

Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Üretilen ZnO
Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Sena Altuncu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ocak 2012

The Investigation of The Some Physical Properties of ZnO Semiconductor Films
Produced by Spin Coating Method at Different Annealing Temperatures

Sena Altuncu

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

January 2012

Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Üretilen ZnO Yarıiletken
Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Sena Altuncu

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

Bu tez çalışması Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma
Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No:200919012.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mehmet Peker

Ocak 2012

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Sena ALTUNCU'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Üretilen ZnO Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Mehmet PEKER

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet PEKER

Üye : Doç. Dr. A. Şenol AYBEK

Üye : Doç. Dr. Metin KUL

Üye : Doç. Dr. İdris AKYÜZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tefvik ÜNALDI

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, döndürerek kaplama yöntemiyle, farklı tavlama sıcaklıklarında (450 °C, 500 °C ve 550 °C), cam tabanlar üzerinde ZnO yapısındaki filmler elde edilmiş ve bu filmlerin yapısal, optiksel, yüzeysel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Tavlansmamış ve 450 °C, 500 °C, 550 °C sıcaklıklarında tavlansmış ZnO filmlerinin kalınlıkları ve bazı optik parametreleri (sönüm katsayısı ve kırılma indisi) spektroskopik elipsometre ile belirlenmiştir. Film kalınlıkları 198-225 nm aralığında değerler almıştır. X ışını kırınım desenlerinden elde edilen tüm tavlansmış filmlerin wurtzite ve polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bütün filmlerin, optik yöntem kullanılarak, direkt bant geçişli oldukları ve yasak enerji aralığı değerlerinin de, 3,25 - 3,34 eV arasında değiştiği belirlenmiştir. Filmlerin yüzey morfolojisinin analizleri ve elemental analizleri ayrı ayrı Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ve FESEM'e bağlı bulunan Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile filmlerin yüzey topografileri ve yüzey pürüzlülükleri incelenmiştir. Bütün filmlerin elektriksel iletim türünün, sıcak-uç yöntemi kullanılarak, n-tipi olduğu belirlenmiştir. Filmlerin iletim mekanizmalarını, elektriksel iletkenlik ve özdirenç değerlerini belirlemek için iki uç metodu kullanılmıştır. ZnO filmlerin iletkenlik değerleri $1,78 \times 10^{-5} - 5,21 \times 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ arasında hesaplanmıştır. Akım voltaj karakteristiklerinden bütün filmlerde ohmik iletim mekanizması saptanmıştır. Yapılan bu incelemeler sonucunda, elde edilen ZnO yapısındaki filmlerin yapısal, optiksel, yüzeysel ve elektriksel özelliklerinin, tavlama sıcaklığına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnO, Döndürerek Kaplama Yöntemi, X-Işını Kırınımı (XRD), Spektroskopik Elipsometre, Optik Özellikler, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Elektriksel Özellikler.

SUMMARY

In this work, ZnO films have been produced by spin coating method at different annealing temperatures (450 °C, 500 °C and 550 °C) on to the glass substrates and structural, optical, surface and electrical properties of these films have been investigated. Thicknesses and some optical parameters (refractive index and extinction coefficient) of as grown and annealed (at 450 °C, 500 °C and 550 °C) ZnO films have been determined by spectroscopic ellipsometer. The thicknesses of the films have been found to be between 198-225 nm. X-ray diffractometer measurements have been showed that all of the annealed ZnO films are polycrystalline with wurtzite structure. All of the films have been determined to have direct band transition by using optical method and the forbidden band gap of the films have been observed to vary between 3.25-3.34 eV. The analyses of surface morphology and elemental analyses of the films have been performed by Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) and the Energy Dispersive X-ray (EDS) Spectroscopy technique, respectively. Surface topography and surface roughness of the films have been investigated by Atomic Force Microscope (AFM). The type of the electrical conductivity of all the films have been determined to be n-type by using hot-probe method. Two-probe method has been used to determine the conduction mechanisms, electrical conductivity and resistivity values of the films. Conductivity values of ZnO films have been found to be between $1.78 \times 10^{-5} - 5.21 \times 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. The ohmic conduction mechanisms have been observed in the current-voltage characteristics of all the films. Finally, structural, optical, surface and electrical properties of the ZnO films have been determined to vary according to the annealing temperature.

Keywords: ZnO, Spin Coating Method, Spectroscopic Ellipsometer, X-Ray Diffraction (XRD), Optical Properties, Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Atomic Force Microscope (AFM), Electrical Properties.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının, başından sonuna kadar her aşamasında yardımını ve desteğini esirgemeyen, bilimsel çalışmalarında bana geniş vakit ayıran, bilimsel bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Peker'e çok teşekkür ederim.

Çalışmam süresince yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen, bilimsel bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, değerli hocalarım, Sayın Yrd. Doç. Dr. Tevfik Ünaldı ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Derya Peker'e teşekkürlerimi sunarım.

