kristal yapısındaki örgü düzlemleriyle olan diğer açılardaki koherent olmayan saçılmayla kırınımın yok olmasıdır. Parçacık boyutu küçük ise (öyle ki Bragg açısına yakın açılardaki tüm koherent saçılmaları yok edecek kadar örgü düzlemi yok) net sonuç, Bragg açısı etrafında kırınım piklerinin genişlemesidir. Küçük tanelerde Bragg açısından olan küçük sapmaların birbirini tam yok edememesi ile ilgili olan kırınım piklerindeki bu genişleme “parçacık boyutu genişlemesi” olarak bilinir. Bu kavram, cihaza bağlı etkilerden kaynaklanan genişlemeden farklıdır. Çoğu durumda, parçacık boyutu genişlemesi $1 \mu\text{m}$ ’ den büyük tane boyutları için gözlenemeyecektir. Bir kırınım pikinin genişlemesi (β), ortalama tane boyutuna (D) Scherrer formülü ile bağlıdır.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

Burada D tane boyutu, β ilgili kristal yönü için yarı pik genişliği ve θ Bragg açısıdır (Mamazza et al., 2005).

Bir malzeme için hesaplanan a değeri ASTM (American Society for Testing Materials) kartındaki değerlerle kıyaslandığında arada bir fark olması malzemede bir deformasyon olduğunu gösterir. Bu durum yerdeğiştiren kusurlardan veya amorf taban tarafından oluşturulan gerilmeden kaynaklanabilir (Vigil et al., 2000 (a)).

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

Dislokasyon yoğunluğu Williamson ve Smallman tarafından verilen

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (3.5)$$

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

Piklerin pozisyonlarındaki hafif kaymalar sıkışmış veya genişlemiş örgü düzlemlerine sahip tanelerin bulunduğunu gösterir (Joseph et al., 1999). Bu durum,

$$\langle e \rangle = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (3.6)$$

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

3.3. Elektriksel Özellikler

Yarıiletken malzemelerin elektriksel özdirençlerinin, taşıyıcı yoğunluklarının ve mobilitelerinin belirlenmesi için Hall ölçümleri yöntemi kullanılabilir. Hall olayının tarihi 1879' lara kadar dayanmaktadır. Bu yılda Edwin H. Hall, bir manyetik alan içindeki akım taşıyan ince metal bir şeritte küçük bir enine voltajın görüldüğünü keşfetti. O zamana kadar, elektriksel ölçümler sadece taşıyıcı yoğunluğu ile mobilite çarpımı olarak sağlanabiliyordu ve bu iki önemli fiziksel niceliğin ayırt edilebilmesi için farklı ve zor ölçümlere ihtiyaç vardı. Hall olayının keşfi ile bu zorluklar ortadan kalktı. Bu tekniğin gelişmesiyle birlikte, günümüzde elektriksel özelliklerin test edilmesi ve endüstride kullanılan yarıiletken malzemelerin kalitelerinin belirlenmesi için pratik bir araç doğmuştur.

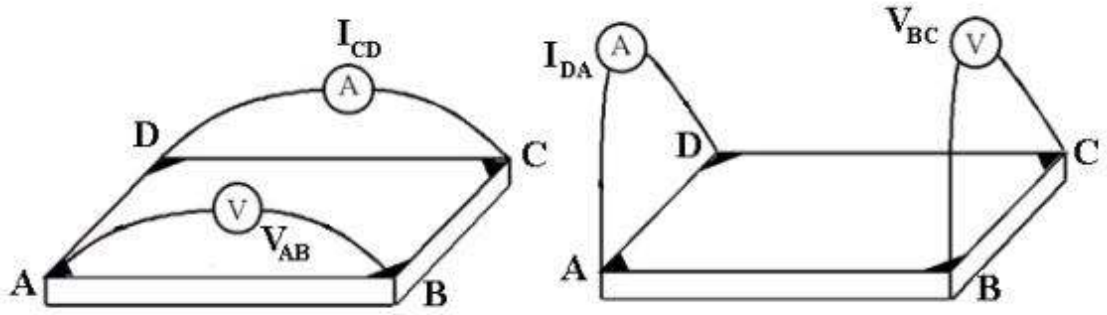
3.3.1. Van der Pauw metodu

Araştırmacıların çoğu numune geometrisine daha az bağlı olmasından dolayı özdirenç ölçümlerinde Van der Pauw metodunu kullanmaktadırlar. Bu metod Van der Pauw tarafından 1958 yılında yayınlanmış ve özdirenç ölçümlerinde

$$R_{ABCD} = \frac{V_{AB}}{I_{CD}}$$

$$R_{BCDA} = \frac{V_{BC}}{I_{DA}}$$

şeklinde ifade edilen karakteristik iki direncin olduğunu açıklamıştır (Van der Pauw, 1958). Özdirenç ölçümü Şekil 3.2’ de gösterildiği gibi, numunenin dört köşesine yerleştirilen kontaklar ile yapılır. Kullanılacak malzeme kalınlığı ve katkılama düzeyi sabit olmalıdır. Burada V_{AB} ve V_{BC} A, B ve B, C kontaklarına uygulanan gerilimi, I_{CD} ve I_{DA} ise ampermetre ile C, D ve D, A kontakları arasından ölçülen akımı verir.



Şekil 3.2. Özdirenç ölçümü için numune şekli.

Bu iki karakteristik direnç 3.7 denklemi ile verilen Van der Pauw denklemini sağlamaktadır.

$$\exp\left\{-\frac{\pi R_{ABCD} d}{\rho}\right\} + \exp\left\{-\frac{\pi R_{BCDA} d}{\rho}\right\} = 1 \quad (3.7)$$

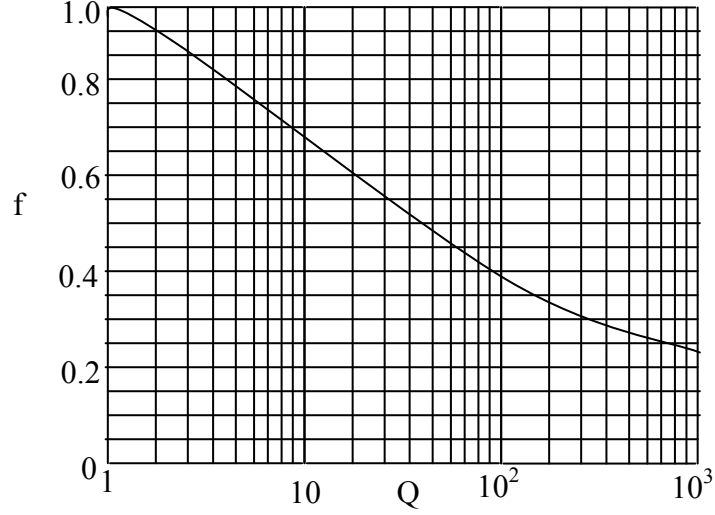
Burada d numune kalınlığını, ρ ise numunenin özdirencini verir. Denklem 3.7 çözüldüğünde,

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left\{ \frac{R_{ABCD} + R_{BCDA}}{2} \right\} f\left(\frac{R_{ABCD}}{R_{BCDA}}\right) \quad (3.8)$$

ifadesi elde edilir. Burada $f\left(\frac{R_{ABCD}}{R_{BCDA}}\right)$ fonksiyonu sadece $\frac{R_{ABCD}}{R_{BCDA}}$ oranına bağlıdır ve

bu fonksiyon Şekil 3.3’ de verilmektedir. Numune kalınlığının bilinmesi R_{ABCD} ve

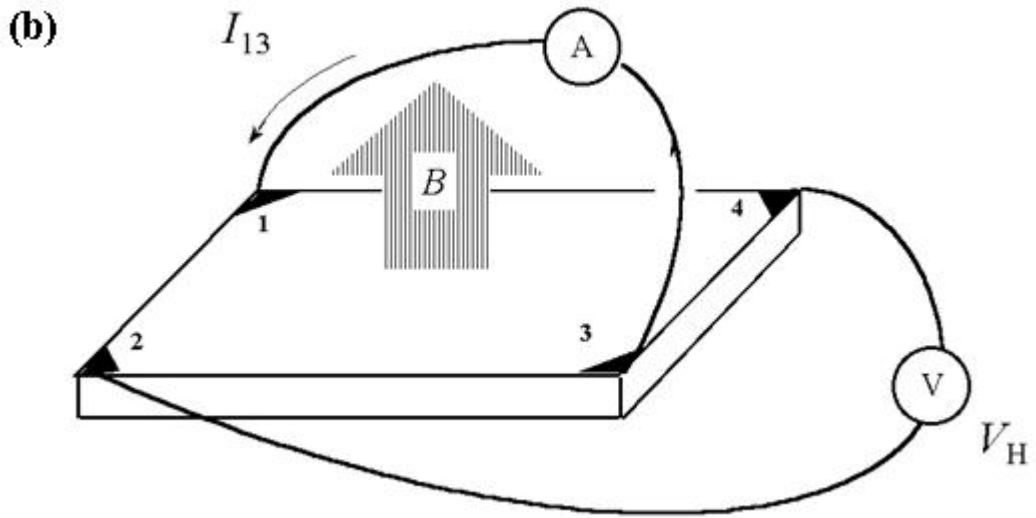
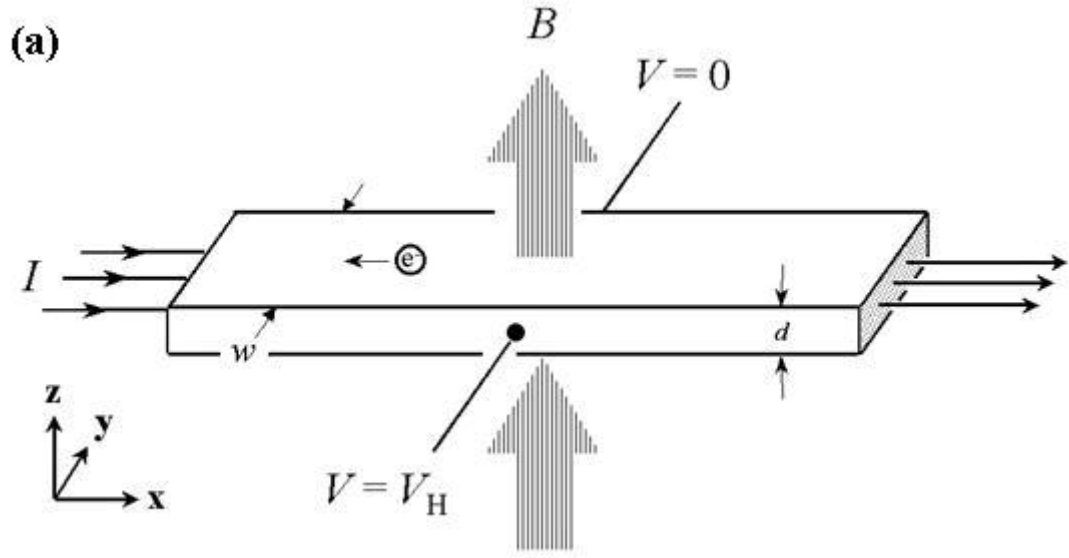
R_{BCDA} dirençlerinin belirlenmesi ve f fonksiyonun değeri bulunması ile numune öz direnci elde edilir (Blood and Orton, 1992).



Şekil 3.3. f fonksiyonunun $\frac{R_{ABCD}}{R_{BCDA}}$ oranı ile değişimi.

3.3.2. Hall olayı

Bir yarıiletkendeki serbest taşıyıcıların elektrik alan ve manyetik alan altındaki hareketi bir yüz yılı aşkın süredir incelenmektedir. Hall olayı ilk olarak Edwin H. Hall tarafından metallerde bildirilmiştir. Hall deneyi aynı malzeme üzerinde yapılan öz direnç ölçümleri ile birleştirildiğinde serbest taşıyıcı tipi ve yoğunluğu ve mobilite hakkında direkt bilgiler edinilebilir. Elektron ve boşluk mobilitesinin bilinmesi malzemenin kalitesinin doğrudan bilinmesi anlamına gelir. Hall olayının şematik diyagramı ve Hall deneyi için numune şekli Şekil 3.4’ de verilmiştir (<http://www.nist.gov>).



Şekil 3.4. (a) Hall olayının şematik diyagramı ve (b) Hall deneyi için numune şekli.

Hall olayının altında yatan temel prensip Lorentz kuvvetidir. Bir elektron, uygulanan bir manyetik alana dik bir yönde hareket ederken, her iki yöne de dik olan bir kuvvete maruz kalır. Şekil 3.4 (a)'da gösterildiği gibi, n tipi bir yarıiletkende taşıyıcılar baskın olarak “n” bulk yoğunluğuna sahip elektronlardır. z-yönünde bir manyetik alanın varlığında, x-ekseni doğrultusunda soldan sağa doğru yönelmiş sabit bir I akımı olduğunu düşünelim. Lorentz kuvvetine maruz kalan elektronlar ilk olarak akım doğrultusundan negatif y-eksenine doğru sürüklenirler. Numunenin bu kenarında fazlalık bir yüzey elektrik yükü oluşur. Bu yük numunenin her iki kenarı arasında bir potansiyel farkı yaratır. Bu enine voltaj, Hall voltajı (V_H) adını alır ve büyüklüğü; IB/qnd şeklinde verilir. Burada; I akımı, B manyetik alanı, d numune kalınlığını ve q elektronun yükünü göstermektedir. Bazı durumlarda, bulk yoğunluk yerine tabaka yoğunluğu ($n_s = n.d$) kullanılır. Bu durumda n_s için;

$$n_s = IB / q V_H \quad (3.9)$$

ifadesi yazılabilir. Böylece, Hall voltajı ölçülerek ve I, B ve q' nun bilinen değerleri kullanılarak yarıiletkendeki yük taşıyıcılarının tabaka yoğunluğu n_s belirlenebilir. Van der Pauw yöntemi ile belirlenen tabaka direnci R_s kullanılarak;

$$\mu = V_H / R_s IB = 1 / (qn_s R_s) \quad (3.10)$$

denklemleri ile verilen Hall mobilitesi de hesaplanabilir. Numune kalınlığı kullanılarak $n = n_s / d$ şeklindeki bulk yoğunluk da bulunabilir (Schroder, 1990).

3.3.3. Dejenere malzemelerin iletim özellikleri

Katkılı ve dejenere yarıiletkenlerde iletim özellikleri malzemenin yapısal özelliklerine ve karmaşık bant-kenarı karakterine bağlıdır. Bu tip malzemelerde elektron enerji seviyelerinin üst üste binmesiyle düzensiz bir yapı oluşur ve iletim mekanizması bazı faktörlere bağlı olur:

- (i) Durum yoğunluğunun dağılımı
- (ii) Genişlemiş durumlarda iletkenlik fonksiyonunun dağılımı ya da şekli
- (iii) Yerleşmiş bölgelerde iletimin sıçrama mekanizması

Yerleşmiş seviyeler safsızlık bandında ve düzgün bir dağılım sergilemeyen yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarında kendini gösterir ve genişlemiş durumlardan bir mobilite kenarı ile ayrılır. Bu bölgelerde elektronlar sıçrama yoluyla hareket ederler ve dolayısı ile mobilite çok düşük olur. Genişlemiş durumlarda ise (mobilite kenarından uzaktaki bölgeler) elektronlar hemen hemen serbest gibi davranırlar ve mobiliteleri yüksektir. Burada sadece elektronların kusurlar ve fononlarla saçılması önemlidir.

İletim bandının hemen altında yerleşmiş seviyelerin bulunması bu bölgelerle ve genişlemiş durumlarla ilgili iki tip iletim mekanizmasının varlığını önerir. Çünkü yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna sahip ve hafif kompanse ($N_d \gg N_a$) yarıiletkenlerde Fermi seviyesi tipik olarak bu bölgelerde bulunur. Mobilite kenarının altındaki bölgelerde elektronların mobilitesi oldukça küçüktür. Ayrıca Fermi seviyesi bu bölgede olduğunda, iletim yerleşmiş seviyeler arasında sıçrama mekanizmasıyla olur. Mobilite kenarının üzerinde ise genişlemiş durumlar vardır ve bu bölgelerde iletim mekanizması elektronların serbestçe hareketini öngörür.

3.3.4. Elektron saçılması

Katıların iletim özellikleri taşıyıcıların dağılımlarına ve saçılma oranlarına bağlıdır. Elektron saçılması dış etkilere maruz kalmış bir elektronik sistemi denge konumuna getirir. Çarpışmalar da, elektronlar denge durumuna döndüğü için taşıyıcıların momentumunu değiştirir. Elektron çarpışmaları farklı mekanizmalar yoluyla olabilir:

- (i) elektron-fonon saçılması
- (ii) elektron-safsızlık saçılması
- (iii) elektron-kusur saçılması
- (iv) elektron-elektron saçılması

Elektron-fonon saçılması bir yarıiletkende, çok düşük sıcaklıklar hariç, baskın olan saçılma mekanizmasıdır. Sıcaklık azaldıkça fonon saçılması daha pasif bir hal alır. Bu durumlarda, iyonize safsızlık saçılmaları ve diğer kusur saçılma mekanizmaları baskınlaşır. İyonize safsızlık saçılmaları yüksek taşıyıcı yoğunluklu (dejenere) yarıiletkenlerde daha geniş bir sıcaklık aralığında da önemlidir. Bunun nedeni kusur yoğunluklarının fazla olmasıdır. Nötür safsızlıklar da bir saçılma potansiyeline sahiptir ancak, bu etki iyonize safsızlıklarından çok daha zayıftır.

Bu bahsedilen saçılmalar dışında da bazı mekanizmalar olabilir. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz:

- (a) Nötür safsızlık merkezleri (Çok düşük sıcaklıklarda katkı yapar.),
- (b) Dislokasyonlar (Düşük sıcaklıklarda anizotropik saçılmaya sebep olur.),
- (c) Kristal yüzeylerinin sınır saçılması (Tane boyutu küçüldükçe önemi ve baskınlığı artar.),
- (d) Elektron-elektron saçılması (Yüklü safsızlık saçılmasına benzerdir. Denge durumuna dönüşte elektronlar arasında enerji ve momentum dağılımında diğer saçılma mekanizmaları ile birlikte rol alır.),
- (e) Elektron-hol saçılması (Yapıda hem hollerin hem de elektronların bulunmasına bağlıdır. Bir dış elektrik alan etkisinde elektron ve hol hareketleri zıt yönde olacaktır. Elektron-hol saçılması bu elektron ve hollerin yönünü değiştirme eğilimindedir.),
- (f) Eş bir iletim bandı minimumundan diğerine vadiler arası saçılma (Yüksek bir dalga vektörüne sahip fonon gerektirir ve sonuçta önemli bir enerji transferi doğurur.),

3.4. Optiksel Özellikler

Yarıiletkenlerin optiksel özelliklerinin incelenmesi ile bant yapıları hakkında bilgilerin yanında malzeme içerisindeki elektronların ve hollerin davranışları ile ilgili bilgiler de elde edilebilir.

Herhangi bir ortam üzerine değişik frekanslardan oluşmuş bir ışın demeti gönderildiğinde, frekanslar arasında ortamı meydana getiren atomların enerji seviyelerini kararlı bir duruma yükseltecek enerjide olanların enerjileri atom tarafından soğurur.

Soğurma ölçümleri geniş bir dalgaboyu aralığında yapılırsa, ortamdan geçen ışınların bağıl şiddetleri ile dalgaboyları arasındaki bağıntı soğurma spektrumunu verir. Her bir malzemenin yayınladığı dalgaboyları birbirinden farklıdır ve kendine özgüdür. Aynı şekilde her malzemenin soğuracağı dalgaboyları da diğer malzemelerinkinden farklı olacaktır. Bu nedenle soğurma spektrumları kullanılarak bir yarıiletkenin bant yapısı incelenip, yasak enerji aralığı hesaplanabilir. Bu metot optik metot olarak bilinir. Ayrıca elde edilen soğurma spektrumu yardımı ile bir takım teorik hesaplamalar sonucu, geçirgenlik, kırılma indisi, soğurma katsayısı, yansıtırlık, dielektrik sabiti gibi bazı optik parametreler de belirlenebilir (Essick and Mather, 1993).

Bir yarıiletken malzemenin bant yapısını araştırmak için kullanılacak en uygun ve direkt yol o malzemenin optiksel soğurma spektrumunu incelemektir. Soğurma işleminde, bilinen enerjili bir foton yarıiletken içerisindeki bir elektronu düşük enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Dolayısı ile gelen bir ışık önüne yerleştirilen yarıiletken malzemedan geçen ışığın şiddeti dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak incelenebilir ve bu sayede malzemedeki elektron geçişleri ve izinli elektronik enerji seviyelerinin dağılımları hakkında bilgi edinilebilir. Bir yarıiletkenin optiksel soğurma katsayısı direkt olarak optiksel geçirgenlik bilgilerinden hesaplanabilir.

3.4.1. Bir yarıiletkenle ışığın etkileşimi

λ dalgaboylu I_0 şiddetindeki bir ışığın t kalınlıklı yarıiletken üzerine geldiğini düşünelim. Bu ışığın bir kısmı yarıiletkeni geçecek, bir kısmı soğurulacak ve bir kısmı da yarıiletken tarafından yansımaya maruz kalacaktır. Yarıiletken yüzeyine gelen ışığın şiddeti I_0 , sırası ile geçen, soğurulan ve yansıyan demetlerin I_T , I_A ve I_R şiddetlerinin toplamına eşit olacaktır (Smith, 1990).

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (3.11)$$

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

$$T + A + R = 1 \quad (3.12)$$

şeklinde ifade edilebilir (Callister, 2004). Yarıiletken üzerine gelen bütün ışın hem geçirilecek, hem soğurulacak hem de yansıtılacak olduğu için, bunların toplamı 1 değerini vermelidir.

Dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak T ve R değerlerinin değişimi bilindiğinde lineer soğurma katsayısı (α) değeri belirlenebilir. Soğurma katsayısı uzunluktaki birim artışa karşılık gelen şiddetteki kesirsel azalmadır (Ezekoye and Okeke, 2005). Bilinen bir dalgaboyunda bir yarıiletkenin optiksel soğurma katsayısı α optiksel geçirgenlik ve yansıma verileri kullanılarak hesaplanabilir. Bu durum, yarıiletken tabaka içerisinde meydana gelen çoklu yansımaları da göz önüne alarak,

$$\alpha = \frac{-1}{t} \ln \left(\left[\left\{ (1-R)^4 + 4T^2 R^2 \right\}^{1/2} - (1-R)^2 \right] / 2TR^2 \right) \quad (3.13)$$

denklemini ifade edilebilir (Essick and Mather, 1993).

3.4.2. Yarıiletkenlerde soğurma olayları

Bir yarıiletken üzerine ışık düştüğünde farklı etkiler meydana gelebilir. Bu durumda bir elektron farklı geçiş mekanizmaları sergileyebilir. Meydana gelebilecek mümkün geçişler; bantlar arasında, safsızlıklarla bantlar arasında ve bir banttaki serbest taşıyıcılarla olabilir.

Temel soğurma olayı bir elektronun valans bandından iletim bandına uyarılması halindeki geçişi ifade eder. Bu soğurma olayı kendisini soğurmada hızlı bir artış ile gösterir ve bu bölge temel soğurma bölgesi olarak bilinir. Bu durumda temel soğurma bölgesi yarıiletken bir malzemenin enerji aralığını belirlemek için kullanılabilir (Pankove, 1971).

Temel soğurma bölgesinde direkt ve indirekt olmak üzere iki çeşit geçiş olabilir (Bilgin, 2003; Smith, 1959; Streetman, 1980; McKelvey, 1966). Her iki geçişte de elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler, ancak geçişte kullanılan yollar farklı olabilir (Aybek, 1996).

Bir yarıiletken malzemede foton soğurulması işleminde elektronun momentum korunumu sağlanmalıdır. Direkt geçişlerde, elektron valans bandından iletim bandına momentumunda bir değişiklik olmadan geçer. Bu tip geçişler için α ile foton enerjisi $h\nu$ ve enerji aralığı E_g arasındaki bağıntı;

$$\alpha h\nu \cong (h\nu - E_g)^n \quad (3.14)$$

ifadesi ile verilir (Omar, 1975). Burada n, izinli direkt geçişler için 1/2 ve izinsiz direkt geçişler için 3/2 değerini alan bir sabittir (Kim et al., 2000; Ammar, 2002; Mott and Davis, 1971; Uplane et al., 2000). İndirekt geçişlerde ise elektronun hem enerjisinde hem de momentumunda bir değişim gereklidir. Foton, momentumda bir değişim

sağlayamayacağı için iki adımlı bir işleme ihtiyaç duyulur. Momentum korunumu bir fonon etkileşmesi ile sağlanır. Geçişin tamamlanabilmesi için bir fonon salınır veya soğurulur. Bu durumda soğurma katsayısı;

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e \quad (3.15)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada α_a bir fonon soğurulmasını içeren geçişler için soğurma katsayısını,

$$\alpha_a = C(E - E_g + E_p)^2, \quad E > E_g - E_p \quad (3.16)$$

ve α_e ise bir fonon salınmasını içeren geçişler için soğurma katsayısını,

$$\alpha_e = D(E - E_g - E_p)^2, \quad E > E_g + E_p \quad (3.17)$$

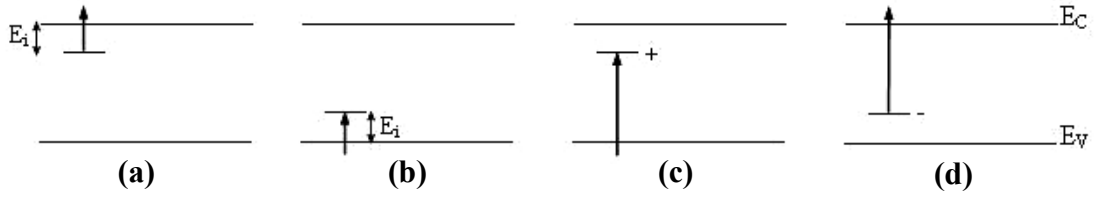
temsil eder. Bu ifadelerde C ve D malzeme özelliklerine ve sıcaklığa bağlı sabitleri ve E_p ise fonon enerjisini göstermektedir (Essick and Mather, 1993).

Direkt geçişler için enerji aralığından küçük olan foton enerjilerinde bir soğurma olayı beklenmez. Yani, keskin bir şekilde artan bir soğurma kenarı yoktur. Ancak, pratikte üstel olarak değişen bir soğurma kenarı vardır. Bir yarıiletken malzemedeki safsızlıklar, kusurlar ve yapıdaki düzensizlik bu durumun nedenlerindedir. Bu malzemelerde enerji aralığından daha küçük enerjilerde soğurma kuyrukları oluşur (Vigil et al., 2000 (b)). Böylece elektronik seviyeler bant aralığına doğru sarkma gösterirler. Soğurma kenarı civarında bir banttan üstel bant kuyruğu seviyesine olan optiksel geçişler üstel olarak değişen bir soğurma katsayısı;

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu / E_0) \quad (3.18)$$

şeklinde ifade edilirler (Ferro and Rodriguez, 1999). Bu ifade Urbach Kuralı olarak bilinir. Burada E_0 değeri soğurma katsayısının gelen fotonun enerjisine göre çizilen yarı logaritmik grafiğinin ($\ln\alpha \sim h\nu$) eğiminden hesaplanır (Bandyopadhyay et al., 2002; Natsume and Sakata, 2000; Bilgin, 2003). E_0 enerji boyutundadır ve empirik bir parametredir. Bu değer bant aralığındaki yerleşmiş seviyelerin genişliğini verir.

Nötür bir donör ile iletim bandı veya nötür bir akseptör ile valans bandı arasındaki geçiş düşük enerjili bir fotonun soğurulması ile gerçekleşebilir (Şekil 3.5' de (a) ve (b) geçişleri). Bu tip bir soğurma işlemi için fotonun enerjisi en az safsızlığın iyonizasyon enerjisine (E_i) eşit olmalıdır.

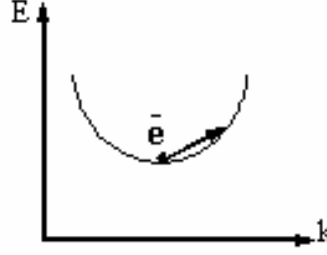


Şekil 3.5. Safsızlıklar ve bantlar arasındaki geçişler. (a) donör-iletim bandı

(b) valans bandı-akseptör (c) valans bandı-donör (d) akseptör-iletim bandı (Pankove, 1971).

Bir safsızlık ile bant arasındaki geçiş kendisini soğurma kenarında, bant aralığından küçük bir enerjide bir omuz şeklinde gösterir. Bu tip geçişler için soğurma katsayısı temel soğurmadan daha küçük bir aralığı kapsar. Çünkü safsızlık seviyelerinin yoğunluğu bantlardaki durum yoğunluğundan çok daha azdır. Pratikte sığ safsızlıklar soğurmada nadiren fark edilir. Bunun nedeni bant sarkmalarını içeren geçişlerin baskınlığıdır. Ancak derin seviyelerde safsızlık seviyesi soğurma kenarıyla kıyaslanabilecek kadar arttığında, safsızlıklar soğurma spektrumunda belirli bir basamak (omuz) olarak görülebilir.

Başka tip bir soğurmada ise, elektron bir fotonu soğurmak için aynı vadede (Şekil 3.6.) daha yüksek bir enerjiye geçiş yapmalıdır.



Şekil 3.6. Serbest bir elektronun iletim bandındaki geçişi.

Bu tip bir geçiş momentum korunumu için ek bir etkileşme gerektirir. Momentumdaki değişim fononlar yoluyla örgü ile etkileşerek veya iyonlaşmış safsızlıklardan saçılarak sağlanır.

Bir yarıiletkenin bant aralığı soğurma katsayısı ve yarıiletken üzerine gelen fotonun enerjisinin bilinmesi ile belirlenebilir. Yarıiletken malzemede soğurma katsayısının karesinin (α^2) enerjiye ($h\nu$) karşılık çizilen grafiğinin lineer kısmının enerji eksenini $\alpha^2=0$ da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletken malzemenin bant aralığını verir (Uplane et al., 2000).

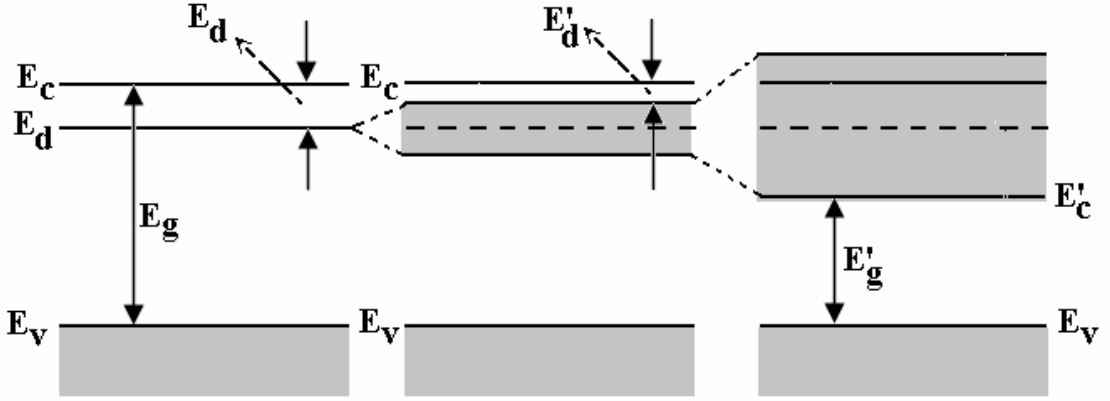
3.4.3. Dejenere yarıiletkenler-safsızlık bandı

Katkılama ile veya üretim sonrası malzemenin kendi doğası nedeni ile bazı yarıiletkenler çok yüksek bir taşıyıcı yoğunluğuna ($\sim 10^{18}-10^{19} \text{ cm}^{-3}$) sahip olurlar. Bu tip malzemelere dejenere yarıiletken veya yarımetal adı verilir. Bu malzemeler yarıiletken teknolojisinde önemli bir yer tutarlar. Has bir yarıiletkene donör safsızlığının eklenmesi, elektron yoğunluğunun artmasına yarıiletkenin bant aralığında ayrı bir donör seviyesinin oluşumuna neden olur ve bu seviye çok dar bir enerji aralığı (E_d) ile iletim

bandı minimumundan ayrılır (Şekil 3.7). Çok düşük safsızlık konsantrasyonlarında bu donör seviyesi bir çizgi şeklinde gösterilebilir.

Safsızlık konsantrasyonu arttıkça, safsızlık atomları birbirine yaklaşır ve valans elektronlarının yörüngeleri üst üste binmeye başlarlar. Bu elektronlar artık bir safsızlık atomundan diğerine serbestçe hareket edebilirler. Diğer bir deyişle, valans elektronları artık kendine özgü bir safsızlık atomuna bağlı değildirler. Yani, safsızlık atomları arasında tüm kristal boyunca hareket edebilirler. Artan safsızlık konsantrasyonu ile birlikte, safsızlık atomları arasındaki karşılıklı etkiler artar, donör safsızlık seviyeleri alt seviyelere yarılır ve bir safsızlık bandı oluşur (Şekil 3.7). Genelde bir safsızlık atomları sistemindeki ayrı dejenere seviyelerden bir enerji bandı oluşumu, bir kristal oluşumunda ayrı atomların bir araya gelerek enerji seviyelerinden bir bant oluşturmasına benzerdir.

Katkılama seviyesi arttırıldıkça, safsızlık atomları birbirine daha da yaklaşır, karşılıklı etkileşimleri daha da kuvvetlenir ve safsızlık seviyeleri daha fazla yarılmaya uğrar. Sonuçta, safsızlık bandı genişler ve artık iletim bandı ile iç içe girer. Böylece sadece kısmen elektronlarla dolu bir hibrit bant oluşur. Artık, önceden safsızlık bandını işgal eden safsızlık elektronları iletim bandında serbestçe hareket edebilirler. Safsızlık bandının bu şekilde genişleyip iletim bandı ile birleşmesi (Şekil 3.7), bant aralığının da azalmasına neden olacaktır (Polyakov, 1985).



Şekil 3.7. Safsızlık bandı oluşumu.

Safsızlık bandının genişliği elektron yoğunluğu ile orantılıdır (Han et al., 2001). Eğer elektron yoğunluğu safsızlık bandını iletim bandı içine sokacak kadar yüksek değilse, bant aralığında ayrı bir enerji durumu olarak safsızlık bandı görülebilir.

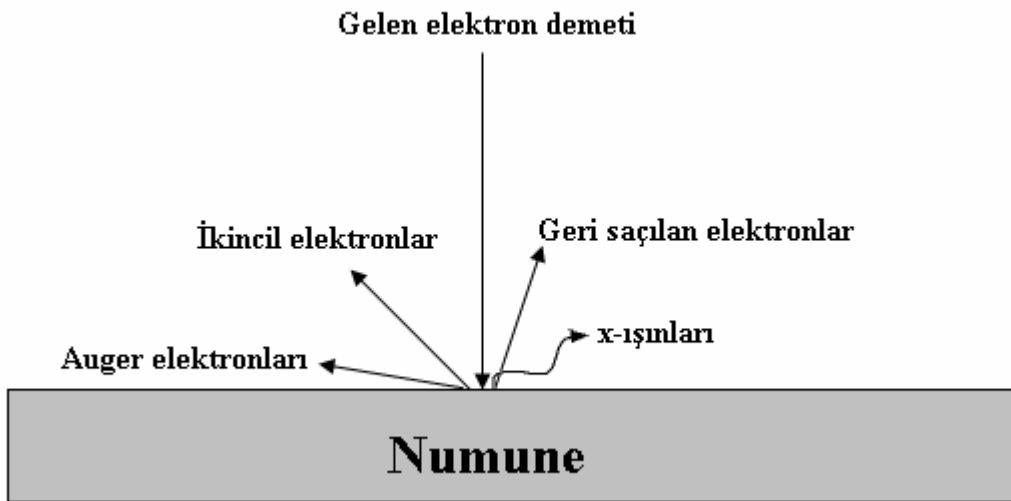
3.5. Yüzeysel Özellikler

Günümüz teknolojisi yeni malzemelerin elde edilmesi ve mevcut malzemelerdeki gelişmelerden önemli derecede etkilenmektedir. Malzemelerin faz dağılımı, tane boyutu ve şekli, homojenlik, malzeme içeriği, farklı bölgeler, gözenekli yapı gibi makro ve mikro özellikleri SEM ve EDS kullanılarak incelenebilir. Birçok inceleme ikincil elektron sinyalleri kullanılarak numune yüzeyinin büyütülmesi ile başlar. Geri saçılan sinyallerle bileşik malzemeler ve düzgün dağılımın önemli olduğu malzemeler incelenebilir. Daha sonra elemental bileşimi belirlemek amacıyla mikro analiz kullanılabilir. Bu yolla çok küçük boyutlardaki parçacıklar ve ince tabakalar kapsamlı bir şekilde analiz edilebilir.

Elektron mikroskopları numunelerin çok küçük ölçeklerde karakterizasyonu için yüksek enerjili elektronlar kullanan cihazlardır. İncelemeler aşağıdaki bilgilerin elde edilmesine olanak sağlar:

- (i) **Topografi:** Numunenin yüzey özellikleri veya nasıl görüldüğü, yapısı, bu özellikler ile malzeme özellikleri (sertlik, yansıtıcılık v.b.) arasındaki direkt bağlantılar.
- (ii) **Morfoloji:** Numuneyi oluşturan parçacıkların boyutları ve şekilleri, bu yapılar ve malzeme özellikleri (dayanım, reaktiflik v.b.) arasındaki direkt bağlantılar.
- (iii) **Bileşim:** Numunenin içerdiği elementler ve bileşikler, bunların bağlı miktarları, bileşim ve malzeme özellikleri (erime noktası, reaktiflik, sertlik v.b.) arasındaki direkt bağlantılar.
- (iv) **Kristallografik Bilgi:** Numunede atomların nasıl dizildiği, bu dizilimler ve malzeme özellikleri (iletkenlik, elektriksel özellik, dayanım v.b.) arasındaki direkt bağlantılar.

Elektron demetinin numune ile etkileşimi Şekil 3.8’ de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.8. SEM’de gelen elektron demeti ile numunenin etkileşimi.

SEM' de kimyasal analiz (mikroanaliz) numune üzerine odaklanan elektron demetinin yarattığı x-ışınları sinyallerinin şiddet dağılımı ve enerjilerinin ölçülmesi ile gerçekleştirilir. Enerji dağılım spektrometresinin eklenmesi ile malzemelerin elemental bileşimleri hakkında bilgi edinilebilir (<http://www.unl.edu>; <http://www2.arnes.si>).

4. CdO FİMLERİNİN ÖZELLİKLERİ

4.1. Giriş

CdO filmlerinin yapısal özellikleri üzerine katkılama ve tavlama işlemlerinin etkisini görmek amacıyla tüm filmlerin XRD desenleri Rikagu X-Ray Diffractometer cihazında $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ dalgaboylu CuK_α ışını kullanılarak toz metodu ile $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ aralığında alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanarak filmlerin yapısal özellikleri analiz edilmiştir. Bu amaçla, XRD desenlerinden alınan kırınım açısı (2θ), düzlemler arası mesafe (d) ve yarı pik genişliği (β) değerleri kullanılarak; örgü sabitleri (a,b,c), tane boyutu (D), yapılanma katsayısı (P), dislokasyon yoğunluğu (δ) ve deformasyon ($\langle e \rangle$) değerleri hesaplanmış ve bu değerler yardımıyla yapısal özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır.

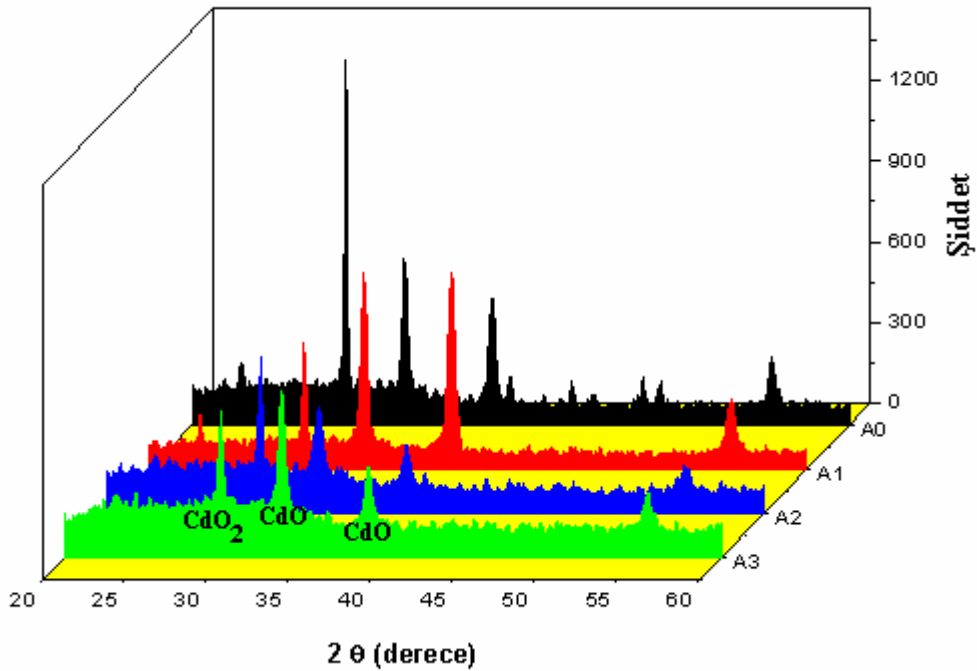
Elektriksel özelliklerin incelenmesi için Van der Pauw tekniği ile öz direnç değerleri belirlenmiş ve Hall deneyi ile filmlerin taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerleri elde edilmiştir.

CdO filmlerinin optiksel özelliklerini araştırmak üzere tüm filmlerin 450–980 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik spektrumları Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 2S cihazı kullanılarak alınmıştır. CdO filmlerinin geçirgenlik ve yansıma spektrumları kullanılarak lineer soğurma katsayıları (α) hesaplanmıştır. Tüm filmlerin enerji aralıkları optik metot ile ve bant sarkmaları Urbach kuralı ile belirlenmiştir.

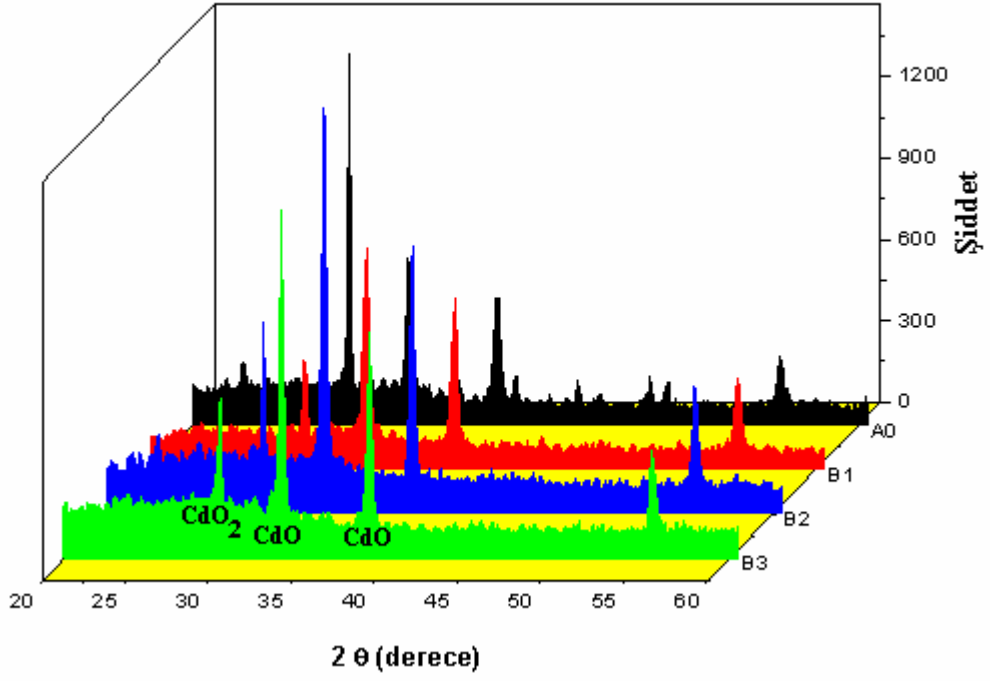
Filmlerin yüzeysel özellikleri üzerine katkılama ve tavlama işlemlerinin etkisini görmek amacıyla tüm filmlerin SEM görüntüleri Zeiss Supra 50VP SEM cihazı ile alınmıştır. Ayrıca elemental analiz için aynı cihaza bağlı EDS sistemi kullanılmıştır.

4.2. CdO Filmlerinin Yapısal Özellikleri

Şekil 4.1. ve Şekil 4.2’ de sırası ile Al katkılanmış ve farklı sıcaklıklarda tavlama işlemine tabii tutulmuş CdO filmlerinin XRD desenleri verilmiştir. XRD desenlerinde bulunan farklı şiddetlere ve yönelimlere sahip pikler filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir. Bu desenlerde görülen en şiddetli üç pik (111) CdO₂, (111) CdO ve (200) CdO düzlemlerinden olan yansımalara aittir. Filmlerin elde edilmesi aşamasında meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucunda CdO₂ ve CdO fazlarının oluştuğu açık bir şekilde görülmektedir. Her filmin en şiddetli bu üç piki için yukarıda verilen yapısal parametreler hesaplanmıştır ve bu değerler Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3’ de verilmektedir.



Şekil 4.1. Katkısız ve Al katkılı CdO filmlerinin XRD desenleri.



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış CdO filmlerinin XRD desenleri.

Çizelge 4.1. (111) CdO₂ için bazı yapısal parametreler.

Numune	2θ (°) (ASTM:29.14)	d (Å) (ASTM:3.0620)	a (Å) (ASTM:5.313)	β × 10⁻³ (rad)	D (Å)	P	δ × 10⁻⁶ (çizgi/nm ²)	<e> × 10⁻³
A0	29.36	3.0396	5.265	2.86	523	1.399	3.65	-7.4
A1	29.40	3.0356	5.258	3.33	449	0.748	4.95	-8.7
A2	29.32	3.0436	5.272	3.38	442	1.395	5.11	-6.0
A3	29.46	3.0295	5.247	3.91	383	1.237	6.81	-10.7
B1	29.30	3.0458	5.276	2.83	530	1.399	3.57	-5.3
B2	29.36	3.0396	5.265	2.55	588	0.887	2.89	-7.4
B3	29.32	3.0435	5.272	3.56	421	0.813	5.65	-6.1

Çizelge 4.2. (111) CdO için bazı yapısal parametreler.

Numune	2θ (°) (ASTM:33.002)	d (Å) (ASTM:2.7120)	a (Å) (ASTM:4.6953)	β × 10⁻³ (rad)	D (Å)	P	δ × 10⁻⁶ (çizgi/nm ²)	<e> × 10⁻³
A0	32.94	2.7170	4.706	6.20	244	0.653	16.82	1.8
A1	33.04	2.7089	4.692	6.51	232	1.049	18.56	-1.1
A2	32.90	2.7202	4.712	8.00	189	0.851	28.12	3.0
A3	33.22	2.6947	4.667	6.23	243	1.289	16.98	-6.4
B1	32.92	2.7185	4.709	5.74	263	0.653	14.45	2.4
B2	33.00	2.7122	4.698	4.47	338	1.349	8.74	0.07
B3	33.04	2.7090	4.692	4.13	365	1.716	7.49	-1.1

Çizelge 4.3. (200) CdO için bazı yapısal parametreler.

Numune	2θ (°) (ASTM:38.286)	d (Å) (ASTM:2.3490)	a (Å) (ASTM:4.6953)	$\beta \times 10^{-3}$ (rad)	D (Å)	P	$\delta \times 10^{-6}$ (çizgi/nm ²)	$\langle e \rangle \times 10^{-3}$
A0	38.24	2.3517	4.703	6.56	234	0.601	18.30	1.2
A1	38.36	2.3446	4.689	7.71	199	1.252	25.29	-1.9
A2	38.14	2.3575	4.715	7.24	212	0.605	22.33	3.61
A3	38.40	2.3423	4.685	8.13	189	0.763	28.11	-2.9
B1	38.30	2.3482	4.696	6.40	239	0.601	17.44	-0.3
B2	38.30	2.3481	4.696	4.76	322	1.113	9.65	-0.4
B3	38.32	2.3470	4.694	4.66	329	1.187	9.23	-0.9

Şekil 4.3–4.9’ da her bir filmin XRD deseni verilmektedir. Katkısız ve tavlansız CdO filmleri (A0), (111) CdO₂ dışında, (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) ve (420) CdO düzlemlerinden olan yansımalara ait pikler içermektedir. A0 numunesinde ve diğer filmlerde 2θ~23°’ de gözlenen pik (Al₂O₃)_{1,5}(SiO₂)_{0,072} olarak belirlenmiştir. Bu pikin, filmin pürüzlü yüzeyi nedeniyle tabana ulaşan x-ışınlarının yansımalarından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Nitekim tavlansız numunelerde, iyileşen yüzey homojenliği ile bu pikin şiddeti giderek azalmaktadır. Hatta 450 °C’ de tavlansız B3 numunesi için bu pik kaybolmuştur.

A1 numunesinin XRD desenine bakıldığında ilk dikkati çeken, (111) CdO₂ düzlemlerinden olan yansıma ait pikin şiddetindeki azalmadır. Bu durum, %1 Al katkısı ile daha kararlı bir yapı elde edildiğinin göstergesidir. Bunun dışında 2θ=44,56°’ de yapıya Al’ un girdiğini gösteren düşük şiddetli bir pik görülmektedir.

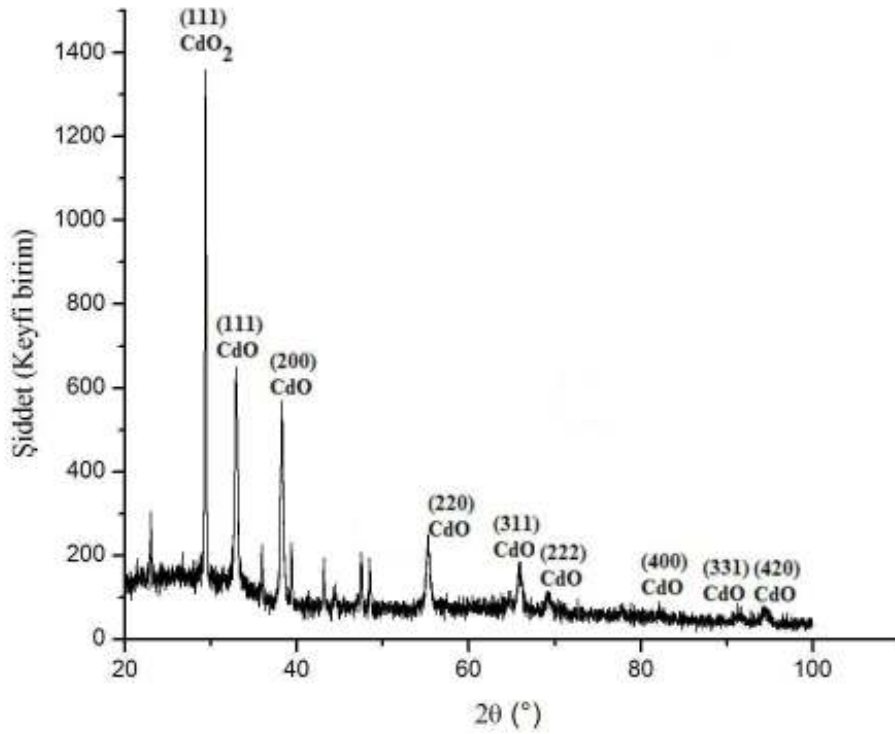
A2 numunesinin XRD desenine bakıldığında, yüksek 2θ değerlerindeki CdO’ e ait piklerin kaybolduğu görülmektedir. Bunun yanında (111) CdO₂ fazı tekrar film içerisinde baskın bir hale gelmiştir. Dikkati çeken bir başka nokta, A2 numunesindeki zemin şiddetinin A0 ve A1’ e göre daha yüksek ve pik şiddetlerinin ise daha düşük olduğudur. Bu durum filmlerin kristalleşme seviyelerinin kötüleştiğini göstermektedir. Ayrıca Al’ un da yapıda bulunduğunu gösteren düşük şiddetli bir pik de bulunmaktadır.

A3 numunesinin XRD desenine bakıldığında, zemin şiddetinin daha çok arttığı ve pik şiddetlerinde azalma olduğu görülmektedir. Filmin kristalleşme seviyesi A0 ve A1 numunelerine göre düşüktür. XRD deseninde küçük şiddetli de olsa Al’ un varlığını gösteren pikler yer almaktadır. (111) CdO düzlemlerinden olan yansımanın şiddetinde bir artış görülmektedir.

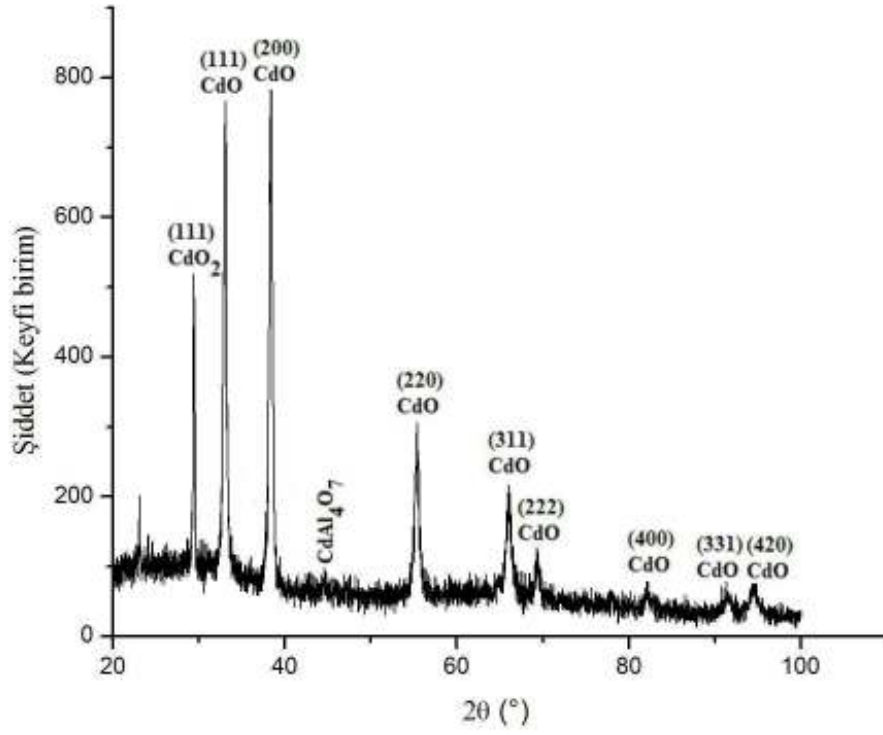
Katkısız ve Al katkılı CdO filmlerinin XRD desenlerine bakıldığında, Al katkılanması ile pik şiddetlerinde bir azalma olduğu, yarı pik genişliklerinin arttığı ve A2 ile A3 numuneleri için zemin şiddetinin yükseldiği görülmüştür. Bu durum CdO içerisine %2 ve %3 oranında Al katkılanmasının filmlerin kristalleşmelerini olumsuz

yönde etkilediğini göstermektedir. Ancak, Al katkısı ile kararsız CdO₂ fazına ait pikin şiddet değeri de azalmıştır. Buna göre Al katkılanması ile numunelerin az da olsa kararsız yapıdan uzaklaştığı söylenebilir. Bunun, yapıya giren Al atomlarının yapıdaki Cd ve kararsız O atomları ile bağ yapmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Al katkılı numunelerin XRD desenlerindeki küçük şiddetli CdAl₄O₇ ve CdAl₂O₄ fazları bu fikri doğrulamaktadır.

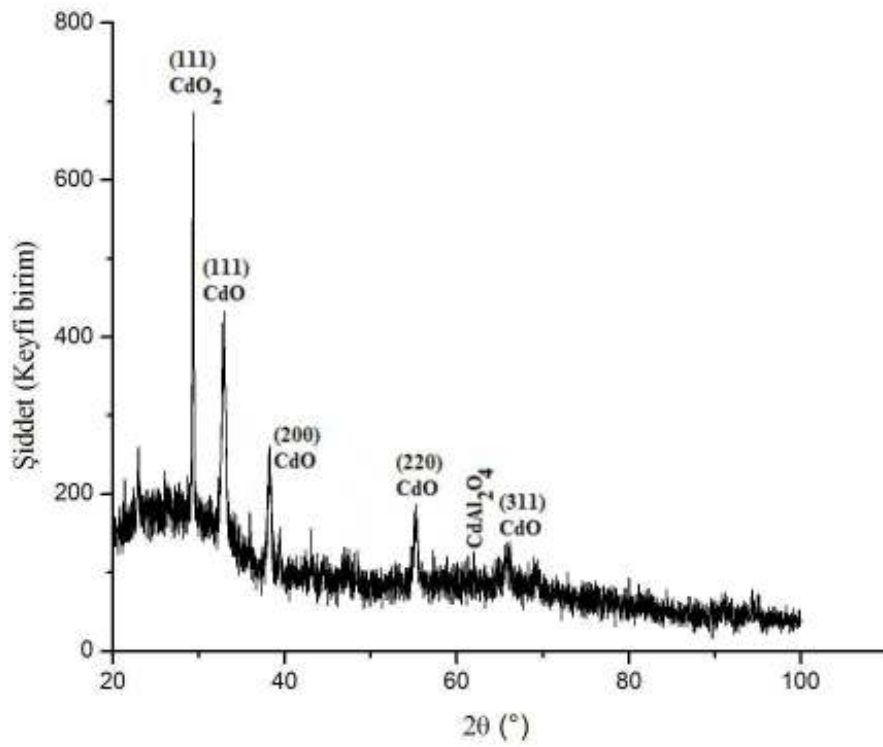
Tavlama işlemine tabii tutulan CdO filmlerinin XRD desenleri incelendiğinde, her üç film için zemin şiddetlerinde azalma ve pik şiddetlerinde, özellikle (111) CdO piki, artış görülmektedir. Bu durum filmlerin kristalleşme seviyelerindeki iyileşmeyi göstermektedir. 350 °C’ de tavlanan B2 numunesinin en iyi kristalleşmeye sahip olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca tavlanan numunelerde kararsız CdO₂ fazının şiddeti (111) CdO pikinin yanında daha da pasif bir duruma gelmiştir. Isıl işlem filmlerin daha kararlı bir hale gelmesini sağlamıştır.



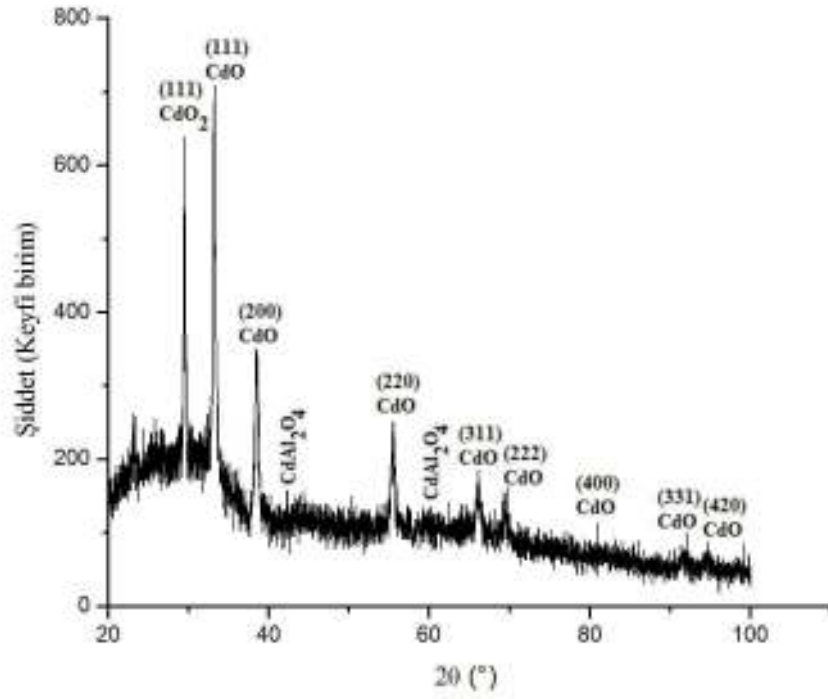
Şekil 4.3. A0 numunesinin XRD deseni.