Optik absorpsiyon spektrumlarının, X-ışınları kırınım desenlerinin, FESEM görüntülerinin ve elektriksel ölçümlerinin alınmasına izin veren, çalışmamın başından sonuna kadar her aşamasında yardım ve desteklerini esirgemeyen, bilimsel tecrübelerinden yararlandığım, bu tez çalışmasındaki emeklerini göz ardı edemeyeceğim, değerli hocalarım Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri Sayın Prof. Dr. Muhsin Zor, Sayın Doç. Dr. Ahmet Şenol Aybek, Sayın Doç. Dr. Metin Kul ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Evren Turan'a teşekkürlerimi sunarım.

Spektroskopik elipsometri ölçümlerinin ve AFM ölçümlerinin alınmasına izin veren, bilgi birikimlerini, bilimsel deneyimlerini ve yardımlarını esirgemeyerek değerli vakitlerini ayıran değerli hocalarım, Sayın Prof. Dr. Ferhunde Atay ve Sayın Doç. Dr. İdris Akyüz'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca elipsometri ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan Arş. Gör. Olcay Gençyılmaz'a ve AFM görüntülerinin alınmasında yardımcı olan yüksek lisans öğrencisi Banu Erdoğan'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni hep destekleyen, her koşulda, her zorlukta, iyi günümde kötü günümde yanımda olan, çocukları olmaktan onur ve gurur duyduğum, en büyük moral kaynaklarım, canım annem ve canım babama çalışmam sırasında bana gösterdikleri anlayış ve sabır için teşekkürlerimi sunmayı büyük bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİxvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. YARIİLETKENLER.....	3
2.1. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı.....	4
2.2. Yarıiletken Türleri	7
2.2.1. Has yarıiletkenler	8
2.2.1.1. <u>Has yarıiletkenlerde fermi enerjisi</u>	9
2.2.2. Katkılı yarıiletkenler	14
2.2.2.1. <u>n- tipi yarıiletkenler</u>	14
2.2.2.2. <u>p- tipi yarıiletkenler</u>	15
2.3. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite	17
2.4. ZnO Yarıiletken Bileşikleri	21
2.4.1. II-VI bileşikleri	22
2.4.2. ZnO bileşiğinin özellikleri	23
3. ZnO YAPISINDAKİ FİMLERİN ELDE EDİLMESİ.....	27
3.1. Sol Jel Yöntemi	27
3.1.1. Daldırarak kaplama yöntemi (Dip coating)	29
3.1.2. Döndürerek kaplama yöntemi (Spin coating).....	31

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.2. ZnO Yapısındaki Filmlerin Döndürerek Kaplama Yöntemi İle Elde Edilmesi	35
3.2.1. Taban olarak kullanılan camların temizlenmesi	35
3.2.2. Hazırlanacak numunelerin üretim şartlarının seçimi	35
3.2.2.1. <u>Kaplama için kullanılacak çözeltinin molaritesinin seçimi</u>	36
3.2.2.2. <u>Taban üzerine damlatılacak çözelti miktarı seçimi</u>	36
3.2.2.3. <u>Döndürme devri ve süresinin seçimi</u>	37
3.2.2.4. <u>Taban üzerine kaplamanın kaç kat tekrarlanacağı seçimi</u>	37
3.2.2.5. <u>Kaplanan tabanların, tavlama sıcaklıklarının seçimi</u>	37
3.2.3. Kaplama için kullanılan çözeltinin hazırlanışı	38
3.2.4. Deneyin yapılışı	38
4. ZnO YAPISINDAKİ FİMLERİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ	43
4.1. X Işını Kırınımı	44
4.2. ZnO Yapısındaki Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri	50
5. ELDE EDİLEN ZnO FİMLERİNİN KALINLIKLARININ SPEKTROSKOPİK ELİPSOMETRİ YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ	58
5.1. Spektroskopik Elipsometri Tekniği	58
5.2. Elde Edilen ZnO Filmlerinin Kalınlıklarının Spektroskopik Elipsometri Yöntemi İle Belirlenmesi	62
6. ZnO YAPISINDAKİ FİMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ	66
6.1. Temel Absorpsiyon Olayı	69
6.1.1. Direkt bant geçişi	71
6.1.2. İndirekt bant geçişi	72
6.2. Elde Edilen Filmlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi	72

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.3. ZnO Yapısındaki Filmlerin Optik Özellikleri	73
7. ZnO YAPISINDAKİ FİMLERİN FESEM GÖRÜNTÜLERİ VE EDS ANALİZLERİ	81
7.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	81
7.2. ZnO Filmlerinin FESEM Görüntüleri	85
7.3. ZnO Filmlerinin EDS Analizleri	91
8. ZnO YAPISINDAKİ FİMLERİN ATOMİK KUVVET MİKROKOBU (AFM) İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	96
8.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	96
8.2. ZnO Yapısındaki Filmlerin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) İle Yüze Özelliklerinin İncelenmesi	100
9. ZnO FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ.....	107
9.1. Metal yarıiletken kontaklar	107
9.2. Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarda Space-Charge-Limited Akımı ve Ohmik Akım.....	111
9.3. ZnO Yapısındaki Filmlerde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması	114
10. SONUÇ	121
KAYNAKLAR DİZİNİ	125