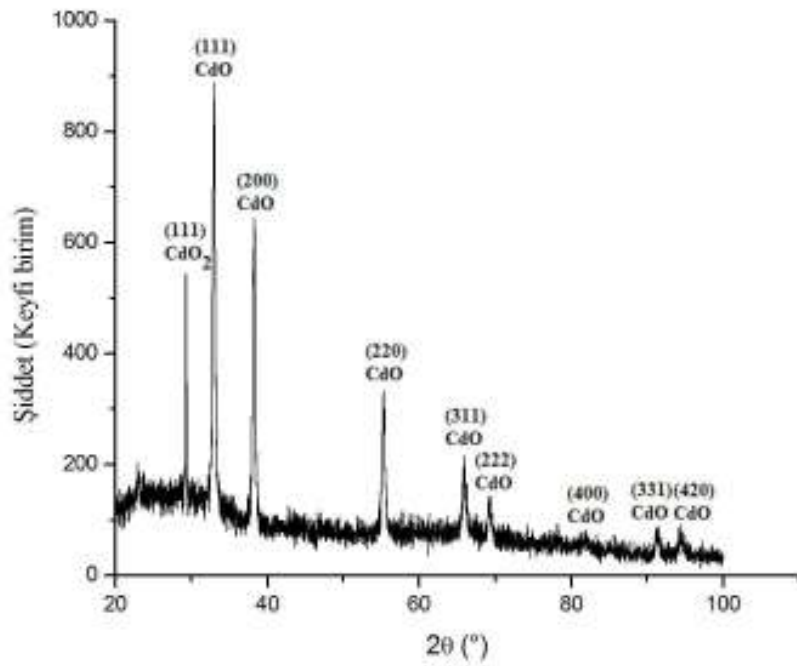
Şekil 4.4. A1 numunesinin XRD deseni.



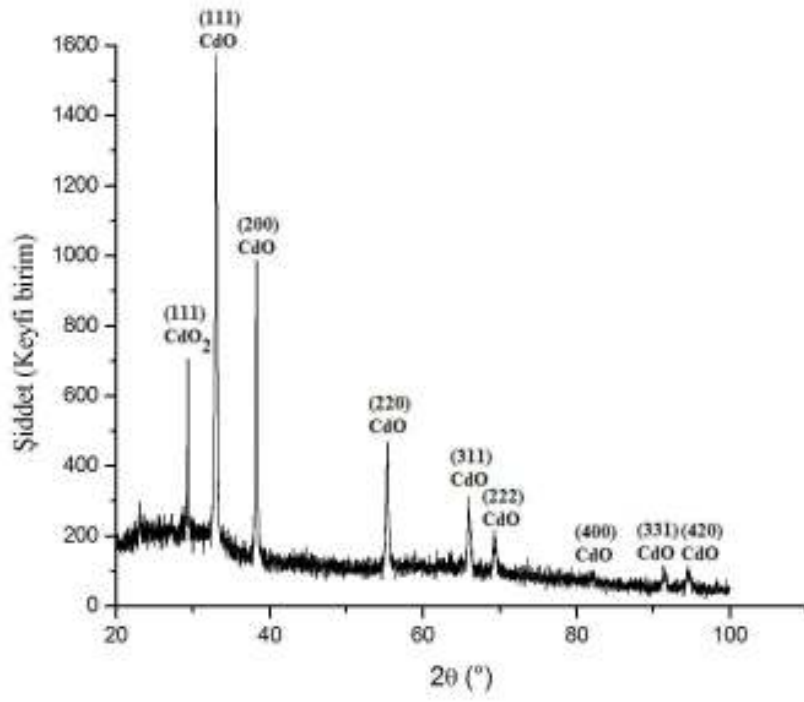
Şekil 4.5. A2 numunesinin XRD deseni.



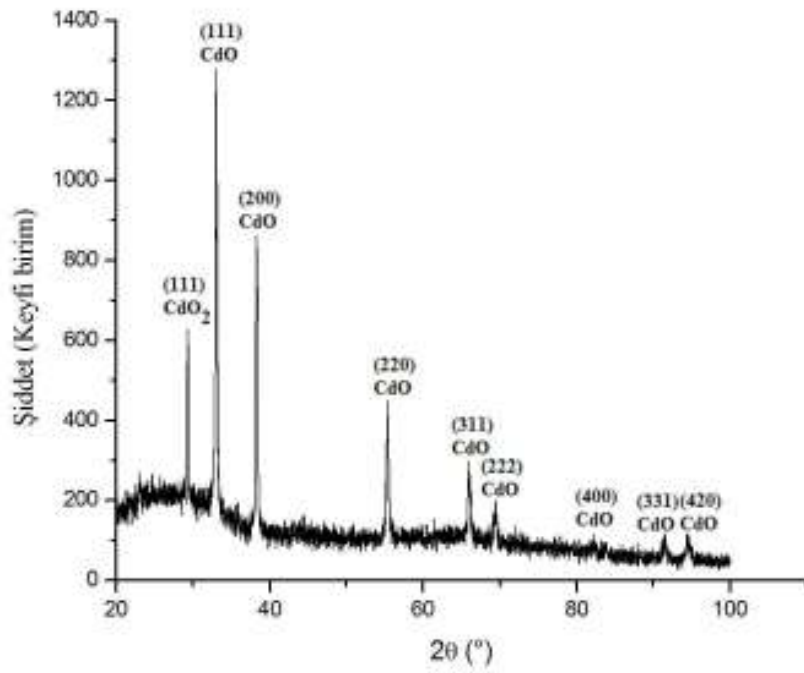
Şekil 4.6. A3 numunesinin XRD deseni.



Şekil 4.7. B1 numunesinin XRD deseni.

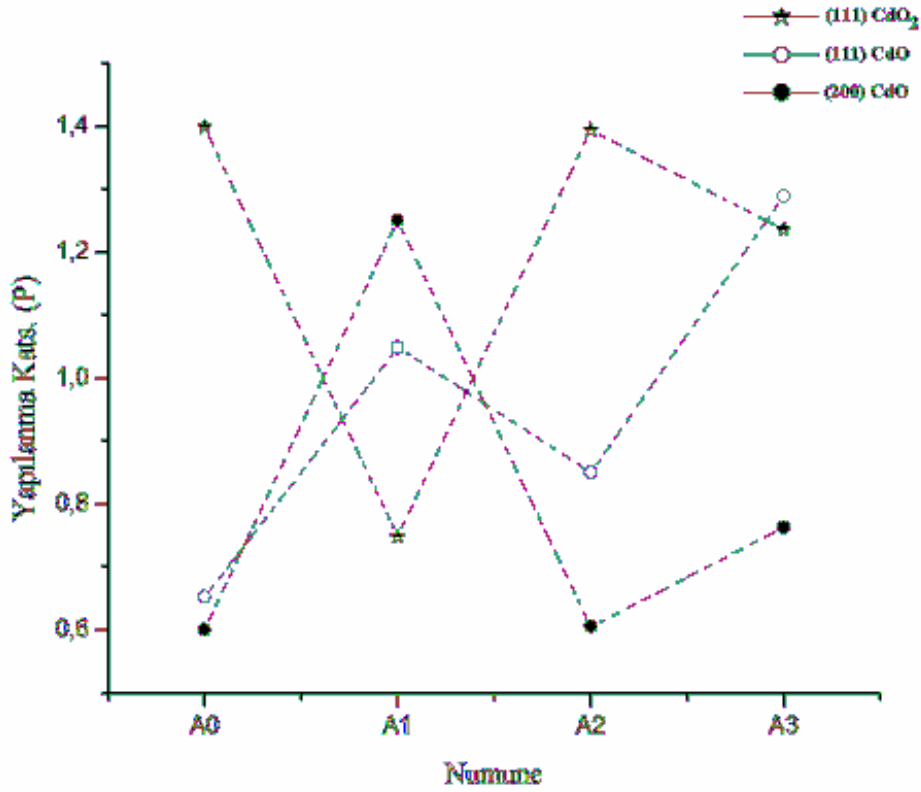


Şekil 4.8. B2 numunesinin XRD deseni.



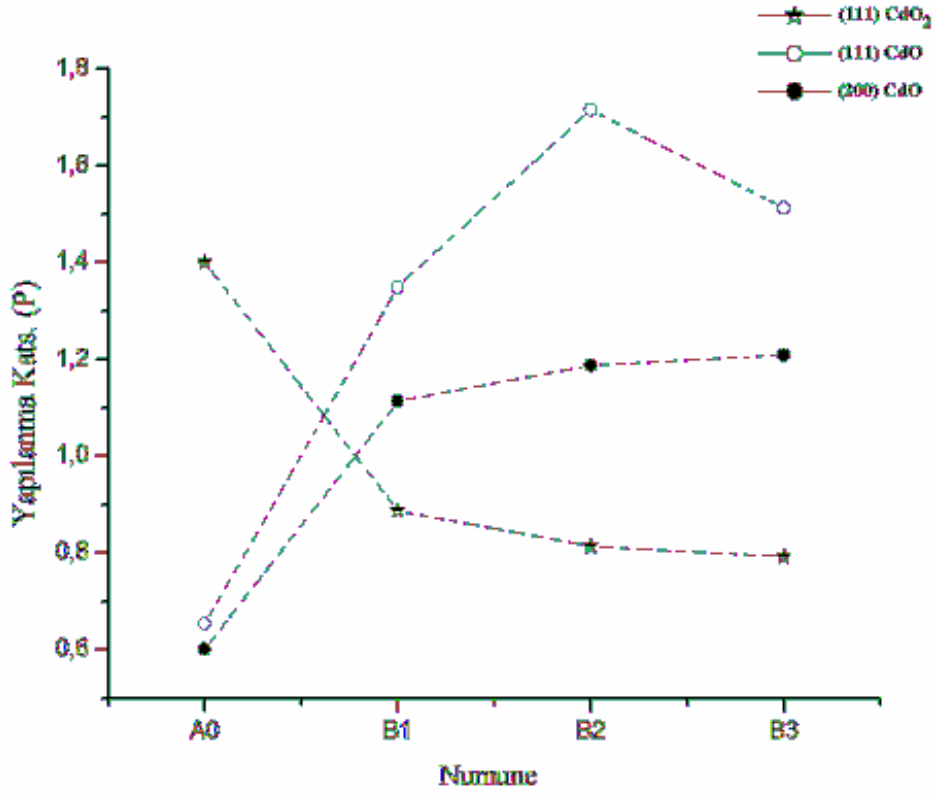
Şekil 4.9. B3 numunesinin XRD deseni.

XRD desenlerindeki bu üç farklı pik filmlerin yapısında önemli bir rol oynayacaktır. Filmlerin büyüme mekanizmasını ve tercihli yönelimlerini araştırmak için her bir filmin bu üç şiddetli piki için P değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.10 ve 4.11' de grafiksel olarak verilmektedir. Şekil 4.10' a bakıldığında, A1 numunesinin (111) CdO ve (200) CdO olarak iki farklı yönde bir büyüme ve tercihli yönelim gösterdiği, ancak daha yüksek Al konsantrasyonlarında (111) CdO₂ tercihli yöneliminin baskınlığını koruduğu görülmektedir. %1 Al katkısı ile CdO filmi tek fazlı ve daha kararlı bir yapıya doğru gitmektedir. Al katkısı ile tercihli yönelimdeki değişimin nedeni, artan Al konsantrasyonu ile yer değiştirmiş Al atomlarının (Al → Cd) yanında ara durum Al atomlarının da bulunmasıdır. Çünkü bu durum filmlerin büyüme desenini değiştirecektir (Mondragon-Suarez et al., 2002).



Şekil 4.10. Al katkılı CdO filmlerinin yapılanma katsayıları.

Tavlanan numuneler için P değerlerini gösteren grafiğe bakıldığında, CdO₂ fazının film içindeki varlığının azalışı açık bir şekilde görülmektedir. Tavlanan numuneler için tercihli yönelim (111) CdO olarak görülmektedir. Bu durum, CdO₂ fazının kararsız olduğunu ve ısıl işleme birlikte CdO filmlerinde daha kararlı olan (111) CdO fazının baskınlaştığını göstermektedir. Isıl işlem ile CdO₂ fazındaki bağlı ancak kararsız oksijenin film içerisinde yer değiştirdiğini düşünmekteyiz.

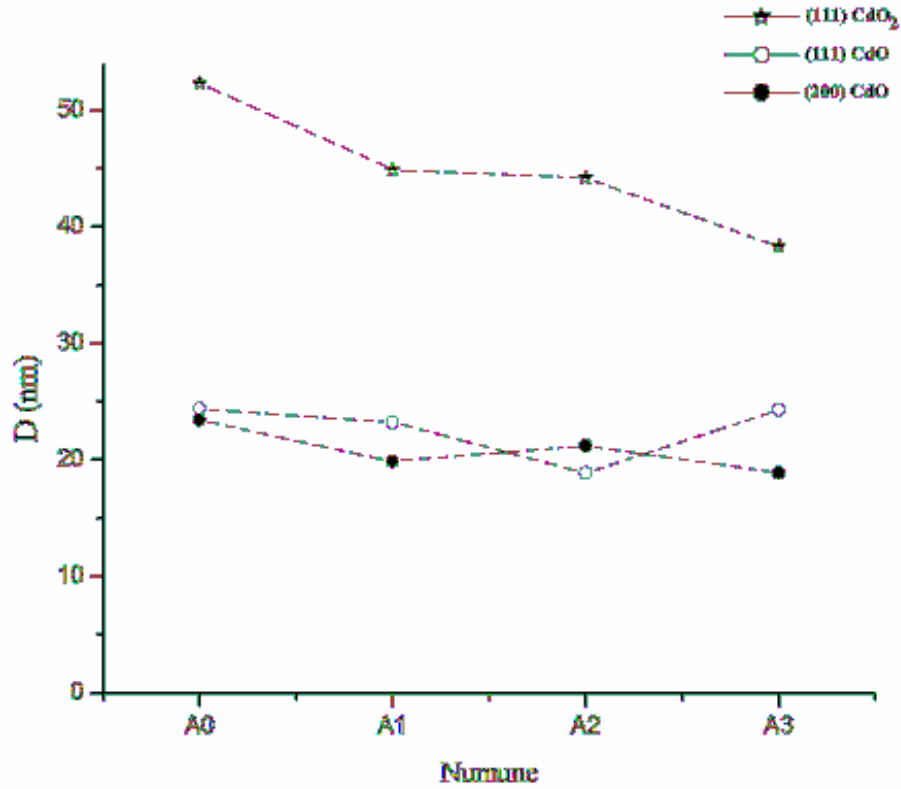


Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda tavlanmış CdO filmlerinin yapılanma katsayıları.

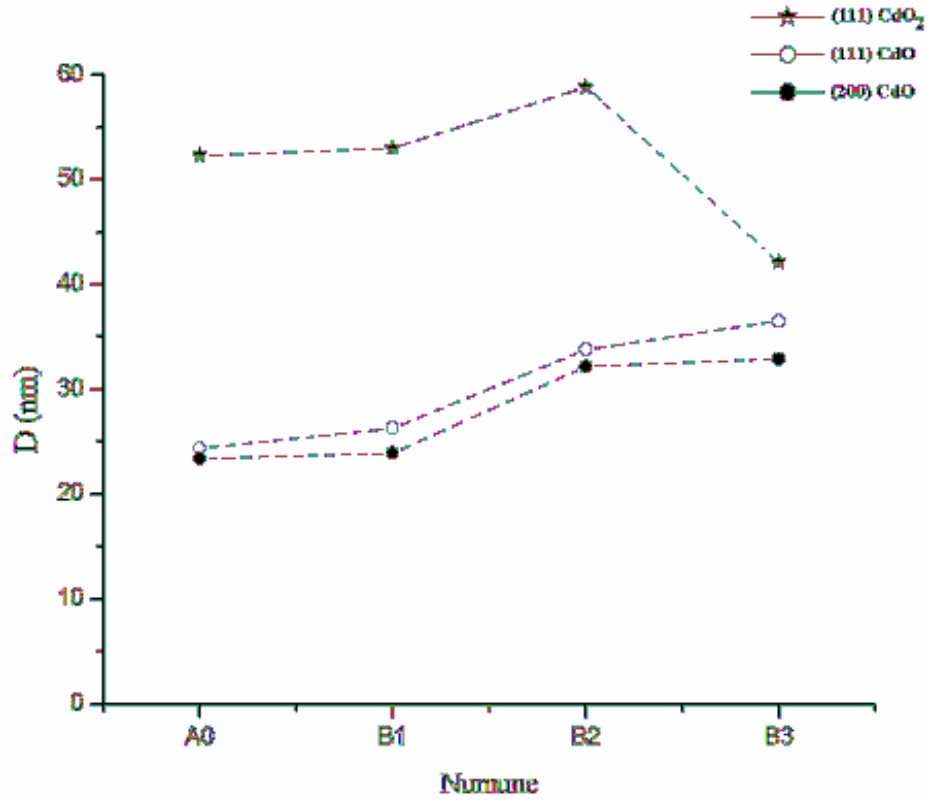
Şekil 4.12 ve 4.13' de sırası ile Al katkılanmış ve tavlanmış CdO filmlerinin tane boyutu değerleri grafiksel olarak verilmektedir. Al katkılanması ile (111) CdO ve (200) CdO düzlemleri için hesaplanan D değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Ancak, (111) CdO₂ yönelimi için hesaplanan tane boyutu değerlerinde bir azalma olduğu görülmektedir. Bu durumun, yapıya giren Al' un (111) CdO₂' e ait tanelerdeki kararsız oksijen atomlarıyla bağ yapmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Başlangıç püskürtme çözeltisindeki Al miktarı arttıkça filmlerde tanelerin büyümesi

engellenmiş olabilir. Bunun nedeni tane sınırlarına yerleşmiş Al (Chen et al., 2000 (a)) veya Al_2O_3 olabilir (Mondragon-Suarez et al., 2002).

Tavlanan numunelerde kararlı (111) ve (200) CdO yönelimlerine sahip tanelerin boyutunun arttığı görülmektedir. (111) CdO₂ yönelimindeki tane boyutunun B3 numunesi için ani azalışının ısıtma işlemi sonucu ortaya çıkan oksijen desorpsiyonuna bağlı olduğunu düşünmekteyiz. Bu durum numunedeki oksijeni ayırması dışında CdO₂ fazında bulunan kararsız oksijen bağlarının zayıflaması ile CdO₂ yönelimindeki tanelerde deformasyona neden olur. Bu düzgün olmayan deformasyonun neden olduğu mikrogerilmeler kırınım piklerinde bir genişlemeye neden olur. Bunun sonucunda da tane boyutu azalır.



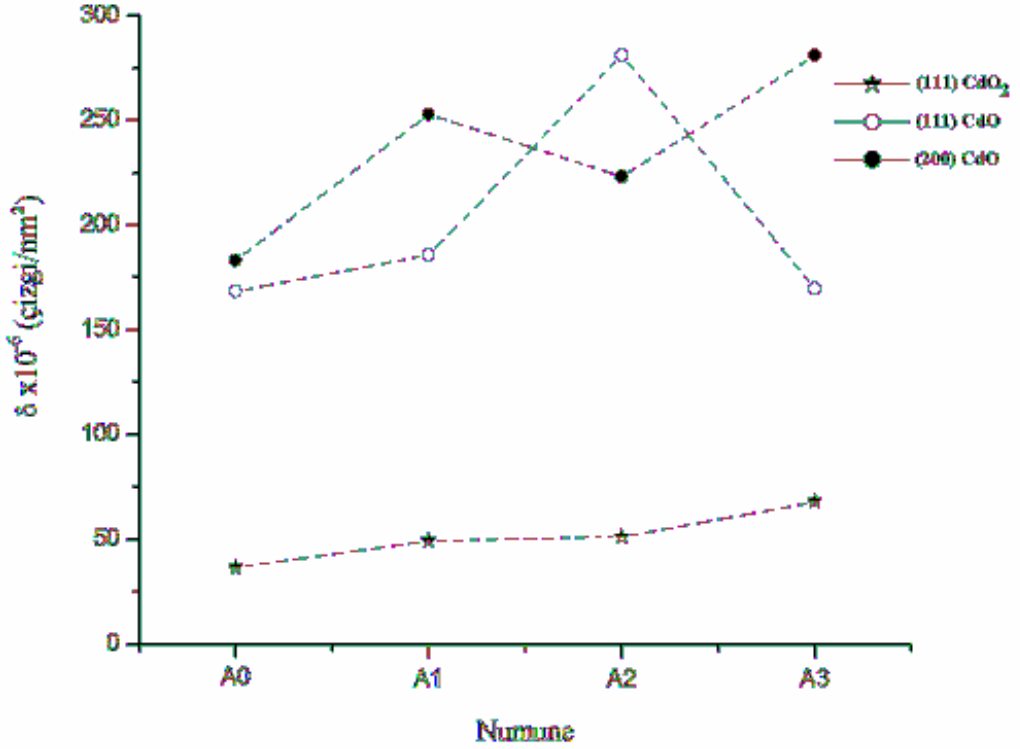
Şekil 4.12. Al katkılı CdO filmlerinin tane boyutu değerleri.



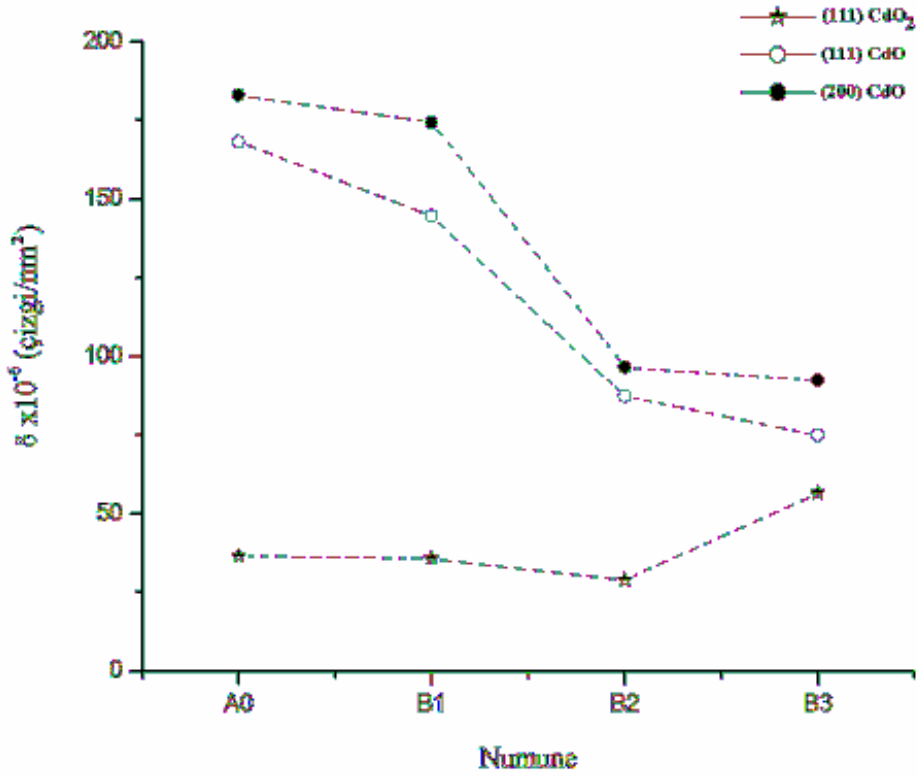
Şekil 4.13. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış CdO filmlerinin tane boyutu değerleri.

Williamson ve Smallman tarafından önerilen denklem kullanılarak her bir film için dislokasyon yoğunluğu (δ) değeri hesaplanmıştır. Küçük δ değerleri numunenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir (Zhao et al., 2002). Şekil 4.14 ve 4.15' de sırası ile Al katkılanmış ve tavllanmış CdO filmleri için hesaplanan δ değerlerinin grafiksel bir gösterimi verilmektedir. Şekil 4.14' den Al katkısı ile (111) CdO₂ fazındaki tanelerde dislokasyon yoğunluğunun düzenli bir artış gösterdiği görülmektedir. Artan Al konsantrasyonu ile CdO₂ tane boyutları küçülmüştür ve bu durum da tane sınırı sayısını arttırmıştır. Artan bu tane sınırları bu numunede bir dislokasyonlar dizisi gibi görülür (Singh, 1995). Al katkılanması ile numuneye bağ yapan Al atomları girebildiği gibi bazı kırık bağlar da oluşabilir. Bir sıra şeklinde bağ yapmayan Al atomu, örgüdeki diğer atomlardan daha az en yakın komşu sayısına sahip olacaktır. Bu durum da bir dislokasyonun varlığını gösterir. Bu nedenle özellikle A2 numunesinde (111) yönelimi ve A3 numunesinde (200) yönelimi için görülen yüksek δ değerlerinin ara durum olarak yerleşmiş Al atomlarından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Şekil 4.15' de tavllanmış CdO filmleri için δ değerleri gösterilmiştir. Bu şekilde ilk dikkati çeken, (111) ve (200) yönünde büyüyen kararlı CdO fazları için dislokasyon yoğunluğunun önemli bir azalma göstermesidir. Isıl işlem ile daha iyi bir paketlenme gösteren taneler arasındaki yarık ya da çatlakların ve büyüyen tane boyutları ile dislokasyon olarak görünen tane sınırlarının sayısında bir azalma olmuştur. 450 °C' de tavlanan B3 numunesinin δ değerlerindeki artış, CdO₂ fazındaki kararsız oksijen atomlarının örgüden ayrılmasıyla oluşmuş olabilir. Çünkü dislokasyonların bir başka kaynağı da bir atomlar düzleminin kristalden ayrılmasıdır (Singh, 1995).



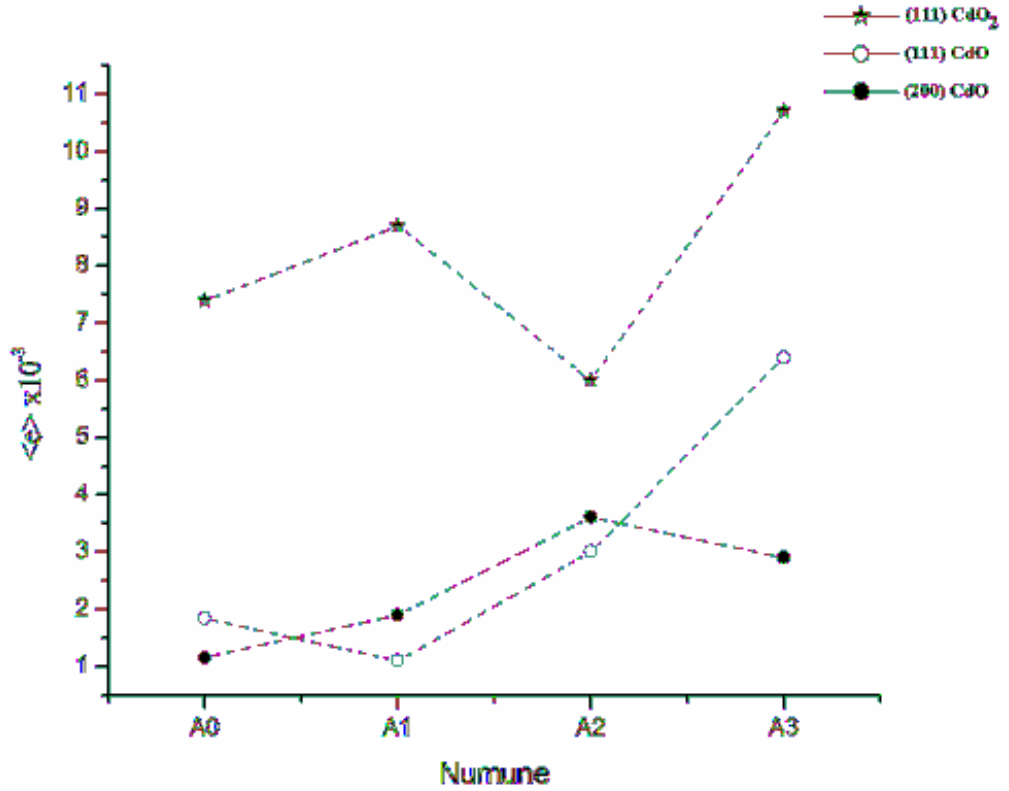
Şekil 4.14. Al katkılı CdO filmlerinin dislokasyon yoğunluğu değerleri.



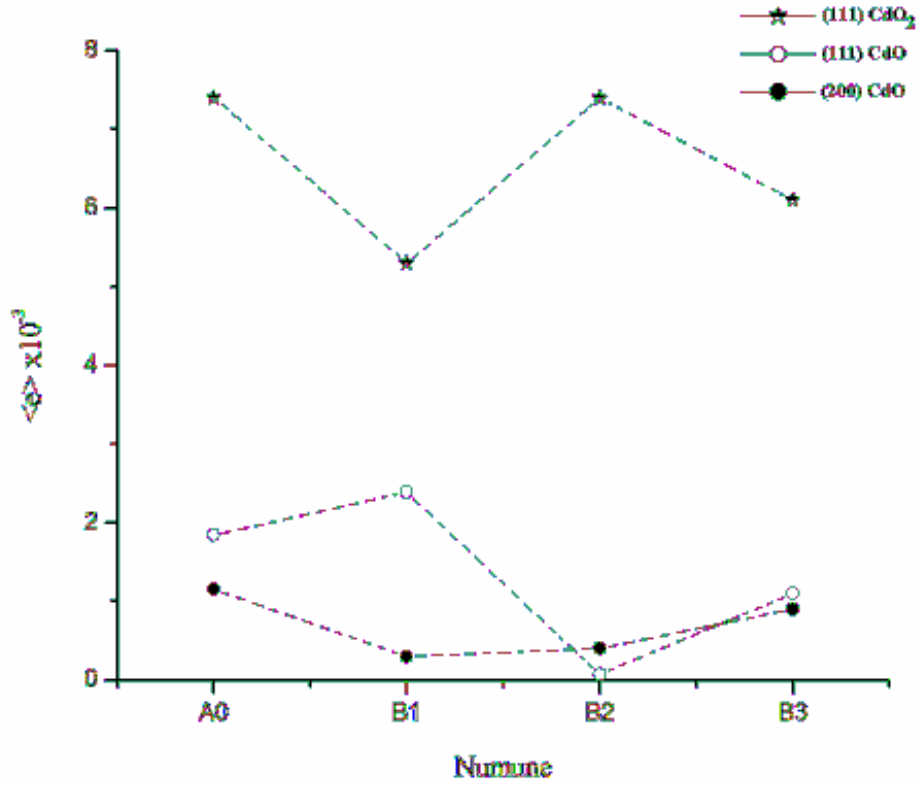
Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda tavlanmış CdO filmlerinin dislokasyon yoğunluğu değerleri.

Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3’ deki 2θ ve a değerlerine bakıldığında numunelerin bu değerlerinin ASTM kartlarındaki değerlerden (CdO₂ için 29,14°-5,313 Å, CdO için 33,002°-4,6953 Å, (200) CdO için 38,286° - 4,6953 Å) sapmalar gösterdiği görülmektedir. Bu durum numunelerde bir deformasyonun olduğunu gösterir. Bu deformasyonların derecesini araştırmak amacıyla her bir numune için mikrogerilme $\langle e \rangle$ değerleri hesaplanmıştır ve Şekil 4.16 ve 4.17’ de verilmiştir. Al katkılı CdO filmlerinin mikrogerilme değerlerinde düzenli bir değişim yoktur. Bu gerilmeler numunelerin üretimi esnasında meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucu oluşmuştur. Bunun muhtemel nedenleri (i) oksijen boşlukları (ii) yerdeğiştirmiş Al ve/veya (iii) amorf taban olabilir (Zhao et al., 2002).

Tavlama sonucunda kararlı CdO fazlarındaki gerilmelerin, özellikle B2 numunesinde, azaldığı görülmektedir. Bunun nedeninin, numunede kusur olarak kendiliğinden bulunabilecek ara durum Cd atomlarının ısı ile yüzeye göç etmesi olduğunu düşünmekteyiz. Tavlama ile yüzeyden ayrılacak olan oksijen atomlarının bıraktığı örgü boşlukları Cd atomu ile doldurulmuş olabilir. Böylece gerilmeyi arttıracak olan ara durum Cd atomlarının sayısında bir azalma olacak ve gerilme azalacaktır. Daha yüksek sıcaklıkta tavlanan B3 numunelerinde gerilme B2 numunesine göre daha fazladır. Bunun nedeni de, yüksek sıcaklıklarda numunenin daha fazla metalik Cd (ki bu, tavlama sonrası bu numunede oluşan renk değişiminde gözlenmiştir, numune koyu kahverengi bir renk almıştır) içermesi ve zaten stokiometrik olmayan CdO' de ara duruma yerleşecek daha fazla Cd atomlarının bulunabileceğidir.



Şekil 4.16. Al katkılı CdO filmlerinin mikrogerilme $\langle \epsilon \rangle$ değerleri.



Şekil 4.17. Farklı sıcaklıklarda tavlanmış CdO filmlerinin mikrogerilme ($\langle \epsilon \rangle$) değerleri.

Filmlerde 2θ değerlerindeki kaymalar için farklı teoriler ortaya konulabilir. Al katkılı filmlerde Al atomlarının Cd atomları ile yerdeğiştirmesi 2θ değerlerinde yüksek açılara kaymaya neden olabilir. Çünkü Al atomunun atomik yarıçapı (1,43 Å), Cd atomunun atomik yarıçapından (1,54 Å) küçüktür. Böylece eksen uzunlukları azalacak ve bir örgü indirgenmesi olacaktır (Vigil et al., 2000 (b)). Bu da daha büyük açılarda yansımalar olacağı anlamına gelir.

A2 numunesinde (111) CdO ve (200) CdO düzlemlerinden yansılarda daha küçük 2θ değerlerine kayma gözlenmiştir. Bu durumun, katkılanan Al atomlarının Cd atomu ile yerdeğiştirmekten ziyade ara durum olarak daha baskın bir şekilde yerleşmesinden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Bu durumda oksijen boşlukları 2θ değerlerindeki kaymalardan sorumlu olacaktır.

Tane sınırlarına yerleşen fazlalık oksijen, tane büyümesini engelleyerek kırınımın düşük açılara kaymasına neden olur (Chen et al., 2000 (a)). Tavlanan numunelerde küçük 2θ değerlerine kayma görülmemesinin nedeni tane sınırlarına yerleşen bu oksijenin ayrılması olabilir.

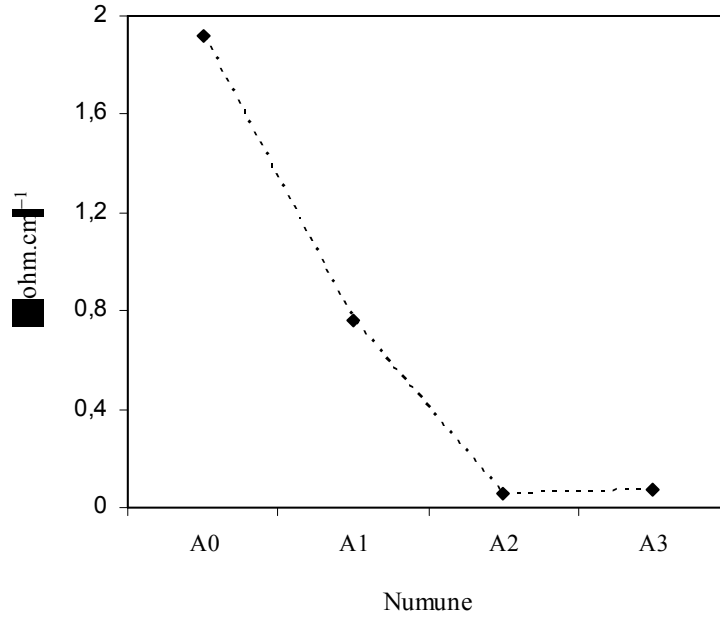
Piklerde meydana gelen kaymanın bir başka nedeni de taban olarak kullanılan payreks cam ile filmin ısı genleşme katsayıları arasındaki fark olabilir. Filmlerin üretimi için kullanılan tabanın ısı genleşme katsayısı $\sim 35 \times 10^{-7}$ 1/K dir. Bu değer CdO filmleri için $\sim 29,8 \times 10^{-6}$ 1/K dir (Smyth et al., 2000). Deney sonucunda filmlerin soğuması esnasında ısı genleşme katsayıları arasındaki bu fark, taban tarafından filmlerde bir çekme gerilmesi oluşmasına yol açabilir. Filmlerdeki bu gerilme de kırınım piklerindeki 2θ değerlerinde kaymalara neden olacaktır.

4.3. CdO Filmlerinin Elektriksel Özellikleri

Elde edilen Al katkılı ve tavlama tabii tutulmuş CdO filmlerinin öz direnç ve Hall ölçümlerinden alınan sonuçlar Çizelge 4.4’ de verilmiştir. Şekil 4.18’ de ise Al katkılı filmler için iletkenlik değerleri grafiksel olarak verilmiştir. Bu çizelge ve şekilden Al konsantrasyonu ile CdO filmlerinin iletkenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durumun filmlerin yapısal özelliklerinden ve düşük taşıyıcı konsantrasyonundan kaynaklandığını düşünmekteyiz. XRD analizlerinden özellikle A2 ve A3 numunelerinin diğer filmlere göre daha kusurlu bir yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca azalan tane boyutu ile de bu filmler için tane sınırı miktarı artmıştır ve bu durum da elektronlar için tuzak merkezlerinin arttığı anlamına gelmektedir. Bu durum Al atomlarının örgüde ara durum bölgelere yerleşerek, bir takım kristal kusurları oluşturması şeklinde açıklanmıştır. Bu numuneler için Şekil 4.18’ de görülen iletkenlikteki önemli azalmanın bu nedenlerden kaynaklandığını düşünmekteyiz. A1 numunesi için ise, yapıda A2 ve A3 filmlerinde olduğu kadar düzensizlik ve kusur yoktur. Bu filmde iletkenlikteki azalma taşıyıcı yoğunluğunun azalmasına bağlı olabilir.

Çizelge 4.4. CdO filmlerinin bazı elektriksel parametreleri.

Numune	ρ (Ω cm)	σ (Ω cm) ⁻¹	$n \times 10^{19}$ (cm ⁻³)	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
A0	0.52	1.92	4.89	0.245
A1	1.32	0.76	1.89	0.25
A2	16.45	0.0607	0.68	0.056
A3	14.23	0.0702	0.52	0.085
B1	0.58	1.724	3.20	0.336
B2	0.0049	204.1	88	1.45
B3	0.0020	454.5	29.7	9.572



Şekil 4.18. Al katkılı CdO filmlerinin iletkenliklerinin değişimi.

ZnO:Al filmleri üzerinde yapılan bir çalışmada XRD desenlerinde bir metalik Al pikine rastlanılmamıştır. Bunun nedeninin malzemedeki metalik Al miktarının XRD cihazının duyarlık sınırlarının dışında olduğu söylenmiştir. Bu metalik Al' un tane sınırları çevresinde yerleştiği ve elektriksel olarak aktif olmadığı da belirtilmiştir. Benzer bir durum Sn katkılı In_2O_3 ' de Sn için gözlenmiştir (Chen et al., 2000 (b)). Böyle bir durumun bizim çalışmamızda da olabileceğini düşünmekteyiz.

Bazı yarıiletken malzemelerde yüzeyler ve genişlemiş kusurlar incelendiğinde bu durumların elektriksel olarak aktif olmadıkları gösterilmiştir. Bunlar, malzeme içinde çeşitli dislokasyon konfigürasyonları içerdikleri için malzeme özelliklerinde önemli rol oynarlar. Ayrıca elektriksel olarak aktif safsızlıklar (Cd, ara durum Cd, Al) ve oksijene bağlı kusur bileşimleri genişlemiş kusurların gerilme alanında tuzaklanabilir.

Bir numunedeki katkı atomlarının konsantrasyonu arttıkça bu atomlar elektriksel olarak aktifliğini yitirebilir, yani elektronlar veya holler olarak katkı yapamazlar. Bunun nedeni, katkı atomlarının birbirlerine çok yakın paketlenmeleri ve bunun sonucunda elektriksel olarak aktif olmayan çiftler oluşturmalarıdır (Voyles et al., 2002; Packan,

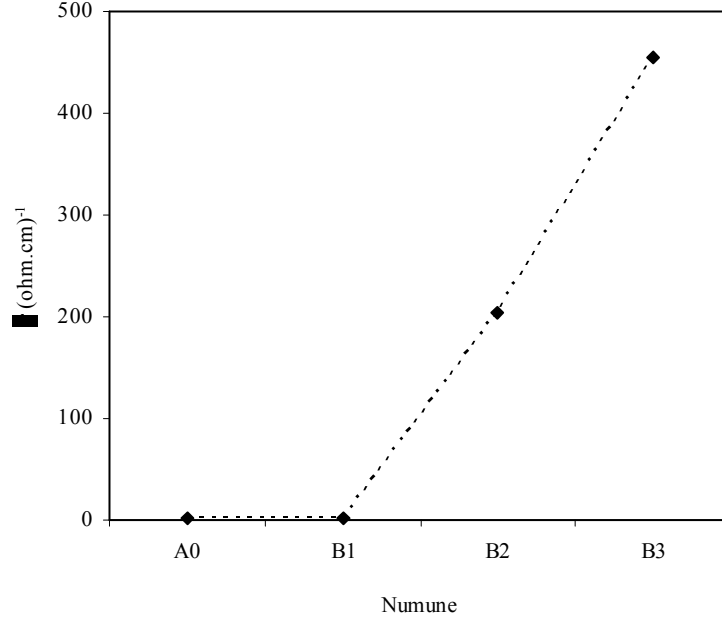
1999). Bir malzemeye katkı atomları eklendiğinde boşluklar ve ara durum atomları gibi istenmeyen kusurlar da oluşabilir. Bu ilave kusurlar da katkı atomları ile bir araya gelerek elektriksel olarak aktif olmayan gruplar oluşturabilirler (Castell et al., 2003). Özellikle A2 ve A3 numunelerinde iletkenliğin dikkate değer bir şekilde azalmasının bu tip kusurlara da bağlı olabileceğini düşünmekteyiz.

Katkılama sonucunda filmlerin yüzey yapısında kimyasal reaksiyonun tam olarak gerçekleşmediği yerler oluşmuştur. Bu durum SEM mikrograflarından açık bir şekilde görülmektedir. Buradan hareketle, Al elementinin yapıya istenilen düzeyde giremediği ve rastgele bir dağılım sergilediği söylenebilir. Numune üzerindeki bu bölgeler iletkenlik değerinde bir düşüşe neden olacaktır. Örgüdeki kayıp bir bağ bir boşluk oluşturur ve her bir kırık bağ için kristalde bir elektron azalır. Bu durum ise taşıyıcı yoğunluğundaki azalışı gösterir.

Filmlerin XRD desenlerinde herhangi bir Al_2O_3 fazına rastlanılmamıştır. Bunun nedeni, Al' nin Cd atomu yerine geçmesi veya tane sınırlarında kristallografik olmayan bölgelere yerleşmesi olabilir. Igasaki grubu içinde fazla miktarda Al bulunan filmler hazırlamışlar ve XRD verileri ile Al_2O_3 kristalitlerinin yapıda bulunduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, bu Al_2O_3 tanelerinin filmlerin elektriksel karakteristiklerinde bozulmalar yarattığını belirtmişlerdir (Tsuji and Hirohashi, 2000). Bizim çalışmamızda Al_2O_3 tanelerinin oluştuğunu ancak bunların az miktarda olması nedeniyle XRD analizlerinde görülemediğini düşünmekteyiz.

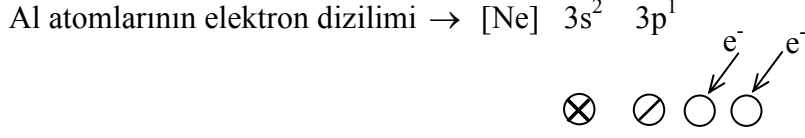
Tavlanmış CdO filmleri için iletkenlikteki değişim Şekil 4.19' da verilmiştir. CdO filmi üzerinde belirgin bir etki yaratmayan tavlama sıcaklığı olan 250 °C' de tavlanmış B1 filmlerinin elektriksel özelliklerinde CdO' inkiye benzer bir durum vardır. B1 filmi için iletkenlik değerinde önemli bir değişim yoktur. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda tavlanan B2 ve özellikle B3 numunesinde iletkenlikte dikkate değer bir artış vardır. Yüksek sıcaklık işlemi ile yapı daha kararlı hale gelmiştir ve kusurlardan arınmıştır. Ayrıca tane sınırlarına yerleşerek elektronlar için tuzak durumları oluşturan oksijen de bu bölgelerden kalkmıştır ve örgüde elektriksel olarak aktif olduğu yerlere

yerleşmiştir. Artan taşıyıcı konsantrasyonu da iletkenliğe katkı sağlayarak filmlerin daha yüksek iletkenlik değerlerine sahip olmalarını sağlamıştır.

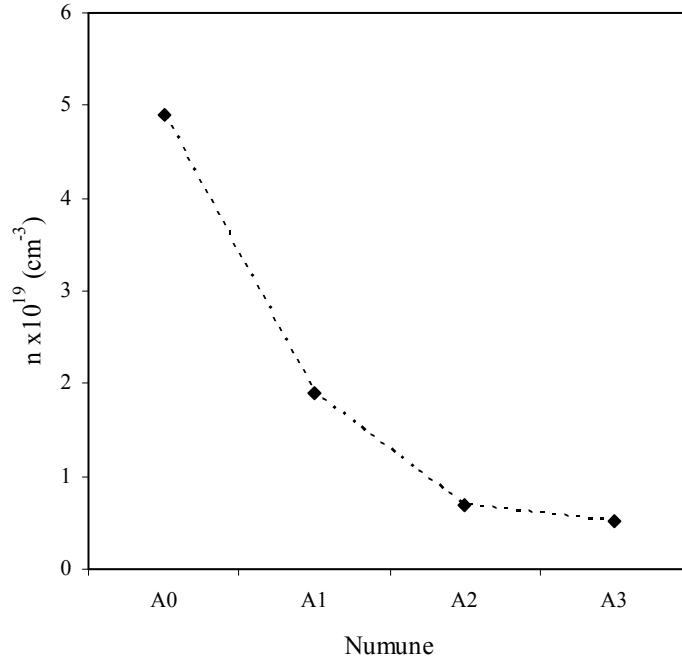


Şekil 4.19. Tavlanmış CdO filmlerinin iletkenliklerinin değişimi.

Şekil 4.20' de Al katkılı CdO filmleri için taşıyıcı yoğunluğunun değişimi verilmiştir. Al konsantrasyonundaki artış ile birlikte filmlerin taşıyıcı yoğunluğunda bir azalma olduğu görülmektedir. Bu durumun iki şekilde açıklanabileceğini düşünmekteyiz. CdO filmleri iyonik karakterde bir bağ yapısına sahiptir. Ancak yapıya Al atomlarının girmesiyle birlikte Al ve O atomları arasında oluşabilecek kovalent bağlar malzemenin kovalent bağ karakterine de sahip olmasına neden olmuştur. O atomu ile böyle bir bağ yapacak Al atomu üç elektrona sahiptir. Dördüncü elektronu çevreden alarak numune içerisindeki taşıyıcı yoğunluğunu azaltabilir. İkinci düşüncemiz ise şu şekildedir; Al elementinin boş değerlik orbitallerine elektron çiftleri yerleştirebilme özelliği (Lewis asitliği) bilinmektedir. Dolayısı ile malzemedeki Al atomları valans bandından elektron çiftlerini yakalayarak bunları kendi bünyesine çekebilir. Sonuçta bu bantta boşluklar oluşur. Isıl dengenin sağlanması amacıyla iletim bandındaki elektronlar bu boşluklarla birleşerek dolaylı olarak yapıdaki taşıyıcı yoğunluğunu azaltmış olurlar. Al atomlarının elektron çifti yakalaması olayı şu şekilde gösterilebilir:



Ayrıca XRD desenlerinden Al katkısı ile (A2 ve A3) yapıda atom boşlukları olabileceği önerilmiştir. Bu durum da her bir kırık bağ için kristalde bir elektron azaltacak ve böylece taşıyıcı yoğunluğu azalacaktır. Ayrıca bir çalışmada malzemeye fazla miktarda katkı atomu eklenmesi ile örgünün bozulduğu ve donörlerin aktivasyon enerjilerinin arttığı belirlenmiştir (Ferro and Rodriguez, 1999). Bu durum da taşıyıcı yoğunluğunun azalmasına neden olabilir.

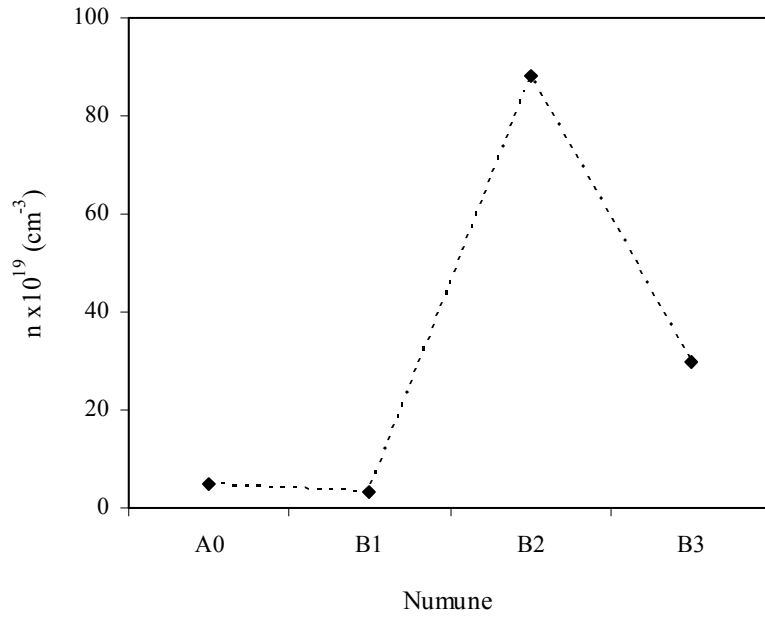


Şekil 4.20. Al katkılı CdO filmlerinin taşıyıcı yoğunluklarının değişimi.

Şekil 4.21' de tavllanmış CdO filmleri için taşıyıcı yoğunluğunun değişimi verilmiştir. Bu numunelerde (özellikle B2 ve B3) taşıyıcı yoğunluğundaki artışın numunelerde yer alan gerilme ve dislokasyonların azalması ile ilgili olduğunu

düşünmekteyiz. Bu numunelerde örgünün daha düzgün olması daha düşük aktivasyon enerjisine sahip donörler olabileceği düşüncesini akla getirmektedir. Ayrıca dislokasyonların gerilme alanında tuzaklanan elektron sayısı da azalacaktır. Böylece taşıyıcı konsantrasyonunda bir artış beklenecektir.

Filmlerin üretilmesi sırasında deneyde taşıyıcı gaz olarak hava kullanılmıştır. Bu durum numune yüzeyinde ve tane sınırlarında oksijen birikimine neden olabilir. Özellikle tane sınırlarındaki oksijen atomları elektronlar için tuzak durumları olarak davranırlar. Tavlama işlemi ile birlikte yüzeydeki oksijen ve tane sınırlarındaki oksijen kalkacaktır. Ancak, bu durum sonucunda oksijen atomları kendilerine örgüde ara durum olarak yer bulabilir. Bir çalışmada (Sabioni, 2003) önerilen Anti Frenkel Düzensizlik teorisine göre ara durum oksijen için mümkün üç yük durumu vardır. Oksijen ara durumunu O_i^α ile gösterelim. Burada α iyonizasyon derecesini temsil etmektedir. Bu mümkün üç durum (i) O_i^x (nötr etkin yük) (ii) O_i^1 (-1 etkin yük) (iii) O_i^{11} (-2 etkin yük) şeklinde olabilir. Dolayısı ile tavlama sonucu örgüye ara durum olarak geçmiş olabilecek negatif etkin yüklü oksijen atomları yapıda taşıyıcı yoğunluğunda artışa neden olabilir.



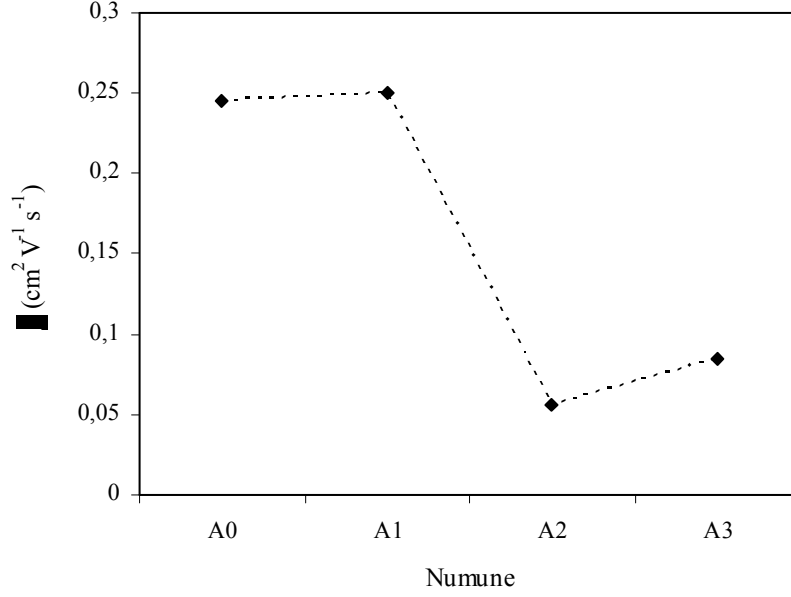
Şekil 4.21. Tavlanmış CdO filmlerinin taşıyıcı yoğunluklarının değişimi.

Şekil 4.22' de Al katkılı numuneler için mobilitenin değişimi verilmiştir. Yine yüksek Al katkılamaında (A2 ve A3) mobilitede önemli bir azalma görülmektedir. Al katkısı ile meydana gelebilecek noktasal kusurlar (Al boşluğu ve Al ara durumu) genişlemiş kusurların gerilme alanında tuzaklanabilirler. Bu durumda boşlukta bir yük toplanması olur. Bunun sonucunda oluşacak olan elektrostatik alan elektron saçılmasına neden olacaktır ve elektron mobilitesi de bu durumdan etkilenecektir (Elsner et al., 1998). Bu nedenle kusurların mikroyapısı ve nokta kusurlarla olan etkileşimleri önemlidir. Dislokasyon oluşturan atomlar arasındaki gerilmiş veya eksik bağlar elektronların bu bölgelerde tuzaklanmasına ve mobilitenin azalmasına neden olacaktır.

Artan safsızlık konsantrasyonu ile nötr veya iyonize safsızlıklar nedeni ile taşıyıcıların saçılmaya uğraması ile de mobilitede bir azalma meydana gelmiş olabilir.

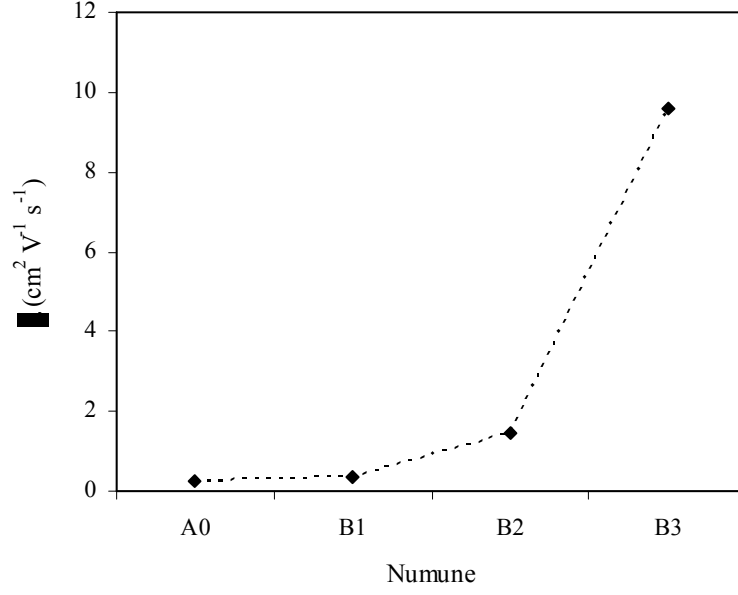
Ayrıca, Al katkısı ile tane boyutu azalmıştır ve bu durum tane sınırı sayısının artması anlamına gelmektedir. Tane sınırlarına yerleşebilecek yüksek tuzak yoğunlukları nedeniyle de bu düşük mobilite değeri elde edilmiş olabilir (Mondragon-Suarez et al., 2002). Parçacık boyutu ve yüzey pürüzlülüğünün de taşıyıcı mobilitelerini etkilediği daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir (Schuler and Aegerter, 1999).

Daha önce belirtildiği gibi iletkenliği azaltabileceğini düşündüğümüz ara durum olarak yerleşmiş Al atomlarının bulunabileceği önerisi A2 ve A3 numunelerindeki düşük mobilite değeri ile de desteklenmektedir. Yapılan çalışmalarda ara durum Al' nin örgüyü bozduğu, filmde düzensizliğin arttığı sonuçta iletkenliğin ve mobilitenin azaldığı belirtilmiştir (Nunes et al., 2002).



Şekil 4.22. Al katkılı CdO filmlerinin mobilitelerinin değişimi.

Tavlanan numuneler için mobilite değişimi Şekil 4.23' de verilmektedir. Isıl işlem sonucunda numuneler içerisinde düzensizlikler ve tuzak durumları azalmıştır. Böylece mobiliteyi azaltabilecek etkiler (örgü saçılması, tane sınırı saçılması) baskınlığını yitirmiştir. Böyle düzenli bir yapıda elektronların çarpışmalar arasında geçirdikleri süre ve dolayısı ile mobilite artmıştır. B2 numunesinde B3' e göre nispeten düşük mobilite değerinin ise bu numunedeki yüksek taşıyıcı yoğunluğu sonucu etkisini baskın olarak gösteren iyonize safsızlık saçılmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Filmlerin kristalleşme seviyelerindeki iyileşme ile de mobilite değerinde iyileşme sağlanmış olabilir (Joseph et al., 1999; Vigil et al., 2001).



Şekil 4.23. Tavlanmış CdO filmlerinin mobilitelerinin değişimi.

Tüm numuneler için tane sınırı saçılmalarından da söz edilmiştir. Ancak numunelerde bu etkinin baskın olmadığını düşünmekteyiz. Numuneler için,

$$\ell = \hbar (3\pi^2 n)^{1/3} \frac{\mu}{e} \quad (4.1)$$

denklemleri ile verilen (Ferro et al., 2001) ortalama serbest yol değeri hesaplandığında, bu değerlerin 0,14 Å ile 81,7 Å arasında değiştiği görülmüştür. XRD analizleri sonucu hesaplanan tane boyutu değerlerinin bu değerlerden yüksek olması tane sınırlarından saçılma mekanizmasının var olma olasılığının çok düşük olduğunu göstermektedir.