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Sodyum atomuna ait elektron enerji seviyeleri.....	5
2.2. (a) İki sodyum atomu birbirine yaklaştırıldığında 3s seviyesinin yarılması (b) Altı sodyum atomu bir araya getirildiğinde 3s seviyelerinin yarılması (c) Katı kristal oluşturmak üzere çok sayıda sodyum atomu toplandığında 3s bandının meydana gelişi	6
2.3. Enerji band teorisi	6
2.4. Enerji band teoremine göre yalıtkan, yarıiletken ve iletken gösterimi	7
2.5. Has Yarıiletkenin Farklı Sıcaklıklardaki İletim ve Valans Bandı a) $T = 0K$, b) $T > 0K$	8
2.6. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu.....	11
2.7. Has yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesi.....	13
2.8. (a) Saf Germanyum yapısı (b) Katı Germanyum içine beş valanslı Arseniğin katkılanması.....	14
2.9. Bir yarıiletkende donör enerji seviyesi E_d	15
2.10. Galyum katkılanmış germanyum kristali	16
2.11. Bir yarıiletkende akseptör enerji seviyesi (E_a).....	16
2.12. Katkılı yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişimi	20
2.13. Hegzagonal ZnO kristal yapısı.....	23
3.1. Daldırarak kaplama yöntemi aşamaları.....	30
3.2. Döndürerek kaplama yöntemi aşamaları.....	32
3.3. Film kalınlığının (a) Dönüş devri (hızı) (b)Dönüş süresine etkisi	33
3.4. Döndürerek kaplama düzeneği.....	39
3.5. WS-400-6NPP-Lite Laurell markalı döndürmeli kaplama cihazı.....	40
3.6. Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen ZnO ince filmlerinin üretim şeması ..	41
3.7. ZnO ince film üretimi esnasında gerçekleşen kimyasal süreçler şeması	42
4.1. X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzenek	44
4.2. Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.3. X-ışını spektrometresi	47
4.4. Tavlanmamış filmin kırınım deseni	52
4.5. 450 °C’de tavllanmış ZnO filminin kırınım deseni	53
4.6. 500 °C’de tavllanmış ZnO filminin kırınım deseni	53
4.7. 550 °C’de tavllanmış ZnO filminin kırınım deseni	54
5.1. Elipsometri ölçümlerinde kullanılan deneysel düzenek.....	59
5.2. Tavlanmamış filmin teorik ve deneysel ψ spektrumları	63
5.3. 450°C’de tavllanmış ZnO filmin teorik ve deneysel ψ spektrumları	64
5.4. 500°C’de tavllanmış ZnO filmin teorik ve deneysel ψ spektrumları	64
5.5. 550°C’de tavllanmış ZnO filmin teorik ve deneysel ψ spektrumları	65
6.1. (a) Bir yarıiletkende temel absorpsiyon olayı, (b) Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu	70
6.2. $(\alpha h\nu)^{1/n}$ ’nin $h\nu$ ’ye göre değişimi	73
6.3. a) Tavlanmamış filmin temel absorpsiyon spektrumu b) Tavlanmamış filmin $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimi	74
6.4. a) 450°C’de tavllanmış ZnO filmin temel absorpsiyon spektrumu b) 450°C’de tavllanmış filmin $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimi	75
6.5. a) 500 °C’de tavllanmış ZnO filmin temel absorpsiyon spektrumu b) 500 °C’de tavllanmış filmin $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimi	76
6.6. a) 550 °C’de tavllanmış ZnO filmin temel absorpsiyon spektrumu b) 550 °C’de tavllanmış filmin $(\alpha h\nu)^2 \approx h\nu$ değişimi	77
6.7. Tavlanmış ve tavlanmamış filmlerin dalgaboyuna karşı geçirgenliklerinin grafiği	78
6.8. Tavlanmış ve 450 °C, 500 °C, 550 °C’de tavlanan ZnO filmlerin dalgaboyuna karşı kırılma indisleri	79

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.9. Tavllanmış ve 450 °C, 500 °C, 550 °C’de tavlanan ZnO filmlerin dalgaboyuna karşı sönüm katsayıları.....	80
7.1. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi	81
7.2. Gelen elektron demetinin numune yüzeyi ile etkileşmesi	83
7.3. (a) Tavlınmamış filmin yüzey görüntüsü (b) 450 °C’de tavlınmış ZnO filmin yüzey görüntüsü (c) 500 °C’de tavlınmış ZnO filmin yüzey görüntüsü (d) 550 °C’de tavlınmış ZnO filmin yüzey görüntüsü.....	87
7.4. (a) Tavlınmamış filmin yüzey görüntüsü (b) 450 °C’de tavlınmış ZnO filmin yüzey görüntüsü (c) 500 °C’de tavlınmış ZnO filmin yüzey görüntüsü (d) 550 °C’de tavlınmış ZnO filmin yüzey görüntüsü.....	90
7.5. Tavlınmamış filmin EDS spektrumu.....	92
7.6. (a) 450 °C’de tavlınmış ZnO filmin kristal oluşumu olan bölgesinden alınan EDS spektrumu (b) 450 °C’de tavlınmış ZnO filmin kristal oluşumu olmayan bölgesinden alınan EDS spektrumu	93
7.7. (a) 500 °C’de tavlınmış ZnO filmin kristal oluşumu olan bölgesinden alınan EDS spektrumu (b) 500 °C’de tavlınmış ZnO filmin kristal oluşumu olmayan bölgesinden alınan EDS spektrumu	94
7.8. (a) 550 °C’de tavlınmış ZnO filmin kristal oluşumu olan bölgesinden alınan EDS spektrumu (b) 550 °C’de tavlınmış ZnO filmin kristal oluşumu olmayan bölgesinden alınan EDS spektrumu	95
8.1. Atomik kuvvet mikroskobunun şematik görünümü.....	97
8.2. AFM cihazından alınan sayısal ve görsel parametreler şeması.....	100
8.3. Tavlınmamış filme ait (a)10x10 µm ² boyutlu AFM görüntüleri (b)1x1 µm ² boyutlu AFM görüntüleri	102
8.4. 450 °C’de tavlanan ZnO filmine ait (a) 10x10 µm ² boyutlu AFM görüntüleri (b) 1x1 µm ² boyutlu AFM görüntüleri.....	103

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.5. 500 °C’de tavlanan ZnO filmine ait (a) 10x10 µm ² boyutlu AFM görüntüleri (b) 1x1 µm ² boyutlu AFM görüntüleri.....	104
8.6. 550 °C’de tavlanan ZnO filmine ait (a) 10x10 µm ² boyutlu AFM görüntüleri (b) 1x1 µm ² boyutlu AFM görüntüleri.....	105
9.1. Metal-(n-tipi) yarıiletken kontakında enerji-bant diyagramları ($\phi_m > \phi_s$).....	108
9.2. Metal-(n-tipi) yarıiletken ohmik kontakında enerji-bant diyagramları ($\phi_m < \phi_s$)	110
9.3. Bir metal ve bir n-tipi yarıiletken arasındaki elektron ohmik kontakında ($\phi_m < \phi_s$) enerji seviye diyagramları ve elektron tuzak enerji seviyesi [(a) kontakdan önce, (b) kontakdan sonra].....	112
9.4. Sığ (shallow) tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği	113
9.5. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal (Au-ZnO-Au) yapıların şematik görünüşleri	114
9.6. Tavlammamış Au-ZnO-Au yapısındaki materyalin akım-voltaj grafiği.....	116
9.7. T=450°C’de tavlammış Au-ZnO-Au yapısındaki materyalin akım-voltaj grafiği	117
9.8. T=500°C’de tavlammış Au-ZnO-Au yapısındaki materyalin akım-voltaj grafiği	117
9.9. T=550°C’de tavlammış Au-ZnO-Au yapısındaki materyalin akım-voltaj grafiği	118
9.10. ZnO filmlerinin tavlama sıcaklığına göre öz direnç değişimi grafiği	120

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Bazı II-VI bileşiklerine ait iletkenlik türleri ve yasak enerji aralıkları	22
2.2.	Wurtzite ZnO'in bazı fiziksel özellikleri	24
4.1.	Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen ZnO filmlerinin XRD cihazından elde edilen yapısal parametreleri	51
4.2.	Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen ZnO filmlerinin a, c örgü sabitleri ve c/a oranları.....	55
4.3.	Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen ZnO filmlerinin hesaplanan tane boyutu değerleri	56
4.4.	Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen ZnO filmlerinin, (100) düzlemi için; yarı pik genişlikleri, tane boyutları, makro gerilmeleri ve dislokasyon yoğunlukları	56
5.1.	Spektroskopik elipsometri tekniği ile hesaplanan film kalınlıkları ve diğer parametreleri	65
7.1.	Tavlanmamış filmin ağırlık % ve atomik % değerleri.....	92
7.2.	450 °C'de tavlanan ZnO filminin ağırlık % ve atomik % değerleri	93
7.3.	500 °C'de tavlanan ZnO filminin ağırlık % ve atomik % değerleri	94
7.4.	550 °C'de tavlanan ZnO filminin ağırlık % ve atomik % değerleri	95
9.1.	Düzlemsel formda oluşturulan metal-ZnO-metal yapısındaki filmlerin ℓ ve d değerleri.....	115
9.2.	ZnO filmlerinin hesaplanan öz direnç ve iletkenlik değerleri	120