4.4. CdO Filmlerinin Optiksel Özellikleri

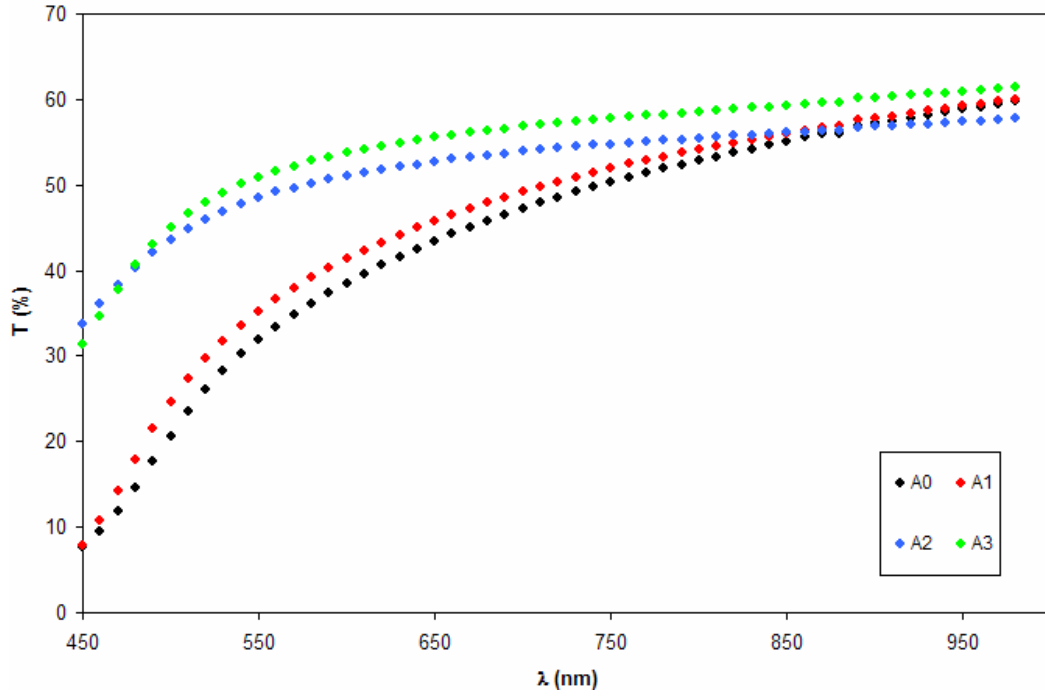
Şekil 4.24. ve 4.25' de sırası ile Al katkılı ve tavllanmış CdO filmlerinin geçirgenlik spektrumları ve Şekil 4.26 ve 4.27' de ise yansıma spektrumları verilmiştir. Al katkılanması ile filmlerin geçirgenlik değerlerinde bir artış olduğu görülmektedir. A2 ve A3 numunelerinde geçirgenlikteki artışın nedeninin yapının soğurma olayını azaltması ile ilgili olduğunu düşünmekteyiz. Çünkü soğurma olayı, bir malzemedeki başlangıç seviyelerindeki elektron yoğunluğu, geçiş sonrası elektronun yerleşebileceği mümkün boş durumların dağılımı ve yasak enerji aralığı ile ilgilidir. Bu numunelerde kristal yapıdaki ve bant kenarlarındaki bozunmaların elektron geçişi için uygun şartları ve geçiş olasılığını, dolayısı ile soğurma olayını azalttığını ve böylece % geçirgenlik değerlerinin arttığını söyleyebiliriz. Şekil 4.25' den görüldüğü gibi tavlama işlemi geçirgenlik değerlerinde azalmaya neden olmuştur. Tavlama işlemi ile artan yüzey homojenliği ve tanelerin daha iyi paketlenmesi ile numunelerde çatlak ve yarıkların azaldığını ve soğurmanın arttığını düşünmekteyiz. Bu da geçirgenlik değerlerinde bir azalmaya neden olmuştur.

550–750 nm dalgaboyu aralığında A2 ve A3 numunelerinde geçirgenliğin değişiminin diğer numunelere göre daha yavaş olmasının bant kenarlarındaki deformasyondan kaynaklandığını düşünmekteyiz. Bu bölgelerde daha fazla yarılmaya uğrayan safsızlık seviyelerinde elektron dağılımının homojen olmadığı söylenebilir.

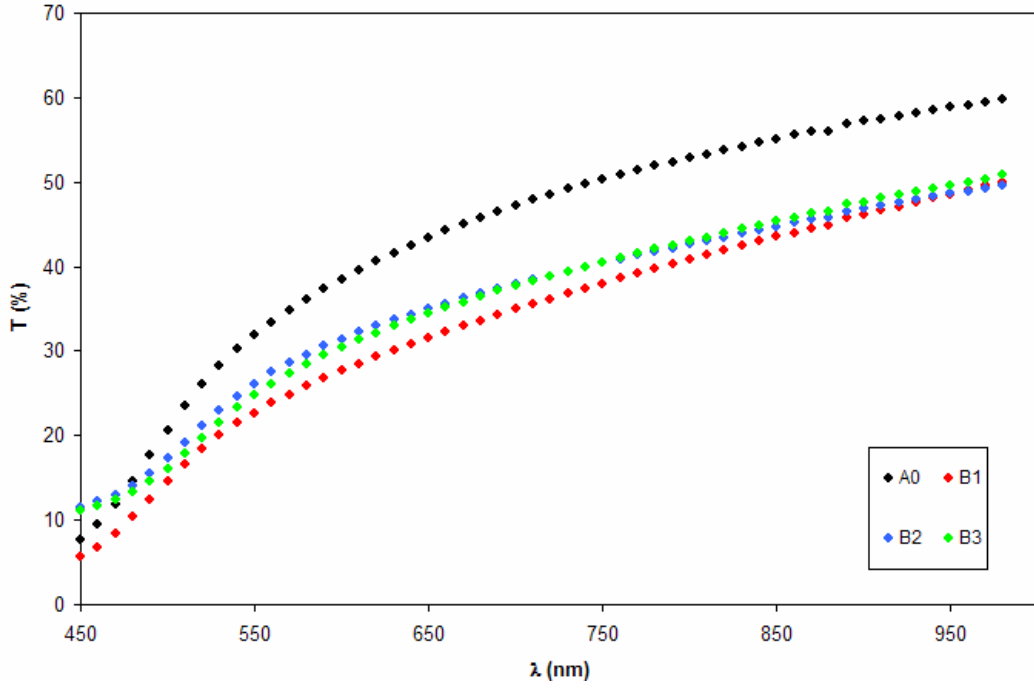
Filmlerin geçirgenlik değerlerinde 600-980 nm dalgaboyu aralığında, kısa dalgaboylarına gidildikçe hafif bir azalma vardır. Bu bölgelerdeki geçirgenlik kayıpları fotonların saçılmasına neden olabilecek elektron-foton etkileşmelerinden kaynaklanır. Kayıplarda hem yansımanın hem de soğurmanın payı vardır. Al katkısı ile filmlerin daha az yansıtıcı oldukları görülmektedir.

Tavlama işlemi ise uzun dalgaboylarında ($\lambda > 750$ nm) yansımanın yüksek, kısa dalgaboylarında ise düşük olmasını sağlamıştır. Daha ince olan tavllanmış numuneler için yüzey etkilerinin daha baskın olduğunu düşünmekteyiz. Ancak numunelerin iç kısımlarındaki yansımaların da bu değerlerde etkisi olabilir. İç kısımlardaki saçılan

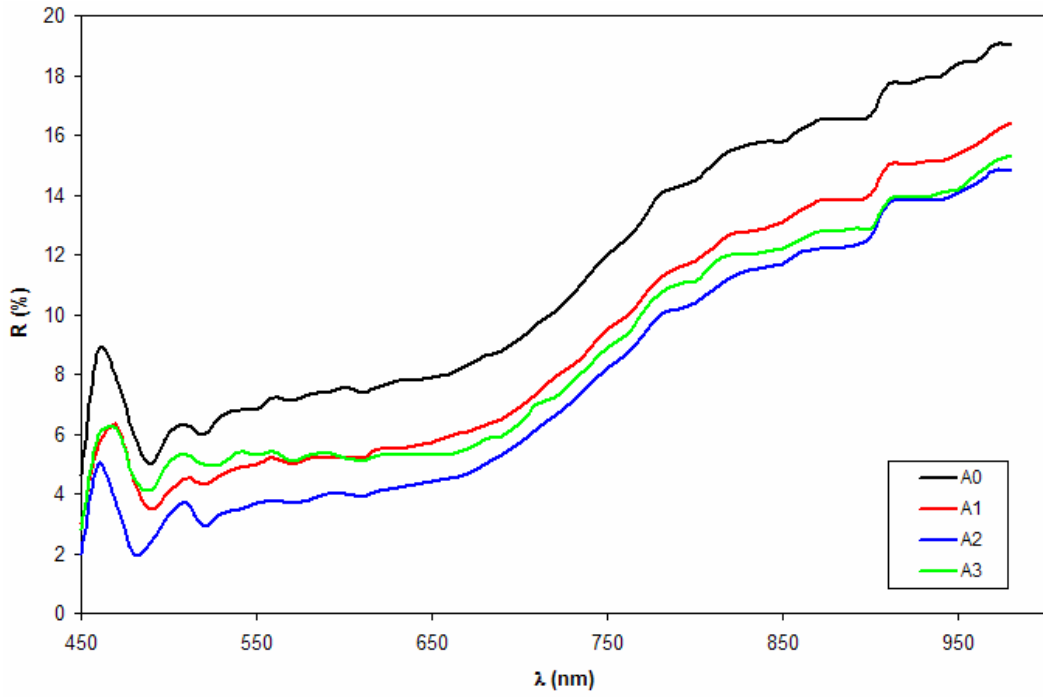
elektronlar yüzeye kaçarak yansımaya neden olabilirler. Tavlanan numunelerdeki (özellikle B2) yüksek taşıyıcı yoğunluğunun uzun dalgalarda yüksek yansımadan sorumlu olduğunu düşünmekteyiz.



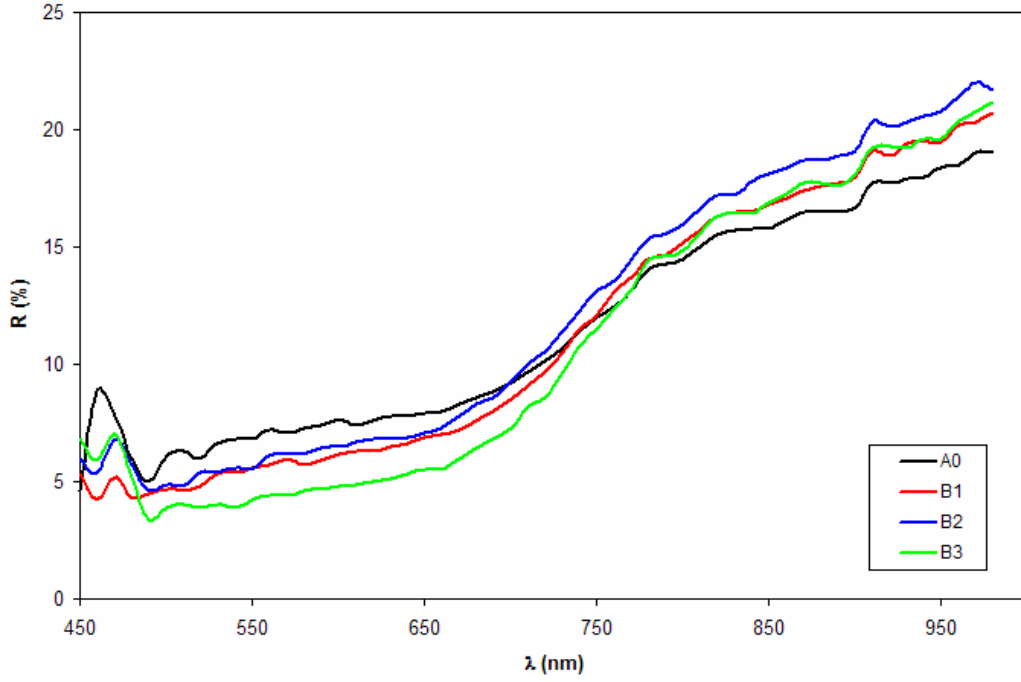
Şekil 4.24. Al katkılı CdO filmlerinin geçirgenlik spektrumları.



Şekil 4.25. Tavlanmış CdO filmlerinin geçirgenlik spektrumları.



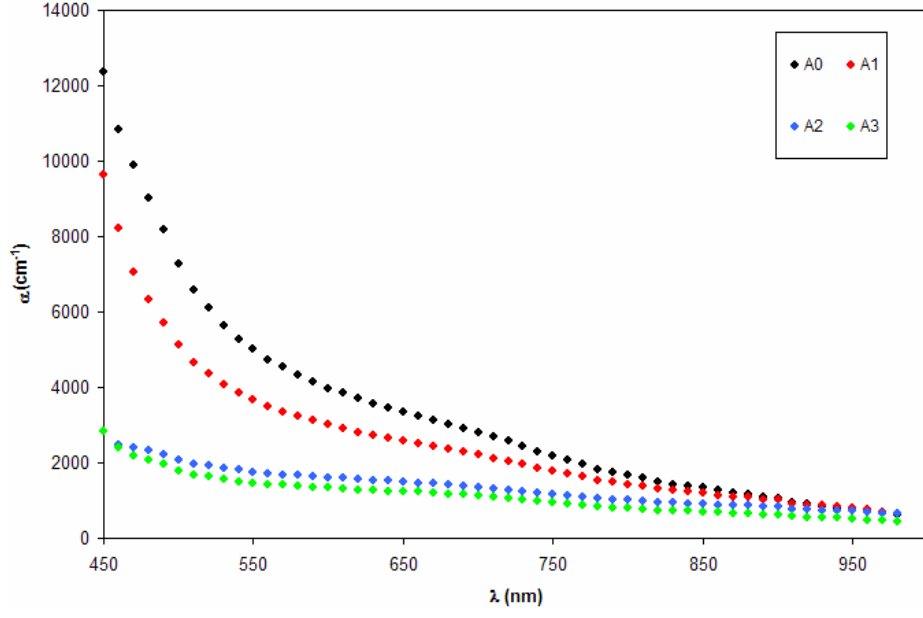
Şekil 4.26. Al katkılı CdO filmlerinin yansımaya spektrumları.



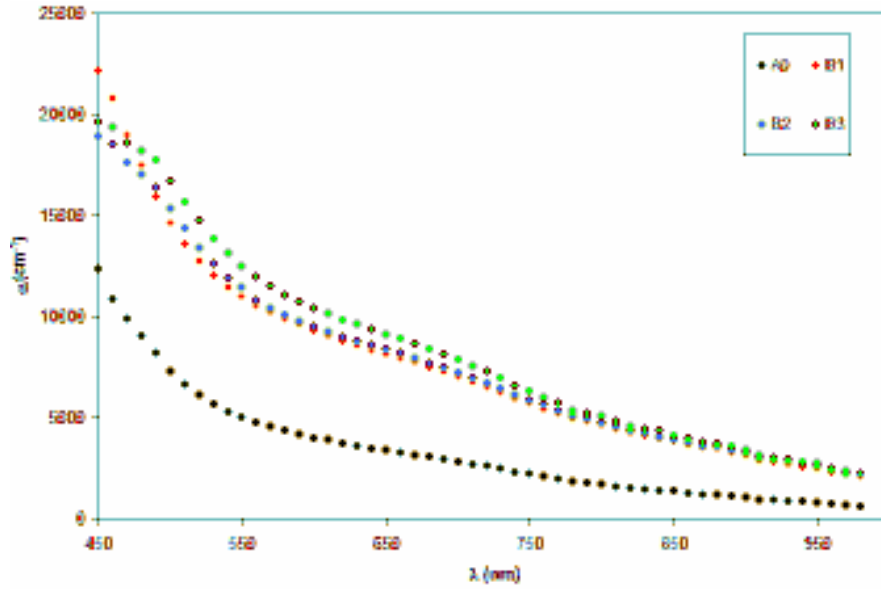
Şekil 4.27. Tavlanmış CdO filmlerinin yansımaya spektrumları.

Şekil 4.28’ de Al katkılı CdO filmlerinin soğurma spektrumları verilmiştir. Her bir dalgaboyu için soğurma katsayısı değeri ölçülen geçirgenlik (T) ve yansımaya (R) değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Al katkısı ile soğurma değerlerinde bir azalma olduğu bu şekilde görülmektedir. Al katkısı ile % geçirgenlik değerleri arttığı için bu beklenen bir durumdur. Bu şekilde dikkati çeken asıl önemli nokta soğurma katsayısının (α) dalgaboyuna (λ) göre değişiminin durumudur. A0 ve A1 numunelerinde bu değişim, soğurma kenarında ani bir azalma olarak kendini göstermektedir. A2 ve A3’ de ise soğurma katsayısındaki değişim daha yavaş ve yumuşaktır. Bu durum bant kenarlarındaki durum dağılımları ve bant sarkmaları hakkında bilgi verir. %2 ve %3 Al katkılı numunelerde bant kenarlarının daha fazla bozulduğunu ve bant sarkmalarının daha fazla olması gerektiğini söyleyebiliriz. Bunun yanında biraz daha keskin soğurma kenarına sahip olsalar da CdO ve %1 Al katkılı CdO filmlerinde de benzer bir durum daha az bir bozunma etkisiyle kendini gösterecektir. Şekil 4.29’ da tavlama işlemine tabii tutulan CdO filmlerinin soğurma spektrumları verilmektedir. Diğer numunelerde olduğu gibi soğurma kenarının tam keskin ve hızlı bir azalma göstermemesi bant kenarlarında olası bir bozunmanın varlığını işaret etmektedir. Tavlama etkisiyle daha

düzenli bir hal alan taneler ve kristal yapı sonucunda soğurma değerleri artış göstermiştir.

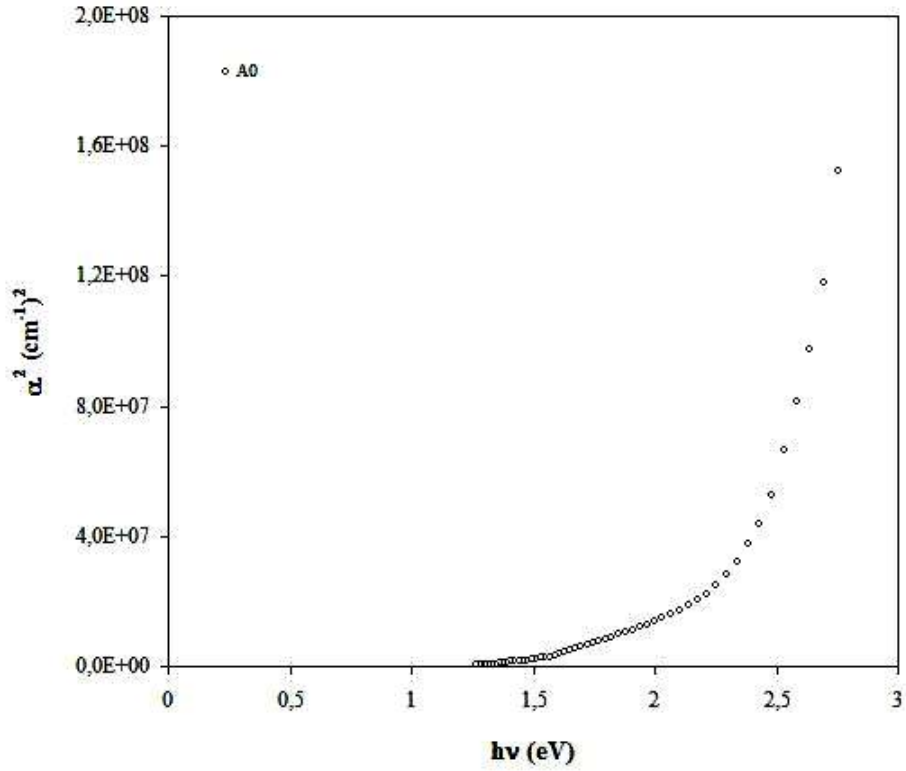


Şekil 4.28. Al katkılı CdO filmlerinin soğurma spektrumları.

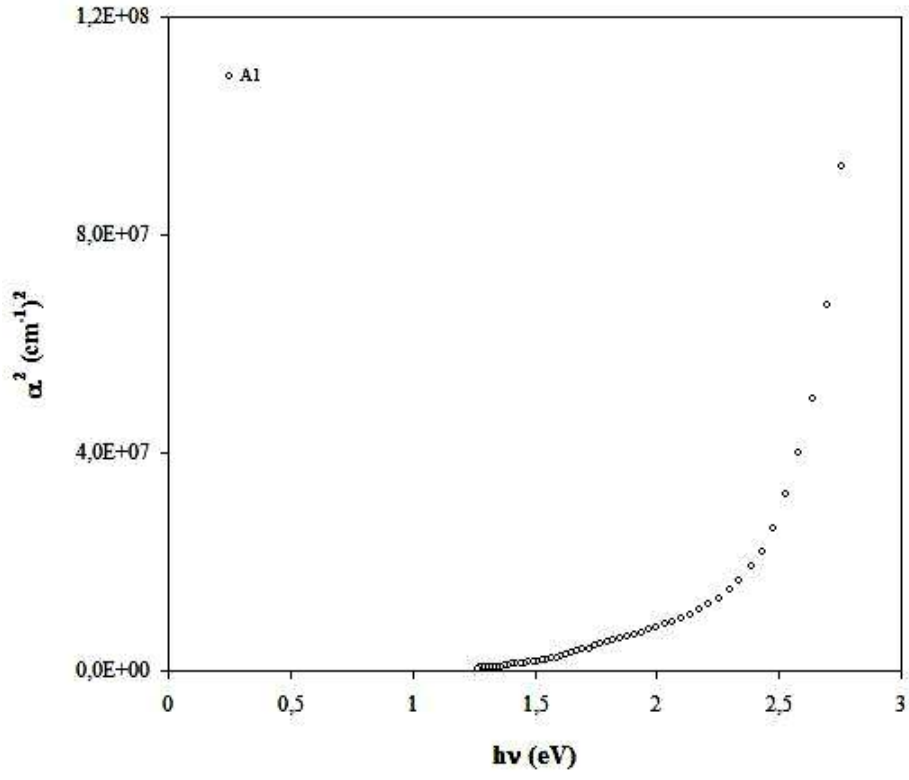


Şekil 4.29. Tavlanmış CdO filmlerinin soğurma spektrumları.

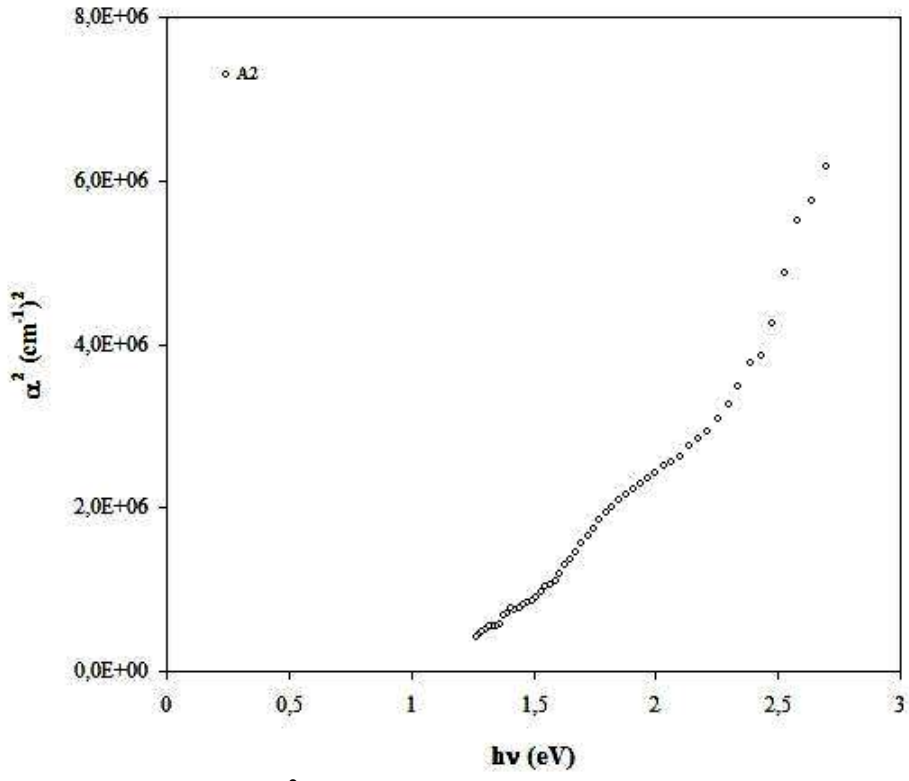
Optik metot kullanılarak her bir film için direkt bant aralığı değerleri belirlenmiştir. Bant aralığı hesapları için kullanılan ve $\alpha^2 \sim h\nu$ değişimini veren grafikler Şekil 4.30–4.36’ da verilmektedir. Bu şekillerden özellikle A2 ve A3 numunelerine ait olan Şekil 4.32 ve 4.33’ de bant aralığını veren lineer kısımlar dışında, $h\nu$ eksenini 1,31 ve 1,36 eV değerlerinde kesen iki lineer kısım yer almaktadır. Bu bölgelerin daha önce de belirtildiği gibi (geçişler $\alpha^2 \sim h\nu$ grafiğinde bant aralığından daha küçük değerde bir omuz olarak kendini gösteriyor) bir safsızlık bandından olan geçişlerle ilgili olduğunu düşünmekteyiz. Bu durum diğer filmler için de mevcuttur, ancak A2 ve A3 numunelerindeki gibi belirgin bir şekilde dikkat çekmemektedir.



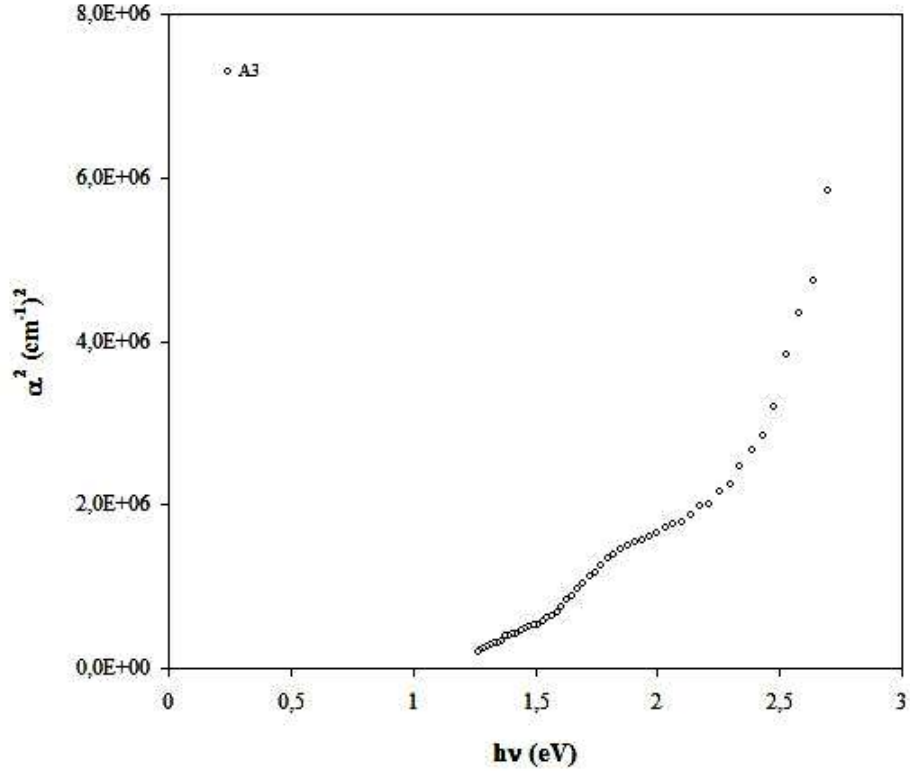
Şekil 4.30. A0 filmlerinin $\alpha^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.



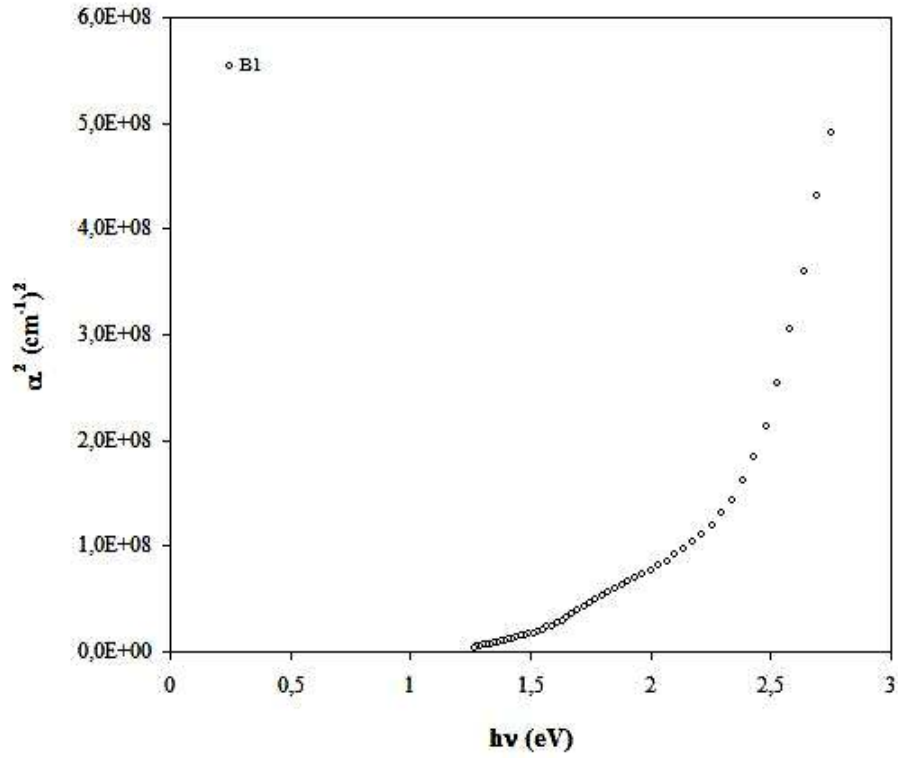
Şekil 4.31. A1 filmlerinin $\alpha^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.