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
a, c	Örgü sabiti
A	Absorpsiyon
Å	Angstrom
A_n, B_n ve C_n	Cauchy parametreleri
A_k ve B_k	Urbach parametreleri
β	Radyan cinsinden yarı pik genişliği
c	Işığın boşluktaki hızı
cm	Santimetre
°C	Santigrat derece
D	Tane boyutu
d	Düzlemler arası mesafe, kalınlık, metal kontaklar arası uzaklık
d_0	Deformasyonun olmadığı durumlarda düzlemler arasındaki mesafe
e	Elektron yükü
E	Enerji
\vec{E}	Elektrik alan
E_a	Akseptör atomlarının enerji seviyesi
E_C	İletim bandının enerjisi
E_d	Donör atomlarının enerji seviyesi
E_F	Fermi enerjisi
E_{Fi}	Has yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_k	Katkı atomlarının enerji seviyesi
E_V	Valans bandının enerjisi
$\langle e \rangle$	Makro gerilme
F(E)	Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
g	Gram
$g_c(E)$	İletim bandındaki elektronların durum yoğunluğu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
h, \hbar	Planck sabiti, indirgenmiş Planck sabiti (Dirac sabiti)
I	Akım, malzemedeki geçen elektromagnetik dalga şiddeti
I_0	Malzemeye gelen elektromagnetik dalga şiddeti
J	Akım yoğunluğu
\vec{J}_e ve \vec{J}_h	Elektron ve hol akım yoğunluğu
K	Kelvin
k	Sönüm katsayısı
\vec{k}	Dalga vektörü
ℓ	Elektrot boyutu
k_B	Boltzmann sabiti
meV	Milielektronvolt
mm	Milimetre
m_e^*	İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi
m_h^*	Valans bandındaki hollerin etkin kütlesi
n	Kırılma indisi, iletim bandındaki elektron yoğunluğu
n_i	Has yarıiletkenler için elektron yoğunluğu
n_o	Kırılma indisinin gerçel kısmı
N	Ölçüm sayısı
N_A	Akseptör yoğunluğu
N_D	Donör yoğunluğu
nm	Nanometre
p	Valans bandındaki hol yoğunluğu
p_i	Has yarıiletkenler için hol yoğunluğu
rpm	Dakikadaki devir sayısı
rms	Root mean square
R_p	Paralel polarize yansımaya genliği
R_s	Dik polarize yansımaya genliği
R	Yansımaya katsayısı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
R_a	Ortalama pürüzlülük
R_q	rms pürüzlülük
R_{pv}	Pik vadi pürüzlülük
s	Saniye
T	Sıcaklık, geçirkenlik
t	Malzeme kalınlığı
T_c	Kritik sıcaklık
V	Voltaj
V_e	Elektronların sürüklenme hızı
V_h	Hollerin sürüklenme hızı
V_{tr}	Ohmik akımdan SCL akımına geçiş voltajı
V_{TFL}	Tuzakların dolmasına karşı gelen voltaj
w	Yarıiletken filmin kalınlığı
X_i, Y_i	Ölçüm koordinatları
Z_i	Taranan bölgede alınan yükseklik değeri
Z_{mak}	Ölçülen maksimum yükseklik
Z_{min}	Ölçülen minimum yükseklik
α	Lineer absorpsiyon katsayısı
β	Yarı pik genişliği
δ	Dislokasyon yoğunluğu
ψ ve Δ	Elipsometrik parametreler
Δ_p ve Δ_s	Faz
ϕ_m	Metalin iş fonksiyonu
ϕ_s	Yarıiletkenin iş fonksiyonu
λ	Dalga boyu
μ_e	Elektronların mobilitesi
μ_h	Hollerin mobilitesi
μl	Mikrolitre

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
μm	Mikrometre
ν	Frekans
ρ	Özdirenç, yansıma katsayısı oranı
σ	Elektriksel iletkenlik
σ_e	Elektronlar için elektriksel iletkenlik
σ_h	Holler için elektriksel iletkenlik
σ_i	Has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik
σ_{ok}	Has yarıiletkene bağlı bir sabit
σ_k	Katkılı yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik
σ_{ok}	Katkılı yarıiletkene bağlı bir sabit
σ_t	Toplam elektriksel iletkenlik
Ωcm	Ohm santimetre
θ	Gelen ışık ile yansıtıcı düzlem arasındaki açı
θ_B	Bragg açısı
2θ	Kırınım açısı
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
CVD	Kimyasal Buhar Depolama
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
FESEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FWHM	Full Width at Half Maximum
ITO	İndiyum Kalay Oksit
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MSE	Mean Square Error
UV	Ultraviyole

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
SCL	Space Charge Limited
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
XRD	X-Ray Diffraction

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Elektronik endüstrisinde, hafif, az yer kaplayan, güvenilir ve ucuz cihazlara olan ihtiyaç arttıkça, ince film teknolojisi ortaya çıkmıştır. İnce filmler, kalınlığı 1µm veya daha ince olan kaplamalardır. İlk film, “ elektroliz ” yöntemi ile elde edilmiştir. Daha sonra, sırasıyla, Bunsen “ kimyasal reaksiyon ” yöntemiyle, Grove “ glow-discharge sputtering ” yöntemiyle, Faraday “ asal gaz içerisinde buharlaştırma ” yöntemiyle, Nahrwold ve Kundt “ Joule ısıtması ” yöntemiyle ince katı filmler elde etmişlerdir. Ancak, ince katı filmler üzerinde yapılan bu çalışmalar, vakum cihazlarının gelişmesine kadar laboratuvar çalışmaları olarak kalmışlardır (Zor, 1982).