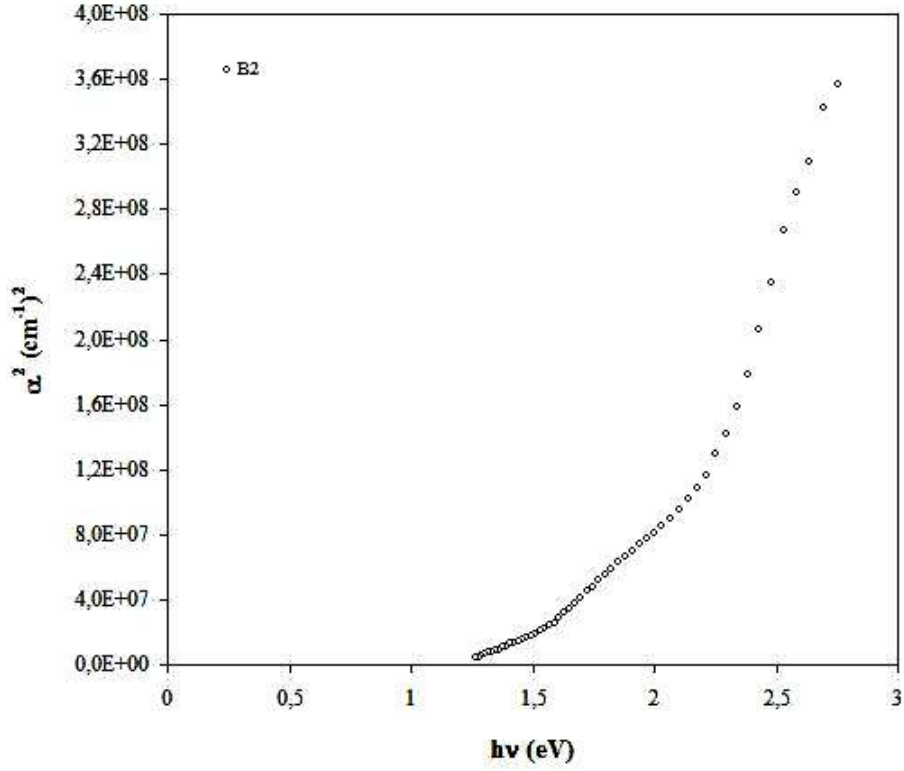
Şekil 4.32. A2 filmlerinin $\alpha^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.



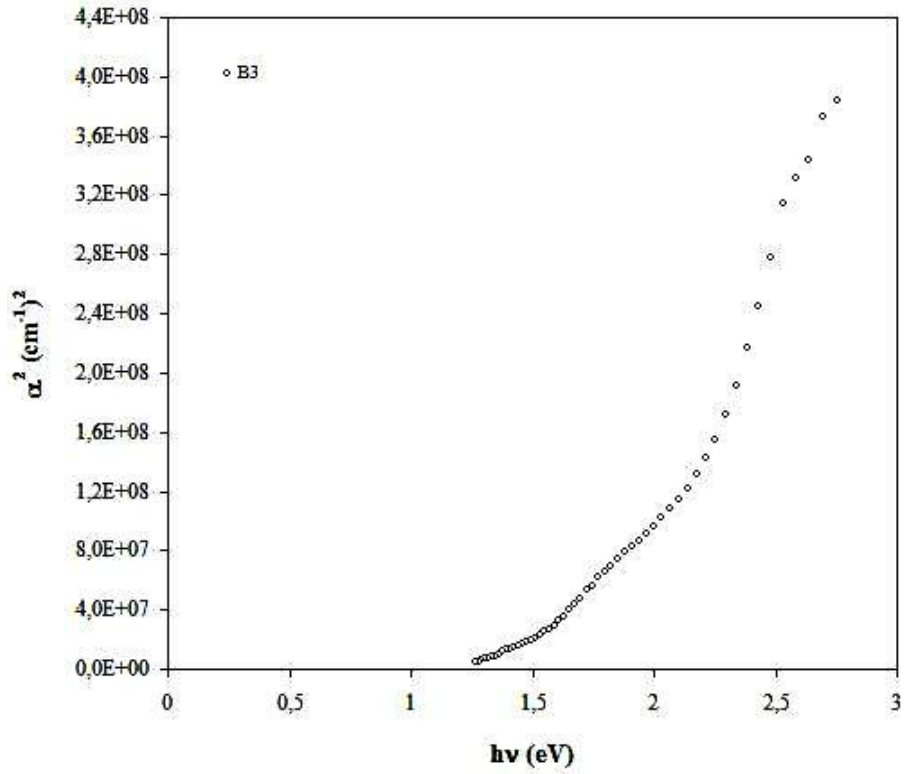
Şekil 4.33. A3 filmlerinin $\alpha^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.



Şekil 4.34. B1 filmlerinin $\alpha^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.



Şekil 4.35. B2 filmlerinin $\alpha^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.



Şekil 4.36. B3 filmlerinin $\alpha^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.

Belirlenen direkt bant aralığı değerleri Çizelge 4.5’ de ve CdO filmleri için literatürdeki direkt enerji aralığı değerleri Çizelge 4.6’ da verilmektedir. Bant aralığı değerlerinin literatürdeki değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5. Al katkılanmış ve tavlanmış CdO filmlerinin bant aralığı ve E_0 değerleri.

Numune	E_g (eV)	E_0 (meV)
A0	2.30	513
A1	2.34	498
A2	2.13	802
A3	2.14	840
B1	2.28	673
B2	2.07	721
B3	2.03	753

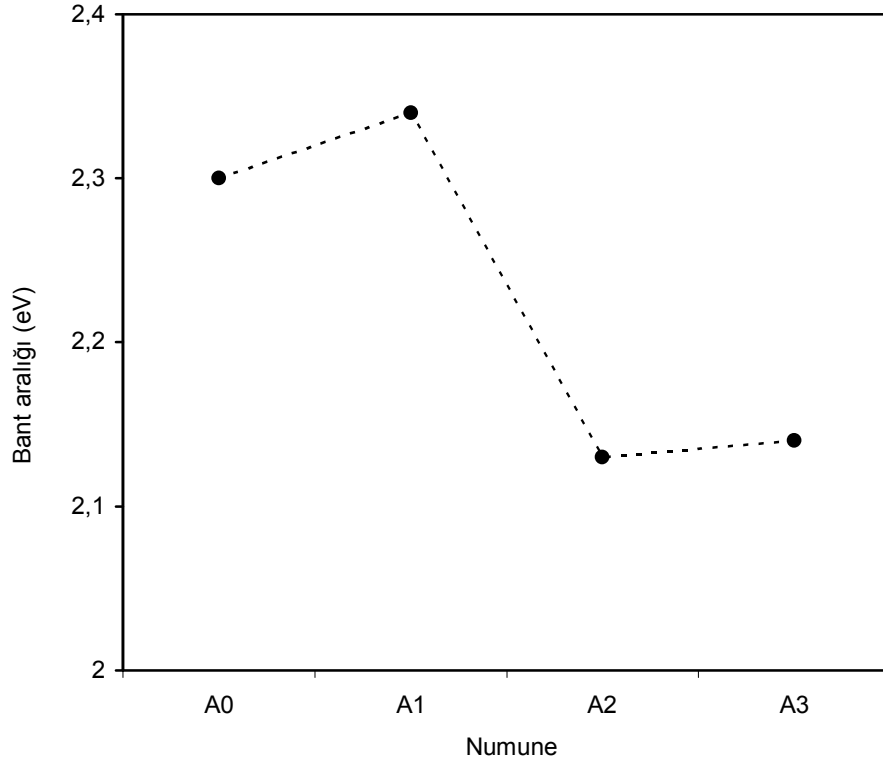
Çizelge 4.6. CdO filmleri için literatürde verilen direkt bant aralığı değerleri.

E_g (eV)	Kaynak
2.40–2.54	(Carballeda-Galicia et al., 2000)
2.30–2.50	
2.30–2.63	
2.42	
2.18	(Zhao et al., 2002)
2.38	
2.30	
2.40	
2.42	

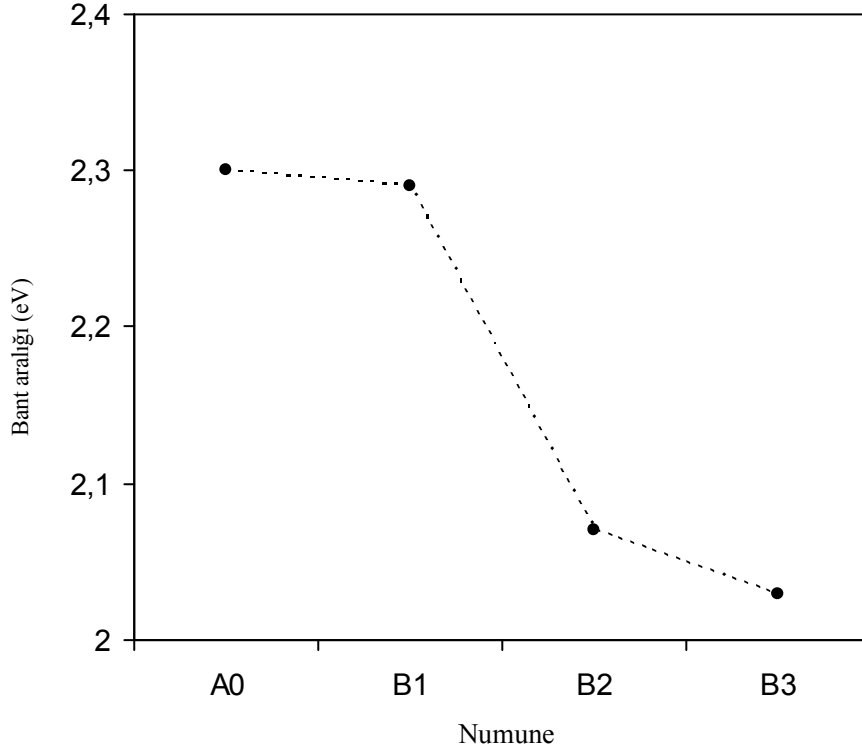
Şekil 4.37' de Al katkısı ile bant aralığındaki değişim verilmektedir. %1 Al katkılanması ile bant aralığında çok az bir artış olmuştur. Ancak, asıl önemli etki A2 ve A3 numunelerinde görülmektedir. %2 ve %3 Al konsantrasyonlarında bant aralığı değerindeki azalma dikkate değerdir. Yüksek Al konsantrasyonlarında, taşıyıcı-taşıyıcı ve taşıyıcı-safsızlık etkileşimleri nedeniyle kristalin elektronik seviyeleri bozunmaya uğrar ve bu durum bant aralığında bir daralma yaratabilir (Zhao et al., 2002). Yüksek taşıyıcı konsantrasyonlu n-tipi katkılı malzemelerde iletim bandı aşağıya doğru bir kayma gösterir. A2 ve A3 numunelerinde bant kenarlarındaki bozunmaların fazla olmasının nedeninin düzgün olarak dağılmayan safsızlıklardan kaynaklandığını düşünmekteyiz. A1 numunesinde ise CdO' in bant aralığına yakın bir değer elde edilmiştir. Bu durum, XRD desenlerinden elde edilen bilgiler doğrultusunda, A1 numunesinde istatistiksel olarak daha homojen bir Al dağılımının mevcut olduğunu gösterir. Yine, yapısal incelemeler daha yüksek Al konsantrasyonlarında (%2, %3) kristalleşmenin bozulduğunu ve yapıda kırık ve tek kutuplu bağların arttığını göstermektedir. Bu durum malzeme içinde bir gerilmeye de neden olacaktır. Dolayısı ile fazladan yerleşmiş durumlar oluşacak ve bu seviyelerden olacak geçişler soğurma kenarını ve dolayısı ile bant aralığını azaltacaktır.

Şekil 4.38' de tavlama işlemine tabi tutulan CdO filmlerinin bant aralığındaki değişim verilmektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı ile bant aralığı değerlerinde bir azalma vardır. Bu azalmanın Al katkılı numunelerinkinden daha farklı bir mekanizmaya bağlı olduğunu düşünmekteyiz. Çünkü Al katkılı numunelerdeki bant aralığının azalmasına neden olan yerleşmiş durumları oluşturan gerilme (deformasyon) tavlanan numunelerde azalmıştır. Bant aralığını etkileyen baskın mekanizmanın artan taşıyıcı konsantrasyonu olduğunu düşünmekteyiz. 250 °C' de tavlanan B1 numunesinde bu etki baskın bir davranış sergilemiştir. Bu numune için deformasyon kaynaklı yerleşmiş durumların ve taşıyıcı konsantrasyonunun etkisi birlikte düşünülebilir. Ancak, daha yüksek sıcaklıklarda tavlanan B2 ve B3 numuneleri için taşıyıcı konsantrasyonlarında önemli bir artış vardır. Taşıyıcı konsantrasyonunun artması ile birlikte genişleyen donör seviyeleri iletim bandı ile birleşirler. Daha önceki bir çalışmada $n=1,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ lük taşıyıcı konsantrasyonu için bant aralığında

600 meV' a yaklaşan bir daralma gözlenmiştir. Bu daralmanın taşıyıcıların etkileşmelerinden kaynaklanan potansiyel salınımlarıyla ilgili olduğu belirtilmiştir. CdO için yapılan bir çalışmada yine tavlama sıcaklığındaki artış ile tane boyutunun arttığı ve bant aralığının azaldığı belirtilmiştir (Vigil et al., 2001). Bant aralığındaki değişimin tane boyutuna ve filmlerin kristalleşme seviyesine bağlı olduğunu öneren çalışmalar da (Lokhande and Uplane, 2001) vardır. Bir başka çalışmaya göre de artan tavlama sıcaklığı ile elektron sayısının artması ve fazla elektron saçılması sonucu elektron enerji seviyelerinin genişlemesiyle bant aralığında azalma görülmüştür (Ibrahim and Soliman, 1996).



Şekil 4.37. Al katkılanmış CdO filmlerinin bant aralığındaki değişim.



Şekil 4.38. Tavlanmış CdO filmlerinin bant aralığındaki değişim.

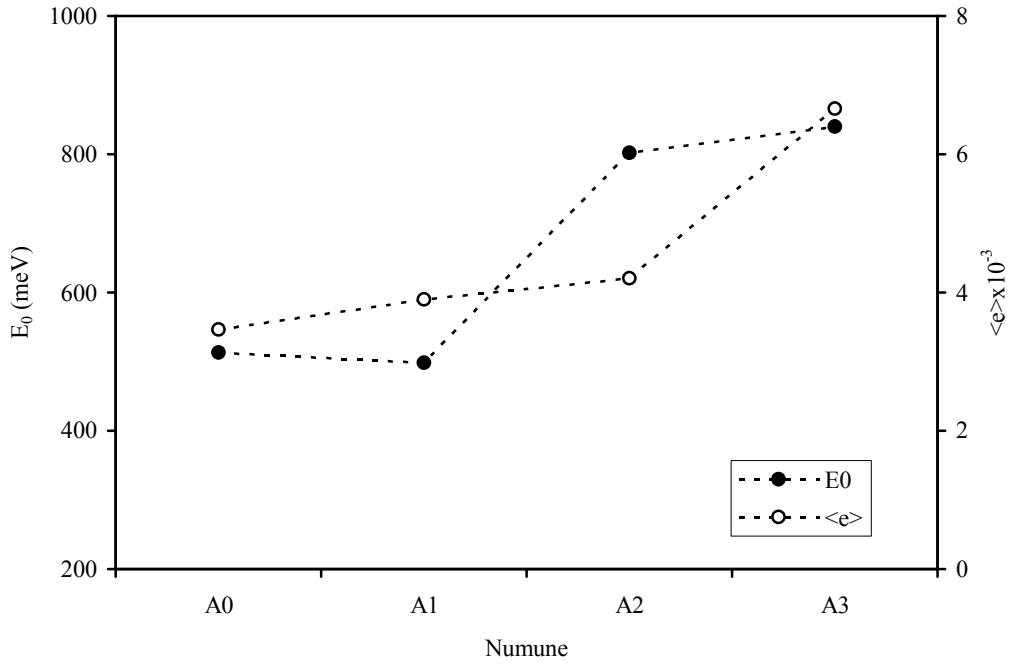
CdO filmi dejenere bir yarıiletkenidir ve elde ettiğimiz filmler gerilmeye ve yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna sahiptirler. Bu durumlar, daha önce de bahsedildiği gibi, bant kenarlarının yasak aralığa doğru sarkmalar oluşturmasına neden olacaktır. Bu sarkmaların değerlerini belirlemek amacıyla her film için $\ln\alpha \sim h\nu$ grafikleri çizilmiştir ve bu grafiklerin eğimlerinden yararlanarak bant sarkması (E_0) değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler de Çizelge 4.5' de verilmektedir. Al katkılı numuneler için, yüksek Al konsantrasyonlarında bant sarkması değerlerinin arttığı görülmüştür. Bant sarkmalarının bu numunelerde rastgele dağılmış olan safsızlıklardan kaynaklandığını düşünmekteyiz. Çünkü safsızlıkların homojen dağılmaması yerel etkileşmelerin şiddetlerini etkileyecek ve bazı bölgelerde daha geniş yerleşmiş bölge ve bant sarkması oluşumuna neden olacaktır. A1 numunesindeki bant sarkması değeri, yüksek Al konsantrasyonuna sahip A2 ve A3 numunelerinkinden daha azdır. Bu durumun, yine daha önce belirtildiği gibi

yapıdaki Al safsızlıklarının istatistiksel olarak daha düzgün bir dağılım göstermesinden kaynaklandığını düşünmekteyiz.

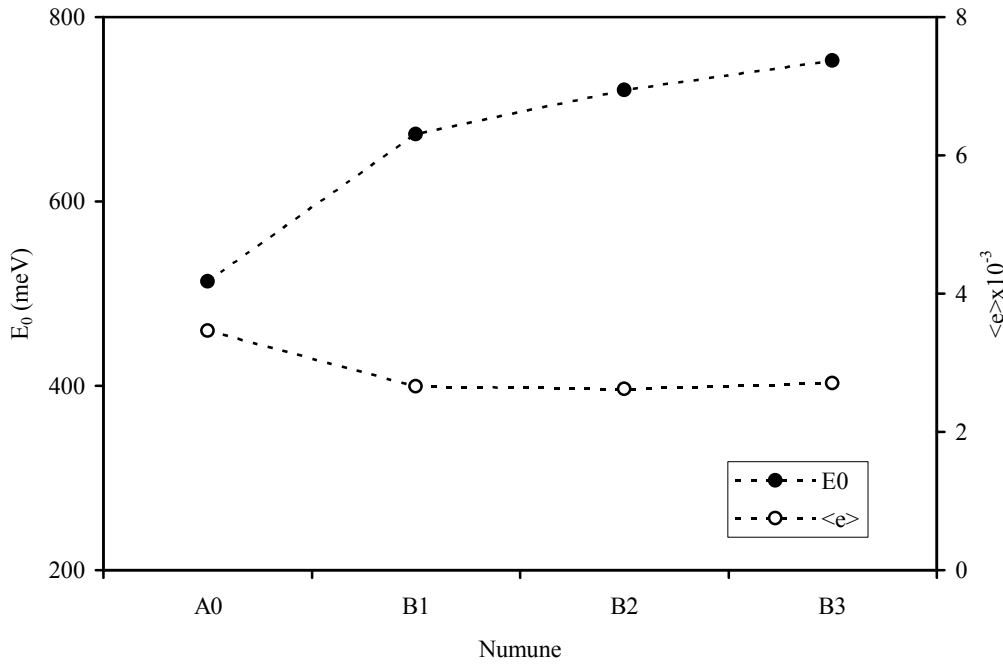
Deformasyon potansiyeli de bant kenarlarını ve sarkmaları etkileyen bir başka etkidir. Bu durum, yapıya giren bir safsızlık atomunun atom yarıçapının yerini aldığı atom ile aynı olmaması ile ilgilidir. Al atomunun atomik yarıçapı (1.43 Å) Cd atomunkinden (1.54 Å) küçüktür. Bu durumda Cd atomu yerine geçebilecek bir Al atomu örgüde bir mekanik gerilme yaratacaktır. Bu gerilme genişleme şeklinde kendini gösterecek ($r_{Al} < r_{Cd}$) ve bant kenarları yasak banda doğru sarkacaktır (Pankove, 1971).

Tavlanan CdO filmlerinde de bant sarkması değerlerinin arttığı görülmüştür. Taşıyıcı yoğunluğu yüksek olan bu numunelerde (B2 ve B3) iyonlaşmış donörler, iletim bandı elektronları ve valans bandı holleri üzerinde bir Coulomb etkisi yaratacaktır. Bu durum da bant kenarlarını bozarak bantları enerji aralığına genişleten kuyruk seviyeler oluşturacaktır. B1 numunesinde bu sarkma değerinin az olmasının, numunenin düşük taşıyıcı konsantrasyonu ile ilgili olduğunu düşünmekteyiz. B3 numunesinde ise, B2 ile kıyaslandığında daha düşük taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olmasına rağmen E_0 değerinin fazla olmasının nedeni bu numunedeki B2' ye göre daha fazla olan gerilme (deformasyon) veya azalan tane boyutu olabilir.

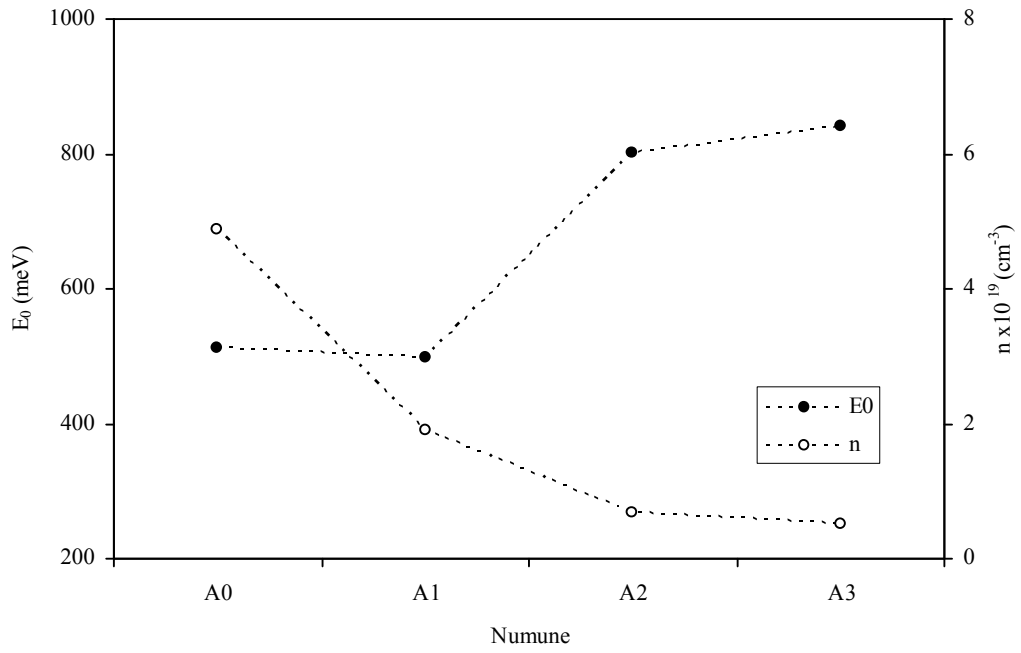
Al katkılı ve tavlanmış CdO filmleri için E_0 ile deformasyon (tüm filmler için yapısal analiz verilerinin ortalaması alınmıştır) ve E_0 ile taşıyıcı konsantrasyonu (n) arasındaki değişim grafikleri Şekil 4.39–4.42' de verilmiştir. Sonuç olarak bant sarkmalarının filmlerdeki deformasyona ve taşıyıcı yoğunluğuna bağlı olduğunu, düşük taşıyıcı konsantrasyonunda gerilme etkisinin bu değer üzerinde baskın olduğunu, yüksek taşıyıcı konsantrasyonunda ise donörlerin ve bunların taşıyıcılarla arasında olan Coulomb etkileşmesinin baskın olduğunu düşünmekteyiz.



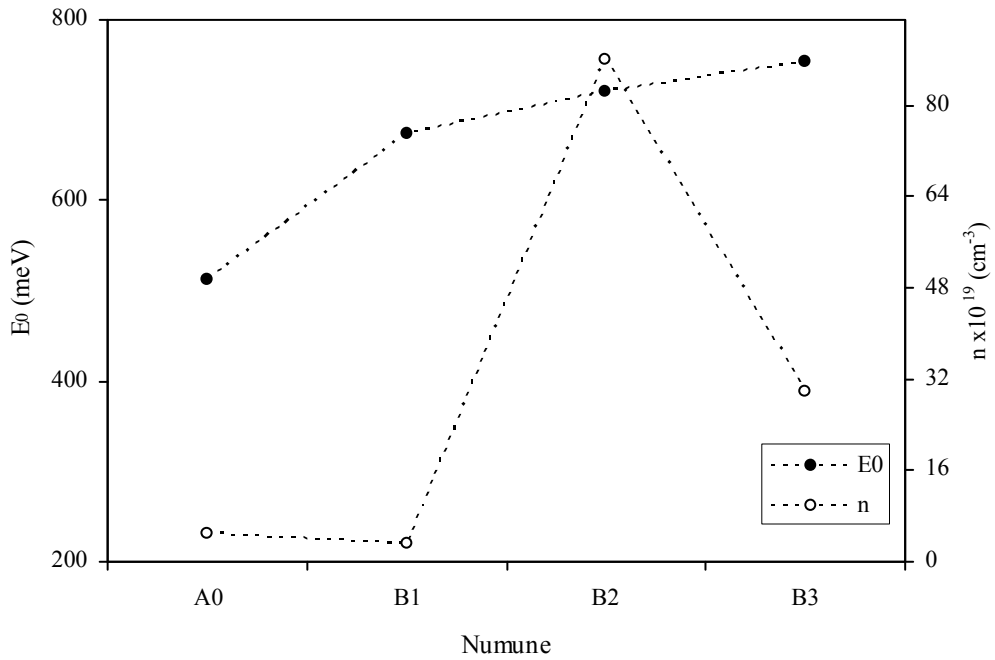
Şekil 4.39. Al katkılı CdO filmleri için E_0 ile deformasyon arasındaki değişim grafiği.



Şekil 4.40. Tavlanmış CdO filmleri için E_0 ile deformasyon arasındaki değişim grafiği.

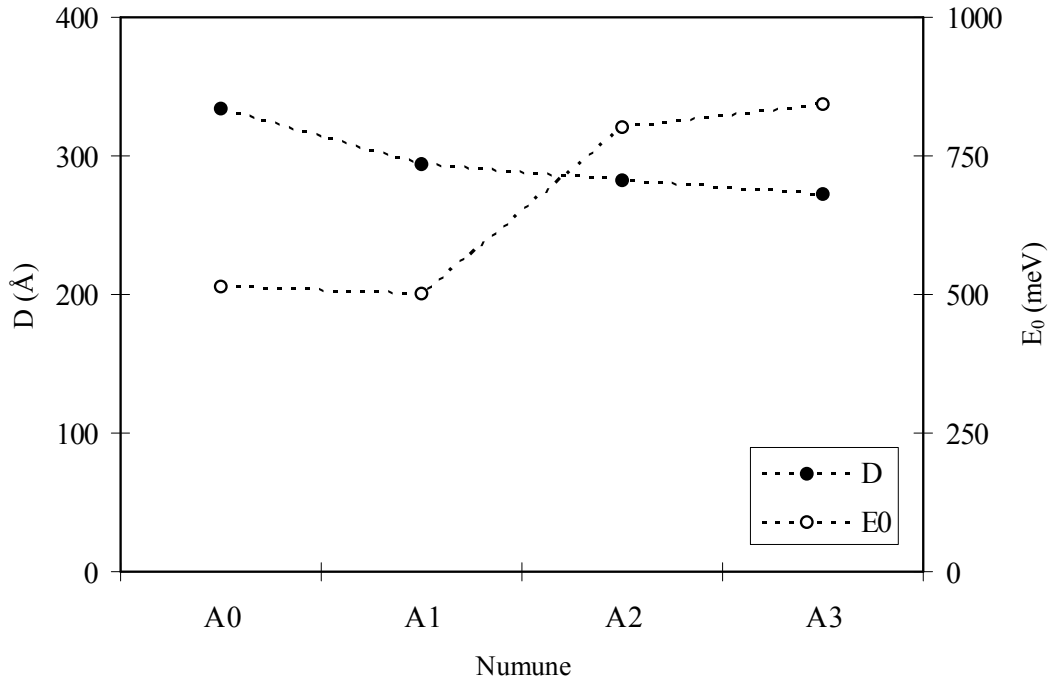


Şekil 4.41. Al katkılı CdO filmleri için E_0 ile n arasındaki değişim grafiği.

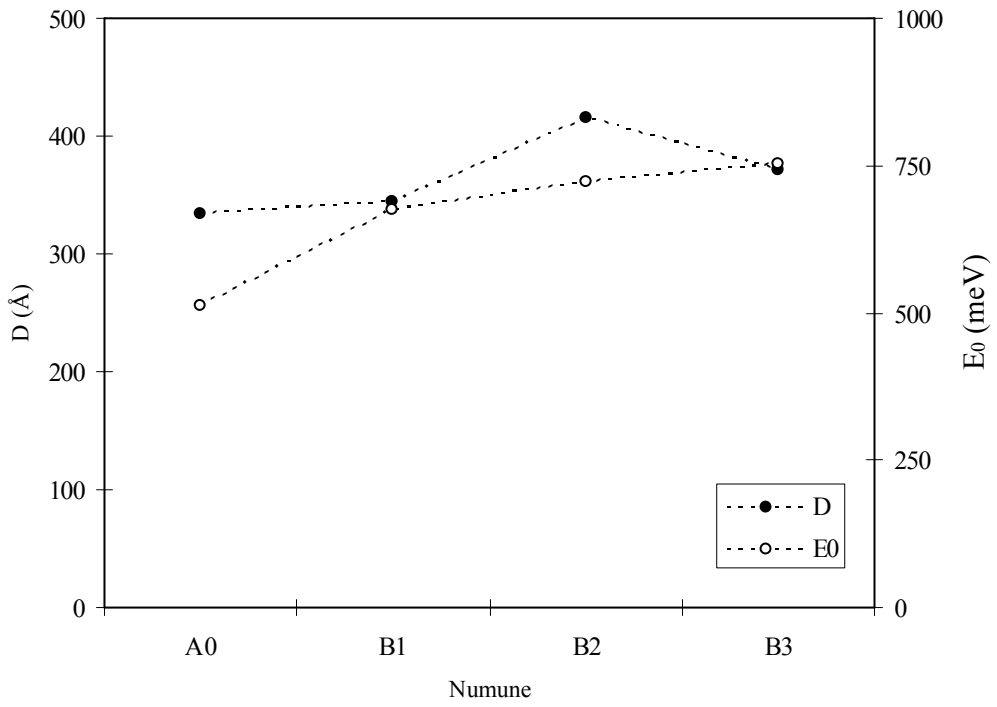


Şekil 4.42. Tavlanmış CdO filmleri için E_0 ile n arasındaki değişim grafiği.