Son yıllarda ince film kaplamalar, çeşitli özellikleriyle teknolojide büyük önem kazanmıştır ve teknolojinin gelişmesiyle beraber kullanım alanları da çeşitlenmiştir. Bu tür kaplamalar, optik özellikleriyle hafıza disklerinde, elektriksel özellikleriyle yarıiletken ve piezoelektrik cihazlarda, mekanik özellikleriyle mikro mekanik cihazlar ve sert kaplamalarda, kimyasal özellikleriyle sensör teknolojilerinde kullanılmaktadır ve bu alanda ulaşılan sınırlar gün geçtikçe daha da ileri gitmektedir (Smith, 1995). İnce filmler arasında, ZnO yarıiletken ince filmler yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri sebebi ile araştırmacıların çok fazla tercih ettiği bir materyaldir. Katkısız ZnO ince filmler, güneş pillerinde, gaz sensörlerinde, yüzey ses dalga devrelerinde ve düz panel göstergelerinde, elektronik ve optoelektronik devre aygıtı olarak kullanılmaktadır.

ZnO yarıiletken ince filmler, düşük maliyetinden, zehirli olmayıp çevre dostu olmasından ve farklı elementlerle kolayca katkılandırılabilmesinden dolayı birçok bilimsel araştırmada kullanılan önemli bir malzemedir. ZnO ince filmler çeşitli yöntemlerle üretilebilirler. Bu yöntemler, kimyasal püskürtme (spray pyrolysis) (Ayouchi, et al., 2003), kimyasal buhar çöktürme (chemical vapour deposition (CVD)) (Phan, et al., 2010), radyo frekans magnetron kopartma (r.f. magnetron sputtering) (Yu,

et al., 2005), sol-jel yöntemlerinden olan döndürerek kaplama (spin coating) (Natsume and Sakata, 2000) ve daldırarak kaplama (dip coating) (Valle, et al., 2004) yöntemleridir. Sol jel yöntemi bilinen en yaygın çözelti yöntemlerinden biridir. Son yıllarda döndürerek kaplama yöntemi, polikristal oksit ince filmler üretmek için kullanılan yöntemler arasında popüler bir yöntem olmuştur (Tsay, et al., 2008). Döndürerek kaplama yöntemi gerekli alet ve ekipman gereksinimi basit olan, ucuz, farklı başlangıç kimyasal maddeleri kullanılabilen, çok katmanlı uygulamalar için de uygun olan bir yöntemdir.

İnce filmlerin yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı teknolojik gelişmelerdeki önemi büyüktür. Bu filmler içerisinde de ZnO bileşiği araştırmacılar tarafından çok fazla rağbet gören bir bileşiktir. Dolayısıyla bu çalışmanın amacı, döndürerek kaplama yöntemini kullanarak, farklı tavlama sıcaklıklarında (450 °C, 500 °C ve 550 °C), cam tabanlar üzerine üretilen ZnO ince filmlerinin, bazı fiziksel (optiksel, elektriksel, yapısal, yüzeysel) özelliklerinin tavlama sıcaklığına bağlı olarak nasıl değiştiğini incelemektir. Bu sebeple, elde edilen ZnO yapısındaki yarıiletken filmlerin kalınlık ve bazı optik parametrelerini (kırılma indisi ve sönüm katsayısı) hesaplamak için spektroskopik elipsometri cihazı kullanılmıştır. Filmlerin yapısal özelliklerini incelemek için, x-ışını kırınım desenleri alınmış ve cihazın verdiği XRD desenlerinden alınan; kırınım açısı (2θ), düzlemler arası mesafe (d) değerleri kullanılarak; örgü sabitleri (a , c), yarı pik genişlikleri (β), tane boyutları (D), dislokasyon yoğunlukları (δ) ve makro gerilmeleri $\langle e \rangle$ hesaplanmıştır. Filmlerin absorpsiyon ve geçirgenlik gibi optik özellikleri UV cihazı ile incelenmiştir. Filmlerin oda sıcaklığındaki optik absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak, yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Filmlerin FESEM görüntüleri alınarak yüzey morfolojileri ve mikro yapıları incelenmiştir. Filmlerin EDS analizleri yapılarak yapıda bulunan elementlerin atomik ve ağırlık olarak yüzdeleri incelenmiştir. Filmlerin topografisi ve yüzey pürüzlülüğü ise, AFM cihazı ile incelenmiştir. Ayrıca, bu filmlerin, iki uç yöntemi kullanılarak alınan akım-voltaj karakteristiklerinden yararlanarak, iletim mekanizmaları, dc elektriksel iletkenlikleri ve özdirençleri hesaplanmıştır. Filmlerin elektriksel iletim türünün n tipi olduğu sıcak uç yöntemiyle belirlenmiştir.

BÖLÜM 2

YARIİLETKENLER

Katılar, elektriksel davranışları bakımından iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç grupta incelenirler. Katıların elektriksel özellikleri, maddeden maddeye büyük oranda değişir. İletkenler elektrik akımını iyi iletirken, yalıtkanlar elektrik akımını iletmezler. Yarıiletkenler ise, mutlak sıfırda ($T=0$ K'de) iyi bir yalıtkan iken, oda sıcaklığındaki ($T= 300$ K'de) elektriksel iletkenlikleri, iletkenlere göre daha zayıf, yalıtkanlara göre ise daha iyi olan maddelerdir. Yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran en belirgin özellik, yarıiletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenliğin artmasıdır. İletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Özdirenç değerleri ise iletkenlikle ters orantılı olarak değişir. İletkenlerin özdirenci sıcaklıkla artarken, yarıiletkenlerde özdirenç sıcaklığın artması ile azalır. Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin elektriksel özdirençleri, 10^{-2} ile 10^9 Ωcm arasında değişir (Kittel, 1996). İyi bir iletken olan metaller ve yalıtkanlar için, elektriksel özdirenç değerleri ise, sırasıyla, yaklaşık 10^{-6} Ωcm ve 10^{14} ile 10^{22} Ωcm dolaylarındadır.

Yarıiletkenler, bütün katı maddeler içerisinde en ilginç, en kullanışlı maddeler arasındadır. Yarıiletken malzemeler ile 1920'li yıllardan beri çalışılmasına rağmen 1940'lı yılların sonunda Shockley, Bardeen ve Brattain adlı kişilerin transistörü icat etmesinden sonra yarıiletkenlerin elektriksel alanda üstün yetenekleri fark edilmiştir. Transistörün icadı ve birbirini takip eden diğer benzer birçok gelişme sayesinde katıhal fiziğinde en etkin şekilde çalışılan malzemeler yarıiletkenler olmuştur. Böylece katıların elektiksel özellikleri hakkında pek çok yeni şey öğrenilmiş, bu bilgilerle daha yeni ve de daha etkili cihazların tasarlanması mümkün olmuştur (Omar, 1975).

Kimyasal ve fiziksel özellikleri farklı olan çok sayıda yarıiletken malzeme bulunmaktadır. Bu malzemeler periyodik tabloda birçok sınıfta gruplandırılırlar. En iyi

bilinen sınıfı, silisyum ve germanyum elementlerinin de içinde bulunduğu IV. grup elementleridir (Omar, 1975).

Yarıiletkenlerin diğ er bir grubu ise, III-V grubu bileşikleridir. Periyodik tablonun üçüncü sütununda yer alan bir element ile beşinci sütununda yer alan bir element bir araya getirilerek III-V grubu yarıiletken bileşiklerini oluştururlar. GaAs ve InSb gibi bileşikler bu grubun en iyi bilinen bileşikleridir. Ayrıca, GaP, InAs, GaSb gibi III-V grubu bileşikleri de vardır.

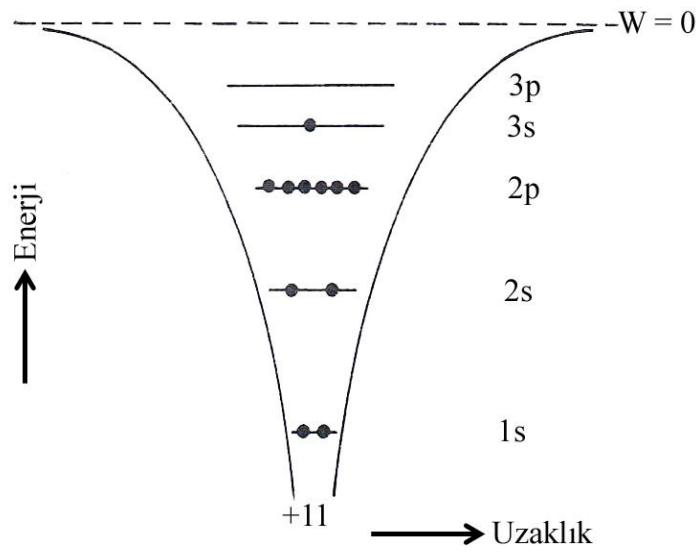
Sonraki zamanlarda diğ er bir yarıiletken grubu olan II-VI bileşikleri araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Periyodik tablonun ikinci sütununda yer alan bir element ile altıncı sütununda yer alan bir element bir araya getirilerek II-VI yarıiletken bileşikleri elde edilir. Bu grubun örnekleri; ZnO, ZnS ve CdS gibi bileşiklerdir. Bu tür ikili yarıiletken kristallerden başka, I-III-VI, II-III-VI grubu elementleri kullanılarak üçlü veya dördü yarıiletken bileşikler de elde edilmiştir (Kittel, 1996; Kul, 1996; Peker, 1999). SiC ise dördüncü grup elementlerin birleşmesi ile oluşan IV-IV grup yarıiletken bileşikleridir (Omar, 1975).