Son olarak, tane boyutunun E_0 üzerinde etkili olabileceğini belirtmek faydalı olacaktır. Polikristal yarıiletkenlerin tane sınırları teknik uygulamalarda önemli bir rol oynarlar. Yüzey tuzakları barındırmaları nedeni ile elektriksel ve optiksel özelliklerle yakından ilgilidirler. Diğer yandan bir yarıiletken yapıda düzensizliğin olması potansiyel salınımlarına neden olur ve dolayısı ile E_0 değişir. Tane yüzeyi tuzakları, taşıyıcıları yakalar ve iyonize eder. Böylelikle tane boyutunun da E_0 üzerinde bir etkisi beklenebilir (Iribarren et al., 1999). Genel bir sonuç vermesi açısından tüm filmlerin en şiddetli üç yönelimi için elde edilen veriler kullanılarak her bir film için ortalama tane boyutu hesaplanmıştır. Bu değerler Şekil 4.43 ve 4.44' de E_0 ile karşılaştırma için kullanılmıştır. Al katkılı numunelerde azalan tane boyutu ile E_0 değerinde bir artış olduğu görülmektedir. A1 numunesindeki küçük azalma bu filmin kristalleşme seviyesinin yüksek olmasıyla ilgili olabilir. Azalan tane boyutu ile tane sınırları sayısında artış olacaktır. Dolayısı ile bu durum tuzak dağılımlarının da arttığını gösterir. Böylelikle yapı zorlanır ve bu bölgelerdeki potansiyel değişimleri E_0 değerini etkiler. Tavlanan numunelerde ise tane boyutunun E_0 ' ı azaltıcı yönde bir etki yapması beklenirken, bu durum gerçekleşmemiştir. Muhtemelen bu numunelerde taşıyıcılar arasındaki etkileşme ve Coulomb etkisi E_0 üzerinde tane boyutu etkisinden daha baskın bir etki yaratmıştır.



Şekil 4.43. Al katkılı CdO filmleri için E_0 ile tane boyutu arasındaki değişim grafiği.



Şekil 4.44. Tavlanmış CdO filmleri için E_0 ile tane boyutu arasındaki değişim grafiği.

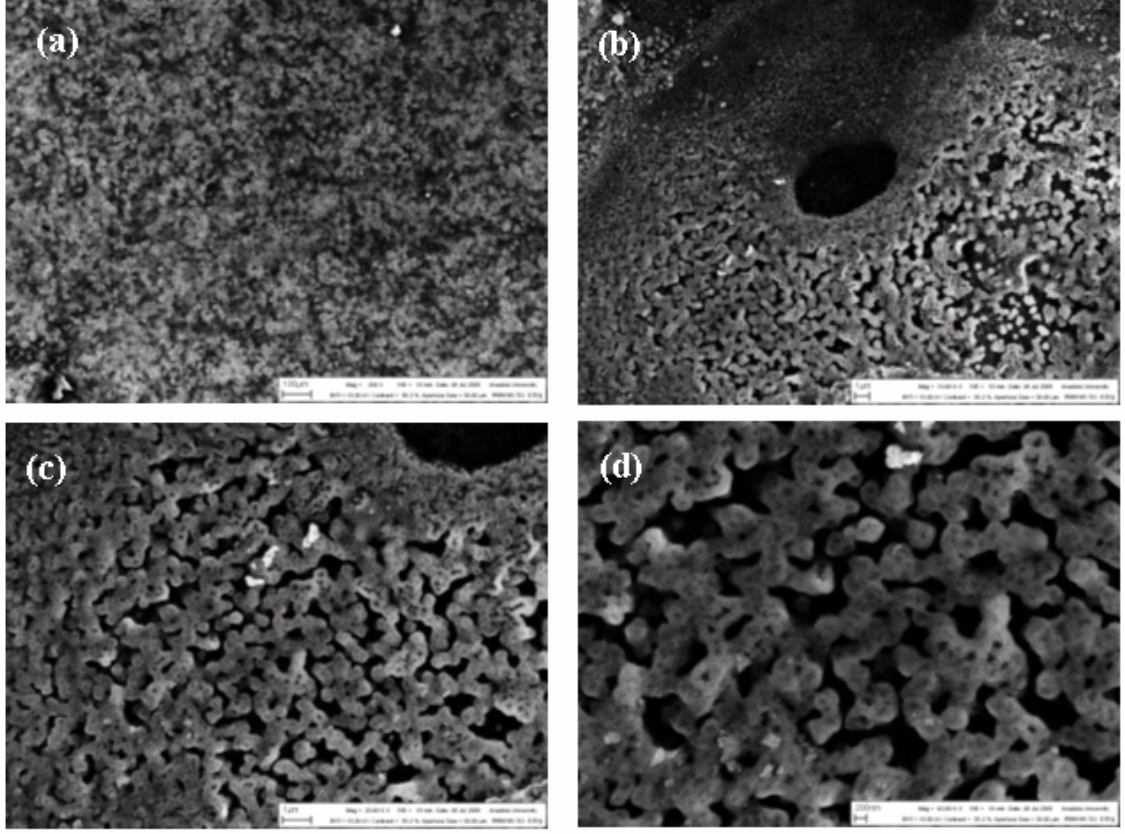
4.5. CdO Filmlerinin Yüzeysel Özellikleri

Yarıiletken film şeklinde elde edilen bir malzemenin yüzeysel özellikleri gerek elektriksel gerekse optiksel parametreleri önemli ölçüde etkilemektedir. Bu durum da malzemenin opto-elektronik aygıtlarda kullanım verimini etkileyecek önemli bir faktör olacaktır. Dolayısı ile elde edilen filmlerin yüzeysel özellikleri ayrıntılı bir şekilde analiz edilmelidir. Bunun için kullanılan en yaygın tekniklerden biri taramalı elektron mikroskopudur (SEM). SEM incelemesi sonucunda elde edilen filmin pürüzlülüğü, tabana tutunması, homojenliği ve yüzey kusurları hakkında bilgi edinilebilir.

SEM ile elde edilen yüzey görüntüsünde istenilen bir bölgenin elemental analizi de yapılabilir. Bunun için kullanılan tekniklerden biri de enerji dağılımı spektroskopisidir (EDS). EDS analizinde beklenen elementlerin yanında film içerisinde var olan başka elementler de tespit edilmektedir.

Elde edilen filmlerin yüzeysel görüntüleri Zeiss Supra 50VP SEM cihazı kullanılarak alınmıştır. Şekil 4.45' de 300 °C taban sıcaklığında elde edilen CdO filminin farklı büyütme oranlarında alınan SEM mikrografları verilmektedir. Şekil 4.45 (a)' daki görüntü 200x büyütme oranında filmin yüzeyini göstermektedir. Bu görüntüde parlak bölgelerle birlikte nispeten karanlık bölgeler de görülmektedir. Bu durum farklı yüksekliklerden gelen elektron sinyallerinin sonucudur ve filmlerin kalınlık olarak homojen olmadığını göstermektedir. Şekil 4.45 (b)' de düzgün bir dağılım sergilemeyen film kalınlığının etkisi açıkça görülmektedir. Sol üst tarafta filmlerin daha karanlık görüldüğü bölgelerdeki oluşumlar daha küçük tanelerden meydana gelmektedir. Nispeten daha kalın olan parlak bölgelerde ise daha kaba oluşumlar mevcuttur. Bu iki değişik boyutlu oluşum filmde bir gerilme oluşumuna neden olacaktır. Ortada boşluk şeklindeki bölgede de üst tabakalara çöktürme yapılmadığını düşünmekteyiz. Şekil 4.45 (c) ve (d)' deki görüntüler sırası ile 20000x ve 40000x büyütmede alınan SEM mikrograflarıdır. Birbirine rastgele yönlerde bağlanmış tanecik oluşumları mevcuttur. Ayrıca bu oluşumlar arasında bazı boşlukların

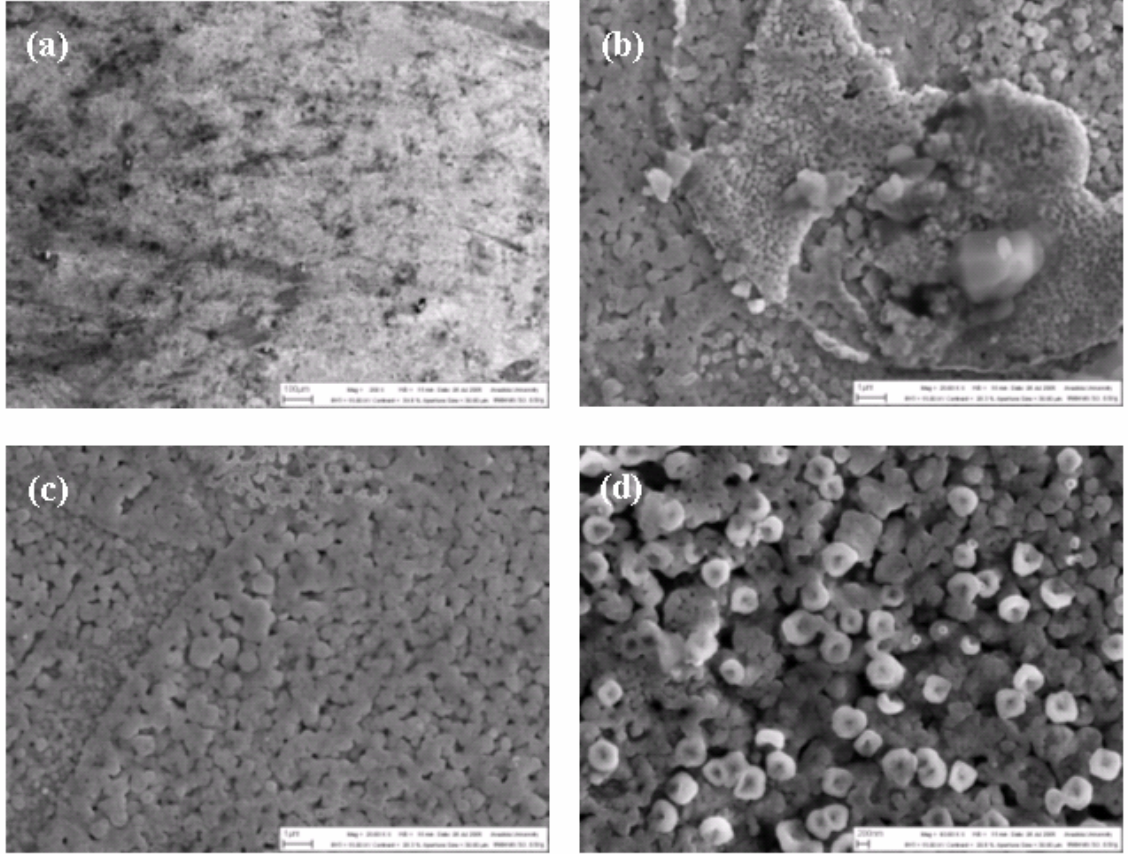
da varlığı dikkati çekmektedir. Bu, malzemede gözenekli bir yapı olduğunu da göstermektedir.



Şekil 4.45. A0 numunesinin SEM görüntüleri.

Şekil 4.46. (a)' da A1 numunesinin 10000x büyütme SEM görüntüsü verilmektedir. Yüzey tabakasında boşlukların azaldığı ve tanelerin birbirine daha iyi tutunduğu görülmektedir. Ayrıca bazı bölgelerde nispeten karanlık yerler mevcuttur. Numunenin herhangi bir bölgesi uzun süre elektronlarla etkileştiğinde görüntüde netlik kaybı olabilir ve bu bölgeler kararır. Bu tip görüntüler kirlilik olarak adlandırılabilir ve cihazdan veya numuneden salınan bir artık gaz bu tip görüntüler oluşturabilir. Görüntü filmlerin A0' a göre daha homojen bir dağılım sergilediğini göstermektedir. Başlangıç püskürtme çözeltisindeki %1 Al miktarı ile kimyasal reaksiyonun daha etkin bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir. Ancak Şekil 4.46 (b)' den de görüldüğü gibi filmlerin elde edilme tekniğinden kaynaklanan yığılma şeklinde oluşumlar da mevcuttur. Şekil 4.46.(c)' de ise iri taneli tabakanın yanında daha küçük taneli çizgi şeklinde

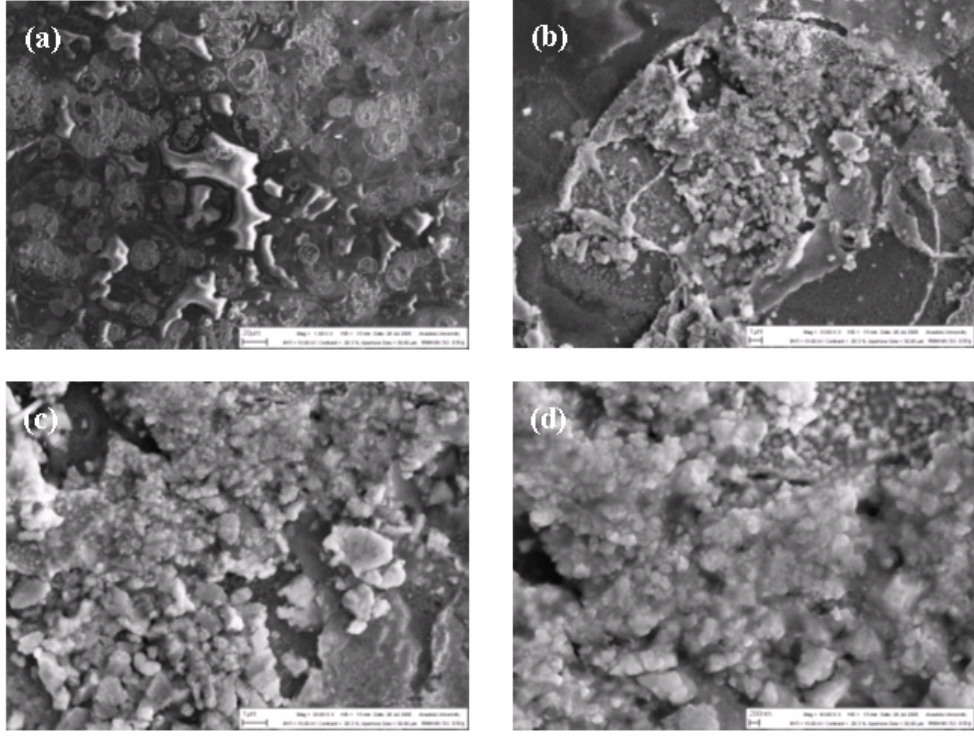
oluşumlar mevcuttur. Tanelerin burada bir dizilim hatası sergilemesi sonucu bir dislokasyonun meydana geldiğini düşünmekteyiz. Şekil 4.46 (d)' den anlaşılacağı gibi matris üzerinde taneli bir yapı Al katkısı ile kendini göstermiştir.



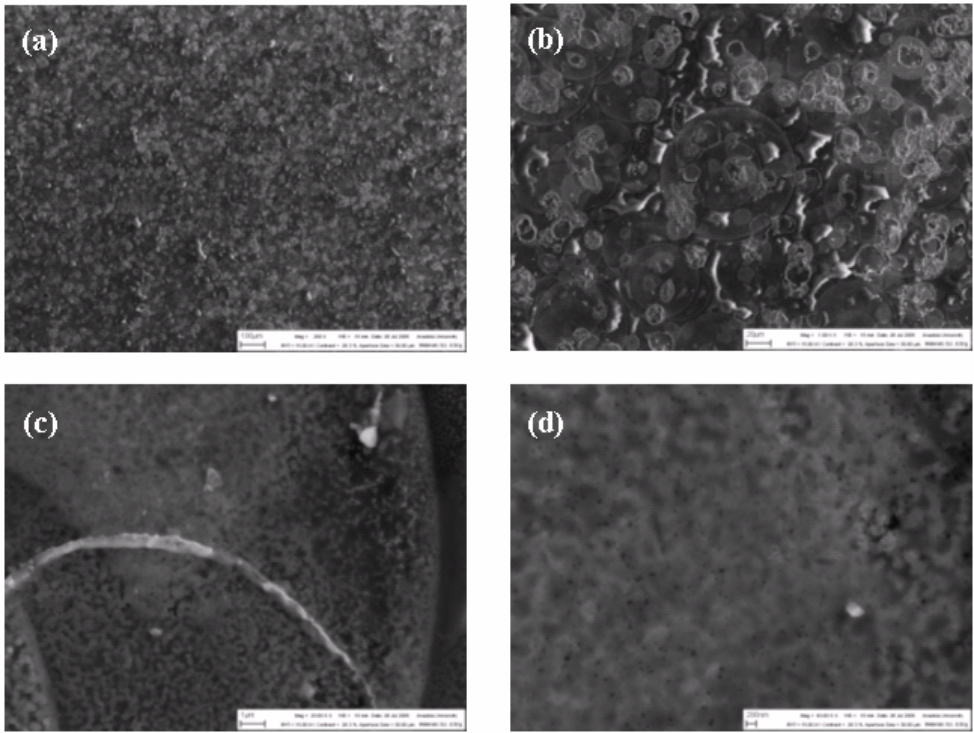
Şekil 4.46. Al numunesinin SEM görüntüleri.

Şekil 4.47 ve 4.48' de ise sırası ile A2 ve A3 numunelerinin SEM görüntüleri verilmektedir. Görüntülere bakıldığında yüzeyde tepecikler şeklinde film homojenliğini bozan oluşumlar dikkat çekmektedir. Bu bölgelerin, başlangıç püskürtme çözeltisindeki Al miktarının artması sonucu, Al elementinin çözünübilirlik sınırının aşılması nedeniyle yüzeyde dağılamayan tanelerden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Al katkısı ile film kalınlıklarının arttığı görülmüştür. Bu, taban üzerine daha fazla kütle çöktürüldüğünü gösterir. Yüzey üzerindeki homojen bölgelerin üzerinde kimyasal reaksiyonun tam olarak gerçekleşmediğini düşündüğümüz oluşumlar mevcuttur. Alt tabakaların CdO olarak, daha üst tabakalardaki bu bölgelerin ise kadmiyum asetat içerir şekilde

oluşabileceğini ve öz direncin artabileceğini söyleyebiliriz. Bu durumun başlangıç püskürtme çözeltisindeki Al konsantrasyonunun artmasına rağmen katkı elementinin artık çözülebilirlik sınırına ulaşmaya başlamasıyla ilgili olduğunu düşünmekteyiz. Ayrıca, Şekil 4.48.(c)' de görülen parlak bölgede iletkenliğin az olduğunu ve ikincil elektronların numunede yüklemeye yaptığını düşünmekteyiz. Bu bölge elektronlarının yük toplaması nedeniyle sinyal dağılımı anormal bir görüntü sergilemiştir. Sonuçta değişik kontrastlar ve görüntü bozuklukları oluşmuştur. Şekil 4.47.(b)' de kimyasal reaksiyonun bozulduğu ve patlama şeklinde bir oluşumla tanelerin birbirinden ayrıldığı görülmektedir. Bu tip bölgeler yüksek Al konsantrasyonlu A2 ve A3 filmlerinde fazlasıyla mevcuttur. Püskürtme işlemi sonrası filmlerin soğuması esnasında taban sıcaklığındaki ani bir değişimin böyle bir duruma yol açtığını düşünmekteyiz. Ayrıca bu filmlerde boşluklar şeklinde kusurlar da bulunmaktadır. Artan Al konsantrasyonu ile bu oluşumlar tanelerin oluşumunu ve yüzeye yayılımını da engellemiştir. Bu durumlar filmlerin öz dirençlerini arttıracak ve mobilitelerini olumsuz yönde etkileyecektir. Şekil 4.47.(c)' de sol üst tarafta görüntü netliğinin bozulduğu bir bölge mevcuttur. Numunenin bu bölgesinin uzun süreli yüksek hızlandırma voltajı nedeni ile zarar görmüş olabileceğini düşünmekteyiz.

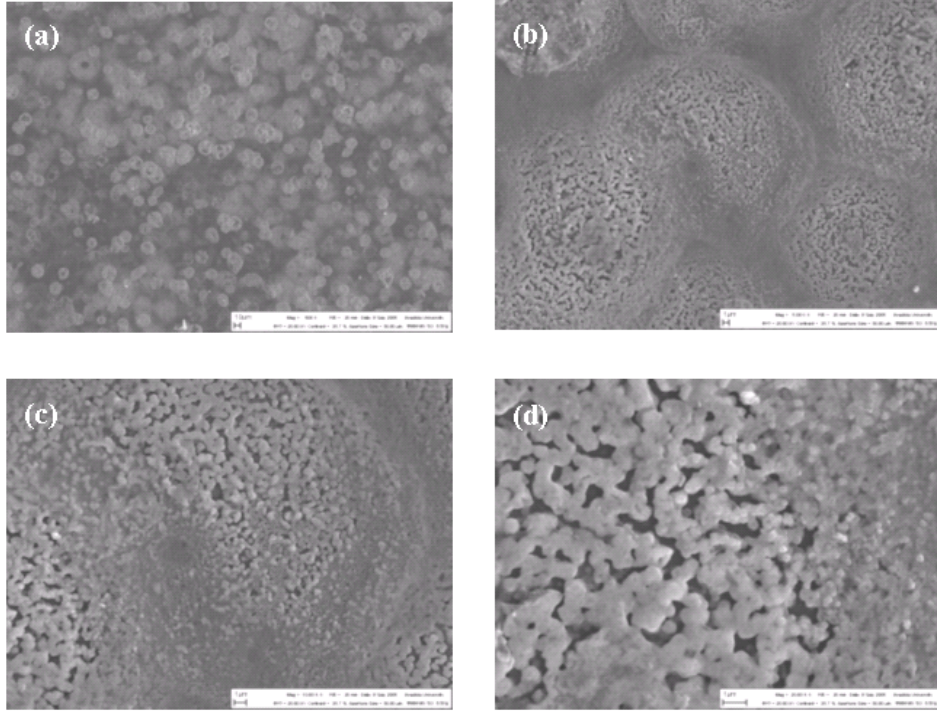


Şekil 4.47. A2 numunesinin SEM görüntüleri.

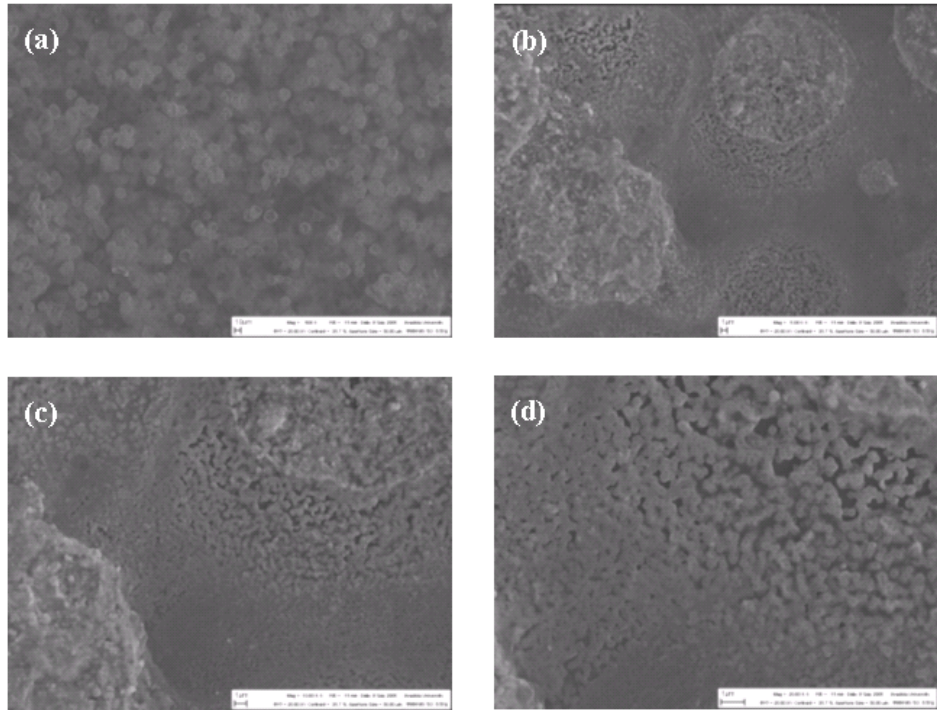


Şekil 4.48. A3 numunesinin SEM görüntüleri.

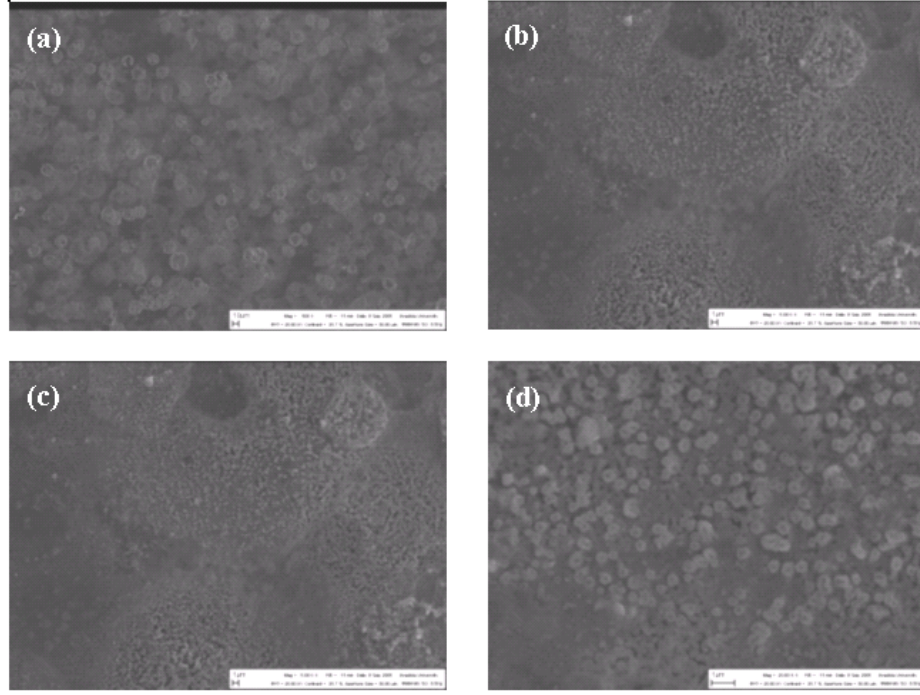
Şekil 4.49, 4.50 ve 4.51' de sırası ile 250, 350 ve 450 °C' de 1 saat süre ile tavlama işlemine tabii tutulan CdO filmlerinin SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.49.(a)' da B1 numunesi için patlama şeklindeki oluşum bozuklukları kendini göstermeye devam etmektedir. Ancak bunun yanında, Şekil 4.49 (b)' ye bakıldığında bazı bölgelerde tanelerin birbirine tutunmalarının arttığı ve matriks üzerinde dairesel biçimde birbirinden farklı oluşumlar gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 4.49 (d)' den ısı işlemin etkisini çok az da olsa gösterdiği anlaşılmaktadır. Görüntünün sağ tarafında yüzey boşluklarından arınmış ve birbirine iyi tutunmuş oluşumlar görülmektedir. Şekil 4.50 ve 4.51' de ise ısı işlemin artık kendini iyiden iyiye gösterdiği dikkat çekmektedir. Şekil 4.50.(a), (b) ve Şekil 4.51.(a), (b)' ye bakıldığında yüzeydeki patlama şeklindeki oluşum bozukluklarının kaybolmaya başladığı ve yeni oluşumlarla yüzeye dağıldığı ya da tekrar birbirine tutunan taneler meydana geldiği dikkat çekmektedir. Şekil 4.50 (c) ve (d)' de taneler arasındaki boşlukların (gözenekli yapı) azaldığı ve üst tabaka oluşumunun daha homojen olduğu görülmektedir. Bu durum Şekil 4.51.(c)' de B3 numunesi için de kendini göstermektedir. Ancak şunu da belirtmek gerekir ki; tavlanan numunelerde de matriks üzerinde film oluşumunun eksik kaldığı yerler vardır. Ayrıca Şekil 4.51.(d)' de yüksek sıcaklık etkisi ile B3 numunesinde tanelerin yüzeyde daha küçük ve birbirinden farklı bir yapı sergilediği görülmektedir. Tavlama işlemiyle taneler tabakada daha iyi paketlenmiştir. Yüzeydeki bu iyileşme filmlerin geçirgenliğinin azalmasına ve daha iyi soğurucu olmasına yol açmıştır. Bu durum, Bölüm 4.4' de verilen Şekil 4.25 ve Şekil 4.29' daki geçirgenlik ve lineer soğurma katsayısı grafiklerinde de açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.49. B1 numunesinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.50. B2 numunesinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.51. B3 numunesinin SEM görüntüleri.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, son yıllarda özellikle opto-elektronik ve fotovoltaik güneş pilleri alanlarında önemi giderek artan SiO malzemelerden olan CdO filmleri üretilmiştir. Bu filmlerin fiziksel, yapısal ve yüzeysel özellikleri, içerisine Al elementi katkılanarak ve çöktürme sonrası ısıtma işlemi uygulanarak iyileştirilmeye çalışılmıştır. CdO filmlerinin üretimi için uygulaması kolay ve ekonomik olan, vakum gerektirmeyen, geniş yüzeylere film çöktürme imkanı olan UKP tekniği kullanılmıştır. Filmlerin katkılanması için başlangıç püskürtme çözeltisine %1, %2 ve %3 oranlarında $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ çözeltisi eklenmiştir. Ancak, EDS analizi sonuçlarından katkılamanın başlangıç püskürtme çözeltisindeki değerlerle aynı oranda olmadığı belirlenmiştir. Katkılama ile yüzey yapısında bozulmaların meydana gelmesi sonucu yığılmış ve reaksiyonun tam olarak gerçekleşmediği bölgeler oluşmuştur. Bu durum, Al elementinin yapıya istenilen düzeyde giremediğini gösterir. UKP tekniğinde damlacıkların yüzeye gelmeden önce buharlaşmış olabileceği ihtimalinin de böyle bir durumun oluşmasına neden olabileceğini düşünmekteyiz. Buna ek olarak, Al numunesinde Al elementinin yapıya daha homojen olarak dağıldığını düşünmekteyiz. Ayrıca, CdO filmleri hava ortamında 1 saat süreyle 250, 350 ve 450 °C sıcaklıklarda ısıtma işlemi tabii tutulmuştur. Tavlama işlemi sonucunda filmlerde Cd kaybı meydana geldiği görülmüştür.

Filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi için XRD desenlerinden yararlanılmıştır. Düşük Al konsantrasyonlu numune (A1) hariç diğer numunelerde (A2 ve A3) kristalleşme seviyesinin azaldığı, gerilmelerin arttığı görülmüştür. A2 ve A3 numunelerinde daha fazla kırık ve tek kutuplu bağların oluştuğu düşünülmektedir. Tavlama işlemi ile ise 350 ve 450 °C’ de tavlanan filmlerde ısıtma işleminin etkisi fark edilmiş, kristalleşme seviyesinin arttığı ve numunelerin daha kararlı hale geldiği görülmüştür.

SiO filmlerin fotovoltaik güneş pillerinde kullanılabilmesi için yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olmaları gerekmektedir. Elde edilen filmlerin geçirgenlik değerleri, teknolojik uygulamalar için arzu edilenin altındadır. Ancak, bir fotovoltaik

aygıtta kullanılacak SiO malzemenin kalınlığı tercihen ~100 nm civarındadır. İlerideki çalışmalarda daha ince elde edilebilecek filmlerle daha yüksek geçirgenlik değerlerine ulaşılabilir. Al katkılanması ile CdO filmlerinin geçirgenlik değerlerinde artış olduğu görülmüştür. Tavlama işlemi ise filmlerin soğurma özelliklerinin iyileşmesini sağlamış ve geçirgenliği azaltmıştır. Enerji bant aralığı Al katkısı ve tavlama işlemi ile azalmıştır. Özellikle yüksek Al konsantrasyonlarında elde edilen filmlerin bant kenarlarında bozulmalar ve yerleşmiş seviyeler oluştuğu görülmüştür. A2 ve A3 numunelerindeki bant sarkması değerleri, diğer filmlere göre daha yüksektir. Bu durumun filmlerin elektriksel iletkenliklerini ve mobilitelerini olumsuz yönde etkilediği de görülmüştür. Malzeme içerisinde, yetersiz sayıda atom çöktürülmesi nedeniyle, doymuş bağlarla birlikte doymamış bağlar da bulunabilir (Dongol, 2000; Theye, 1973). Doymamış bağlar filmde bazı kusurların oluşumundan sorumludur. Bu kusurlar katıda yerleşmiş seviyelere sebep olurlar. Bant yapısında fazla miktardaki yerleşmiş seviyeler bant aralığını azaltabilir (Dongol, 2000). Yüksek Al konsantrasyonlarında bu tip bağların ve yapıda düzensizliğin arttığını düşünmekteyiz. Böylece, mobilite kenarlarında daha fazla yerleşmiş seviye oluşacaktır. Bu durum, soğurma kenarını küçük enerjilere kaydıracak ve bant aralığını azaltacaktır. Yerleşmiş seviyelerin valans bandında iletim bandına göre daha yüksek seviyelere yayıldığını düşünmekteyiz. Çünkü filmin yapısında boşluk tipinde kusurlar baskındır ve bu bölgeler tuzak merkezleri olarak davranır. Tavlama işlemi ile de bant aralığının azaldığı görülmüştür. Bu durumun yüksek taşıyıcı yoğunluğuna ve elektron ve hollerin saçılması sonucu enerji seviyelerinin genişlemesine bağlı olduğunu düşünmekteyiz.

Van der Pauw ve Hall ölçümleri ile filmlerin elektriksel özellikleri hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Her bir film için özdirenç, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerleri hesaplanmıştır. Yapısal özelliklerde bozulmalara neden olan yüksek konsantrasyondaki Al katkısı elektriksel iletimi de kısıtlamıştır. A2 ve A3 numunelerinde yüksek özdirenç ve düşük mobilite değerleri görülmüştür. Düşük mobilitenin bant kenarlarındaki yerleşmiş seviyeler arasındaki hoplama yoluyla olan iletim mekanizmasına bağlı olduğunu söyleyebiliriz. Bu durumun daha detaylı olarak analizi için AC iletkenlik ölçümleri yapılabilir. Tavlama işlemi ile B2 ve B3 numunelerinde taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerlerinin arttığı görülmüştür. Ayrıca

ısıtıl işlem ile öz direnç değerlerinin önemli derecede azaldığı görülmüştür. Bu durumun yapının daha kararlı ve düzenli hale gelmesinden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Düzlemsel elektrik ölçümler yapıldığı için ısıtıl işlem esnasında yüzeyde bazı değişikliklerin meydana gelmesi filmlerin öz dirençlerini azaltabilir. Bu durum yarıiletken güneş pilleri uygulamaları için önemlidir. Çünkü bu aygıtlar da düşük öz dirençli malzemeler arzu edilir.

UKP tekniğinin dezavantajlarından birisi elde edilen filmlerin yüzeylerinde homojen bir dağılımın sağlanamamasıdır. Bu etki, özellikle başlangıç püskürtme çözeltilisindeki Al miktarı arttıkça baskınlaşmıştır. Yüzeyde kimyasal reaksiyonun tamamlanmadığı bölgelere rastlanılmıştır. Tavlama işlemi ise filmlerin yüzeylerinde daha homojen bir dağılım yaratmıştır.

Bu çalışmanın sonucunda, özellikle yüksek Al konsantrasyonlarındaki numunelerde taşıyıcı yoğunluğunun azaldığı görülmüştür ve Al elementinin yapıda hol etkisi yarattığı düşünülmektedir. Al elementinin çözeltideki miktarı daha da artırılarak Cd_xOAl_{1-x} yapısında bir alaşımın p tipi bir malzeme olarak üretilebileceği fikri düşünülebilir. Atomik yarıçapları birbirine yakın olan ($r_{Al} = 1.43 \text{ \AA}$ ve $r_{Cd} = 1.54 \text{ \AA}$) bu elementler ile elde edilebilecek n tipi ve p tipi tabakalarla verimli heteroeklem yapılar oluşturulabilir.

Yüksek Al katkısının CdO yapısı içerisinde örgüyü bozduğu ve kristalleşme seviyesini düşürdüğü belirlenmiştir. Uygulamalarda kullanılacak bu tip filmlerin ısıtıl işleme tabi tutulması olumlu etkiler yaratabilir. Çünkü örgüyü bozan, muhtemelen ara durum olarak bulunan Al veya oksijen ile birlikte tane sınırlarına yerleşen Al_2O_3 olabilir. Isıtıl işlem ile birlikte bu metalik Al yüzey tabakalarına doğru göç edebilir. Yüzeydeki fazlalık Al filmde bir oksijen eksikliği yaratacaktır (Chen, et al., 2000(a)). Bu durumda taşıyıcı ve mobilitede iyileşme sağlanabilir.

Al elementi diğer katkı elementlerine göre (örneğin In) daha ucuzdur ve daha az zehirlidir. Bu nedenle Al elementi ile katılama yaparak CdO filmlerinin fiziksel karakteristiklerinin iyileştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmalıdır.

Fotovoltaik güneş pili uygulamalarında kullanılacak SiO malzemelerin yüksek geçirgenliğe ve iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. 5–10 Ω (Durose et al., 1999) civarında bir tabaka direnci ve %90' ın üzerinde bir geçirgenlik ile birlikte ~100nm'lik kalınlık arzu edilen değerlerdir. Düşük Al konsantrasyonlarında ve daha ince olarak elde edilebilecek filmlerin bu tip uygulamalar için daha uygun olacağını düşünmekteyiz.

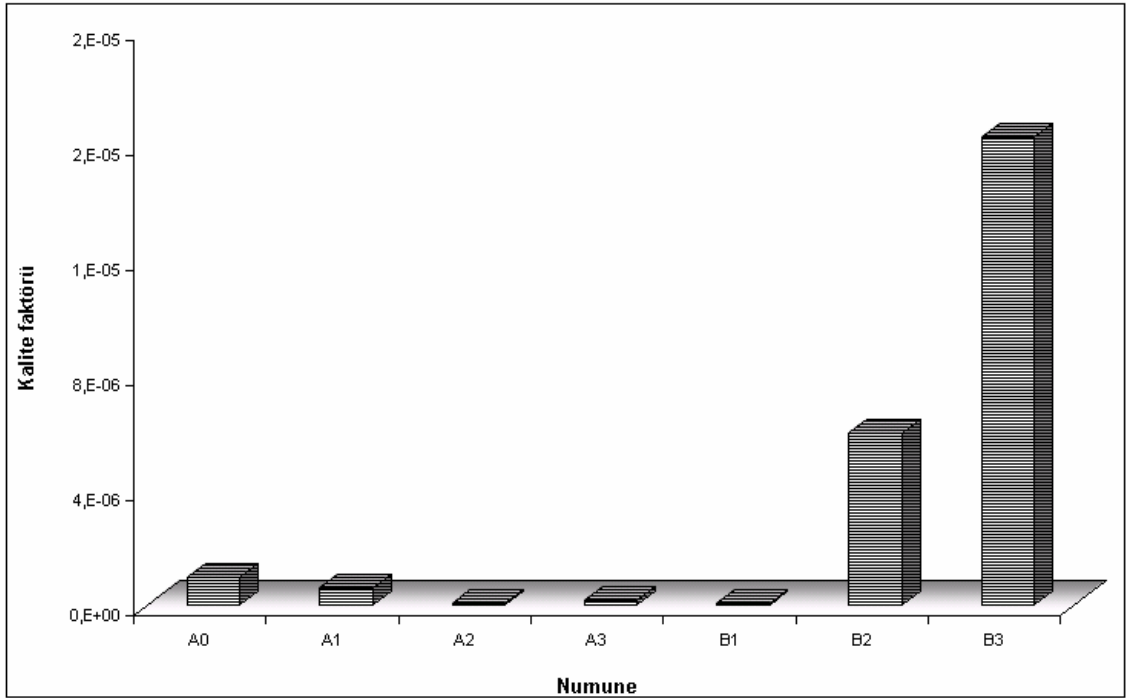
Güneş pili uygulamalarında maliyetin azaltılması için polikristal yarıiletken ince filmler kullanılabilir. Ayrıtların fotovoltaik karakteristiklerini geliştirmek için çöktürme sırasında ve sonrasında farklı işlemler uygulanabilir. Çöktürme sonrası işlemlerin büyük çoğunluğu 350-500 °C sıcaklık aralığında yapılır. Bu açıdan bakıldığında çöktürme sonrası ısıl işlemler malzeme yapısında olumlu gelişmeler sağlayabilir.

Yarıiletken filmlerin fiziksel karakteristiklerinin geliştirilmesi için katılama ve tavlama işlemleri dışında işlemler de gerçekleştirilebilir. Örneğin, UKP tekniği ile filmler elde edilirken taban sıcaklığı çok önemli bir parametredir. Taban sıcaklığı gaz fazındaki reaksiyonları ve katkı atomlarının elektriksel olarak aktif olabilecekleri yerlere hareketini önemli ölçüde etkiler. Ayrıca, çözelti akış hızı, çözelti molaritesi, püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklık gibi deneysel parametrelerin değişik alternatiflerinin denenmesi ile de opto-elektronik uygulamalar için daha uygun filmlerin üretilbileceği inancındayız.

Yarıiletken film üretimi malzemenin erime noktasının altındaki sıcaklıklarda gerçekleşir. Dolayısı ile atomların düzenlenme işlemi zayıftır (Dongol, 2000). Tavlama işlemi ile tek kutuplu bağlar kırılabilir ve enerjik olarak daha düzgün bağlar oluşur. Böylece yapı kimyasal olarak daha düzenli ve kararlı bir hal alır.

Hidrojen ortamında tavlama işlemi yapılan bir çalışmada (Zhao et al., 2002) 350 °C' nin üzerindeki tavlama sıcaklıklarında filmlerin koyu bir renk aldığı ve oksijen kaybı ile birlikte metalik kadmiyuma dönüşüm olduğu görülmüştür.

Elde edilen filmlerin SİO olarak fotovoltaik uygulamalarda kullanımlarında sahip olmaları gereken en önemli özellikler yüksek geçirgenlik ve düşük özdirençtir. En uygun katkı oranının ve tavlama sıcaklığının belirlenmesi için $\Phi=T(\lambda)^{10} / R_s$ şeklinde ifade edilen Haacke kalite faktörü değerleri hesaplanmıştır (Haacke, 1976; Ferro and Rodrigues, 1999). Burada; T filmlerin 850 nm dalgaboyundaki yüzde geçirgenlik değeri, R_s ise tabaka direncidir. Sonuçlar Şekil 5.1’ de grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 5.1. Filmler için hesaplanan Haacke kalite faktörü değerleri.

Şekil 5.1’ den de anlaşılacağı gibi, bu çalışmada elde edilen filmler arasında özellikle B2 ve B3 numunelerinde optoelektronik ve fotovoltaik güneş pili uygulamaları için iyileşme sağlanmıştır. Ayrıca, hesaplanan kalite faktöründe göz önüne alınmayan yapısal ve yüzeysel özellikler de dikkate alındığında A1 numunesinin de diğer teknolojik uygulamalarda uygun karakteristiklere sahip olacağını düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Afify, H. H., Nasser, S. A. and Demian, S. E., 1991 (a), Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2, 152-156.
- Ammar, A. H., 2002, Studies on some structural and optical properties of $Zn_xCd_{1-x}Te$ thin films, *Applied Surface Science*, 201, 9-19.
- Asahi, R., Wang, A., Babcock, J. R., Edleman, N. L., Metz, A.W., Lane, M.A., Dravid, V. P., Kannewurf, C. R., Freeman, A. J. and Marks, T. J., 2002, First-principles calculations for understanding high conductivity and optical transparency in $In_xCd_{1-x}O$ films, *Thin Solid Films*, 411, 101-105.
- Ashrafi, A.B.M.A., Kumano, H., Suemune, I., Ok, Y. W. and Seong, T.Y., 2002, CdO epitaxial layers grown on (001) GaAs surfaces by metalorganic molecular-beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 237-239, 518-522.
- Atay, F., 2002, $Cd_{1-x}Ni_xS$ filmlerinin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 145 s. (yayınlanmamış).
- Aybek, A.Ş., 1996, $Zn(In_2S_3)S$ yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 102 s. (yayınlanmamış).
- 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.**

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Barrett, C.S. and Massalski, T.B., 1980, Structure of Metals, Oxford: Pergamon, p.204.
- Beck, M.E. and Cocivera M., 1996, Thin-film copper indium diselenide prepared by selenization of copper indium oxide formed by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 272, 71-82.
- Bilgin, V., 2003, ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 165 s. (yayınlanmamış).
- Blood, P. and Orton, J.W., 1992, The electrical characterization of semiconductor: majority carriers and electron states, N.H. March, Ed. Academic Press, London.
- Callister, W.D., 2004, Fundamentals of Materials Science & Engineering, John Wiley & Sons, p. 824.
- Carballeda-Galicia, D.M., Castanedo-Perez, R., Jimenez-Sandoval, O., Jimenez-Sandoval, S., Torres-Delgado, G. and Zuniga-Romero, C.I., 2000, High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel method, Thin Solid Films, 371, 105-108.
- Castell, M.R., Muller, D.A. and Voyles, P.M., 2003, Dopant mapping for the nanotechnology age, Nature Materials, 2, 129-131.
- Chamberlin, R.R. and Skarman, J.S., 1966, Many sulphides and selenides, Jour. Electrochem. Soc., 113, 83.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen, M., Pei, Z.L., Sun, C., Wen, L.S. and Wang, X., 2000 (a), Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films, *Journal of Crystal Growth*, 220, 254-262.
- Chen, M., Wang, X., Yu, Y.H., Pei, Z.L., Bai, X.D., Sun, C., Huang, R.F. and Wen, L.S., 2000 (b), X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films, *Applied Surface Science*, 158, 134-140.
- Choy, K.L. and Su, B., 2001, Growth behavior and microstructure of CdS thin films deposited by an electrostatic spray assisted vapor deposition (ESAVD) process, *Thin Solid Films*, 388, 9-14.
- Connoly, R., 2003, *Introduction to x-ray powder diffraction*, Spring.
- Cullity, B.D., 1966, X-ışınlarının difraksiyonu, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 546 s.
- Dakhel, A.A. and Henari, F.Z., 2003, Optical caharacterization of thermally evaporated thin CdO films, *Cryst. Res. Technol.*, 38 (11), 979-985.
- De, U., Chattopadhy, M. K., Chaudhury, S., Sarkar, A., Sanyal, D. and Dey, T. K., 2000, Electrical conductivity, thermo-electric power and structure of differently heat-treated CdO, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 6, 1955-1958.
- Dongol, M., 2000, Effect of composition and annealing on some of the optical parameters of Ge_xTe_{100-x} thin films, *Egypt J. Sol*, 23, 297-306

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Durose, K., Edwards, P.R. and Halliday, D.P., 1999, Materials aspects of CdTe/CdS solar cells, *Journal of Crystal Growth*, 197, 733-742.
- Elsner, J., Frauenheim, Th., Haugk, M., Gutierrez, R., Jones, R. and Heggie, M.I., 1998, Extended defects in GaN: a theoretical study.
- Essick, J.M. and Mather, R.T., 1993, Characterization of a bulk semiconductor's band gap via a near-absorption edge optical transmission experiment, *Am. J. Phys.*, 61(7), 646-649.
- Ezekoye, B.A. and Okeke, C.E., 2005, Optical properties in PbHgS ternary thin films deposited by solution growth method, *The Pasific Journal of Science and Tecnology*, 6, 23-28.
- Fang, P.H., Wu, X. and Kinnier, J.H., 1987, Metallic glass substrates for thin film solar cells, *Solar Cells*, 22, 159-161.
- Ferro, R. and Rodriguez, J.A., 1999, Some physical properties of F-doped CdO thin films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 347, 295-298.
- Ferro, R., Rodriguez, J.A., Vigil, O., and Morales-Acevedo, A., 2001, Chemical composition and electrical conduction mechanism for CdO:F thin films deposited by spray pyrolysis, *Materials Science and Engineering*, B87, 83-86.
- Ginley, D. S. and Bright, C., 2000, Tranparent conducting oxides, *MRS Bulletin*, 15-18.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Goyal, D.J., Agashe, C., Takwale, M.G., Marethe, B.R. and Bhide, V.G., 1992, Development of transparent and conductive ZnO films by spray pyrolysis, *Journal of Materials Science*, 27, 4705-4708.
- Gurumurugan, K., Mangalaraj, D., Narayandass, Sa.N., Nakanishi, Y. and Hatanaka, Y., 1997, Composition studies on CdO thin films formed by pyrolysis and sputtering, *Applied Surface Science*, 1137114, 422-425.
- Gurumurugan, K., Mangalaraj, D., Narayandass, S.K., Sekar, K. and Girija Vallabhan, C.P., 1994, Characterization of transparent conducting CdO films deposited by spray pyrolysis, *Semiconductor Science and Technology*, 9, 1827-1832.
- Haacke, G., 1976, New figure of merit for transparent conductors, *Journal of Applied Physics*, 47, 4086.
- Han, J., Mantas, P.Q. and Senos, A.M.R., 2001, Effect of Al and Mn doping on the electrical conductivity of ZnO, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 1883-1886.
- Ibrahim, A.M. and Soliman, L.I., 1996, Optical properties of AgBiS₂ Thin Films, *Fizika A*, 5 (4), 177-183.
- Iribarren, A., Rodriguez, R.C., Sosa, V., Briones, F.C. and Pena, J.L., 1999, Influence of the grain boundary on band-tail parameter in polycrystalline CdTe films, *Superficies Vacio*, 8, 55-58.
- Ivanov-Schitz, A.K., Nistuk, A.V. and Chaban, N.G., 2001, Li₃Fe₂(PO₄)₃ solid electrolyte prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Solid State Ionics*, 139, 153-157.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jayakrishnan, R. and Hodes, G., 2003, Non-aqueous electrodeposition of ZnO and CdO films, *Thin Solid Films*, 440, 19-25.
- Joseph, B., Gopchandran, K.G., Thomas, P.V., Koshy, P. and 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.
- Kawamura, K., Maekawa, K., Yanagi, H., Hirona, M. and Hosono, H., 2003, Observation of carrier dynamics in CdO thin films by excitation with femtosecond laser pulse, *Thin Solid Films*, 445, 182-185.
- Kelly, P.J., Zhou, Y. and Postill, A., 2003, A novel technique for the deposition of aluminium-doped zinc oxide films, *Thin Solid Films*, 426, 111-116.
- Kim, H., Pique, A., Horwitz, J.S., Murata, H., Kafafi, Z.H., Gilmore, C.M. and Chrisey, D.B., 2000, Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices, *Thin Solid Films*, 377-378, 798-802.
- Kim, B., Ok, Y.W., Seong, T.Y., Ashrafi, A.B.M.A., Kumano, H. and Suemune, I., 2003, Structural properties of CdO layers grown on GaAs (001) substrates by metalorganic molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 252, 219-225.
- Köse, S., 1993, Spray-pyrolysis metodu ile elde edilen $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 112 s. (yayınlanmamış).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Krishnakumar, R., Subramanian, V., Ramprakash, Y. and Lakshmanan, A.S., 1987, Thin film preparation by spray pyrolysis for solar cells, *Material Chemistry and Physics*, 15, 385-395.
- Li, X., Gessert, T., Dehart, C., Barnes, T., Moutinho, H., Yan, Y., Young, D., Young, M., Perkins, J. and Coutts, T., 2001, A comparison of composite transparent conducting oxides based on the binary compounds CdO and SnO₂, Conference paper, To be presented at the NCPV Program Review Meeting Lakewood, Colorado 14-17 October 2001.
- Lokhande, B.J. and Uplane, M.D., 2001, Effect of deposition temperature on spray deposited cadmium oxide films, *Materials Research Bulletin*, 36, 439-447.
- Maity, R. and Chattopadhyay, K.K., 2005, Synthesis and characterization of aluminum-doped CdO thin films by sol-gel process, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, In Press.
- Mamazza Jr, R., Morel D.L. and Ferekides, C.S., 2005, Transparent conducting oxide thin films of Cd₂SnO₄ prepared by RF magnetron co-sputtering of the constituent binary oxides, *Thin Solid Films*, 484, 26-33.
- McKelvey, J.P., 1966, *Solid state and semiconductor physics*, Harper & Row Ltd., London, 512 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mondragon-Suarez, H., Maldonado, A., Olvera, M., Reyes, A., Castanedo-Perez, R., Torres-Delgado, G. and Asomoza, R., 2002, ZnO:Al thin films obtained by chemical spray: effect of the Al concentration, *Applied Surface Science*, 7794, 1-8.
- Mott, N.F. and Davis, E.A., 1971, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, London, 438 p.
- Nair, J.P., Jayakrishnan, R., Chaure, N.B. and Pandey, R.K., 1998, Letter to the Editor: In situ Sb-doped CdTe films, *Semiconductor Science and Technology*, 13, 340-344.
- Natsume, Y. and Sakata, H., 2000, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, *Thin Solid Films*, 372, 30-36.
- Nunes, P., Fortunato, E., Tonello, P., Braz Fernandes F., Vilarinho, P. and Martins, R., 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, 669 p.
- Packan, P.A., 1999, Pushing the limits, *Science*, 285, 2079-2081.
- Palafox, A., Romero-Parades, G., Maldonado, A., Asomoza, R., Acosta, D.R. and Palacios-Gomez, J., 1998, Physical properties of CdS and CdS:In thin films obtained by chemical spray over different substrates, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 55, 31-41.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pamplin B.R., 1979, Spray pyrolysis of ternary and quaternary solar cell materials, Prog. Crystal Growth Charact., 1, 395-403.
- Pankove, J.I., 1971, Optical process in semiconductors, Solid State Physical Electronics Series, Prentice-Hall, N.J., 422 p.
- Polyakov, A.M., 1985, Semiconductors made simple, Mir Publishers Moscow, Russian, 240 p.
- Ramakrishna Redy, K.T., Shanthini, G.M., Johnston, D. and Miles, R.W., 2003, Highly transparent and conducting CdO films grown by chemical spray pyrolysis, Thin Solid Films, 427, 397-400.
- Riad, A.S., Mahmoud, S.A. and Ibrahim, A.A., 2001, Structural and DC electrical investigations of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique, Physica B, 296, 319-325.
- Rusu, R.S and Rusu, G.I., 2005, On the electrical and optical characteristics of CdO thin films, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 7 (3), 1511-1516.
- Schroder, D.K., 1990, Semiconductor material and device characterization, A Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, Inc., New York, 599 p.
- Schuler, T. and Aegerter, M.A., 1999, Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings, Thin Solid Films, 351, 125-131.
- Singh, J., 1995, Semiconductor Optoelectronics, McGRAW-HILL Series in Electrical and Computer Engineering, New York, 725p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Smith, R.A., 1959, Semiconductors, Cambridge University Press, New York, 494 p.

Smith, W.F., 1990, Principles of materials science and engineering, McGraw-Hill, Inc., USA, 864 p.

Smyth, J.R., Jacobsen, S.D. and Hazen, R.M., 2000, Chapter 9: Comparative crystal chemistry of dense oxide minerals, Reviews in Mineralogy, Comparative Crystal Chemistry, 40, 1-23.

Sabioni A. C. S., 2003, About the oxygen diffusion mechanism in ZnO, Solid State Ionics, 170 (1-2), 145-148.

Streetman, B.G., 1980, Solid state electronic devices, Second Edition, Prentice-Hall, Inc., 07632, 461 p.

Sze, S.M., 1981, Physics of semiconductor devices, John Wiley & Sons, Inc., USA, 868 p.

Tabet-Derraz, H., Benramdane, N., Nacer, D., Bouzidi, A. and Medles, M., 2002, Investigations on $Zn_xCd_{1-x}O$ thin films obtained by spray pyrolysis, Solar Energy Materials & Solar Cells, 73, 249-259.

Taniguchi, I., Song, D. and Wakihara, M., 2002, Electrochemical properties of $LiM_{1/6}Mn_{11/6}O_4$ (M= Mn, Co, Al and Ni) as cathode materials for Li-ion batteries prepared by ultrasonic spray pyrolysis method, Journal of Power Sources, 109, 333-339.

Thangaraju, B., 2002, Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor, Thin Solid Films, 402, 71-78.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Theye, M.L., (Proc. Fifth Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconducors), Vol.1, Garmisch, Germany, (1973) Taylor and Francis, London, 1974.

Tsuji, T. and Hirohashi, M., 2000, Influence of oxygen partial pressure on transparency and conductivity of RF sputtered Al-doped ZnO thin films, Applied Surface Science, 157, 47-51.

Uplane, M.D., Kshirsagar, P.N., Lokhande, B.J. and Bhosale, C.H., 2000, Characteristic analysis of spray deposited cadmium oxide thin films, Materials Chemistry and Physics, 64, 75-78.

Van der Pauw, L. J., 1958, A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on Lamellae of arbitrary shape, Philips Technical Review, 20, 220-224.

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.

Vigil, O., Vaillant, L., Cruz, F., Santana, G. and Morales-Acevedo, A., Contreras-Puente, G., 2000 (a), Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films, Thin Solid Films, 361-362, 53-55.

Vigil, O., Cruz, F., Santana, G., Vaillant, L., Morales-Acevedo, A. and Contreras-Puente, G., 2000 (b), Influence of post-thermal annealing on the properties of sprayed cadmium-zinc oxide thin films, Applied Surface Science, 161, 27-34.

Voyles, P.M., Muller, D.A., Grazul, J.L., Citrin, P.H. and Gossmann, H.-J.L., 2002, Atomic-scale imaging of individual dopant atoms and clusters in highly n-type bulk Si, Nature, 416, 826-829.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wang, Z.L., 2003, Nanobelts, nanowires, and nanodiskettes of semiconducting oxides- from materials to nanodevices, Advanced Materials, 15(5), 432-436.

Wang, Z.L. and Kang, Z.C., 1998, Functional and Smart Materials-Structural Evolution and Structure Analysis, Plenum Press, New York.

Ye, Z., Ma, D., He, J., Huang, J., Zhao, B., Luo, X. and Xu, Z., 2003, Structural and photoluminescent properties of ternary $Zn_{1-x}Cd_xO$ crystal films grown on Si (111) substrates, Journal of Crystal Growth, 256, 78-82.

Zhao, Z., Morel, D.L. and Ferekides, C.S., 2002, Electrical and optical properties of thin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition, Thin Solid Films, 413, 203-211.

Zor, M., 1982, Spray-pyrolysis ile elde edilen $AgInS_2$ bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri, Doçentlik tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 66 s. (yayınlanmamış).

<http://cmat.uni-hale.de>

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

<http://www.unl.edu>

<http://ww2.arnes.si>

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Ankara’ da doğdu. İlkokulu Diyarbakır’ da, ortaokulu ise Eskişehir’ de tamamladı. 1994 yılında Eskişehir Atatürk Lisesi’ nden mezun oldu. Aynı yıl, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik Bölümü’ nü kazandı. 1998 yılında bu bölümden mezun oldu ve Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2000 yılında “Püskürtme tekniği ile elde edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi” başlıklı tezi ile yüksek lisans eğitimini tamamladı. Aynı yılda Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ nde doktora eğitimine başladı. Şu anda Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’ nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.