Yarıiletken maddeler kullanılarak yapılabilen aygıtlar arasında, transistörleri, diyotları, fotovoltaiik pilleri ve dedektörleri sayabiliriz. Bu aygıtlar devre elemanı olarak tek başlarına kullanılabilirler veya entegre devrelerin bir parçası olabilirler (Kittel, 1996).

2.1. Katılarda Bant Oluşumu ve Bant Yapısı

Katıların elektriksel özellikleri, Sommerfeld ve Bloch (1934) tarafından ileri sürülen enerji bantları teorisi ile açıklanmaktadır. Atomlar birbirlerinden sonsuz uzaklıkta tek başlarına bulduklarında birbirlerinden bağımsızdırlar ve atomdaki her bir elektronun kendine ait enerji seviyesi vardır. Elektronlar bu enerji seviyelerinde Pauli dışarlama ilkesine göre dizilirler. Örneğ in, Ş ekil 2.1'deki sodyum atomuna ait elektron enerji seviyelerini gösteren diyagrama dikkat edilirse, sodyumun 11

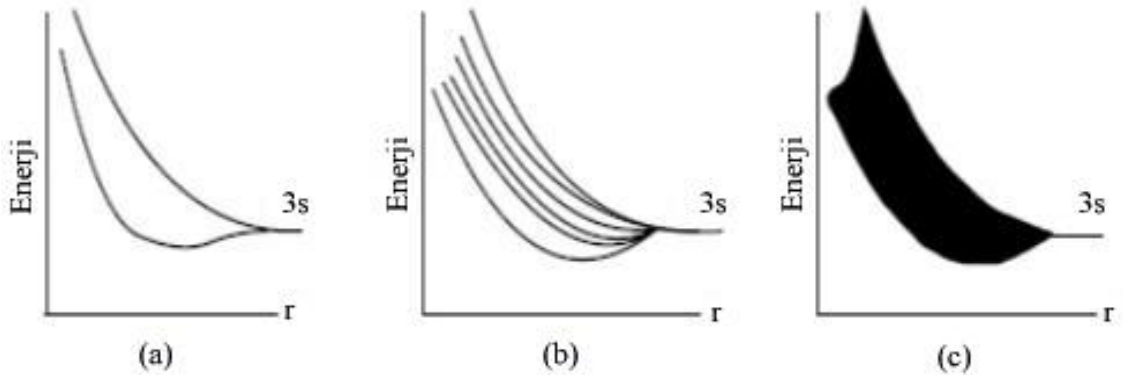
elektronunun, Pauli dışarlama ilkesine göre dizilip 1s, 2s, 2p, seviyelerinin tam dolduğu, 3s seviyesinin tam dolmadığı ve 3p seviyesinin ise boş kaldığı görülür. Tam dolu olmayan 3s'deki elektron valans elektronu olup, sodyumun kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Diğer elektronlar ise çekirdeğe daha sıkı bağlı olduklarından ısısal, optik ve kimyasal işlemlere kolayca katılamazlar.



Şekil 2.1. Sodyum atomuna ait elektron enerji seviyeleri (Büget, 1984).

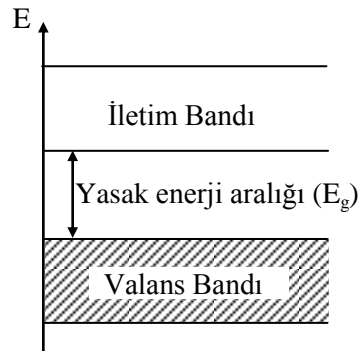
İki özdeş sodyum atomu birbirine yaklaştığında ise, en dış kısımdaki aynı enerji seviyesine sahip elektronlar (3s elektronları) birbirleriyle etkileşmeye başlar. Bu durum elektronların enerji seviyelerini etkiler ve dalga fonksiyonları üst üste gelmeye başlar. Bu iki atom arasındaki etkileşme yeterince kuvvetli olduğunda Şekil 2.2.(a)'da olduğu gibi iki farklı 3s seviyesi oluşur. Çok sayıda atom katıyı oluşturmak için bir araya getirildiğinde de benzer olay katlanarak meydana gelir ve Pauli ilkesine göre aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamayacağından atomik enerji seviyeleri yarılmaya başlar. Örneğin, Şekil 2.2.(b)'de görülen birbirine çok yakın altı atomun enerji seviyelerindeki yarılmalar incelenirse, sistemin altı tane 3s enerji seviyesi ve altı tane üst üste örtüşen dalga fonksiyonu vardır. Şekil 2.2.(c)'de gösterilen çok daha fazla

sayıda atom (10^{23} atom/cm³ mertebesinde) bir araya geldiğinde ise, enerji seviyelerindeki yarılmalarda komşu seviyeler arasındaki mesafe o kadar küçülür ki enerji seviyeleri sürekli bir bant şeklinde gösterilir. Bu sebeple atomdaki elektronların enerji seviyeleri katılarda enerji bandları ile ifade edilir. Dolayısıyla tanımlanan bu enerji bandında, katıdaki atom sayısı kadar 3s enerji seviyesi olacaktır. Enerji bandı genişliği birkaç eV mertebesinde dir.



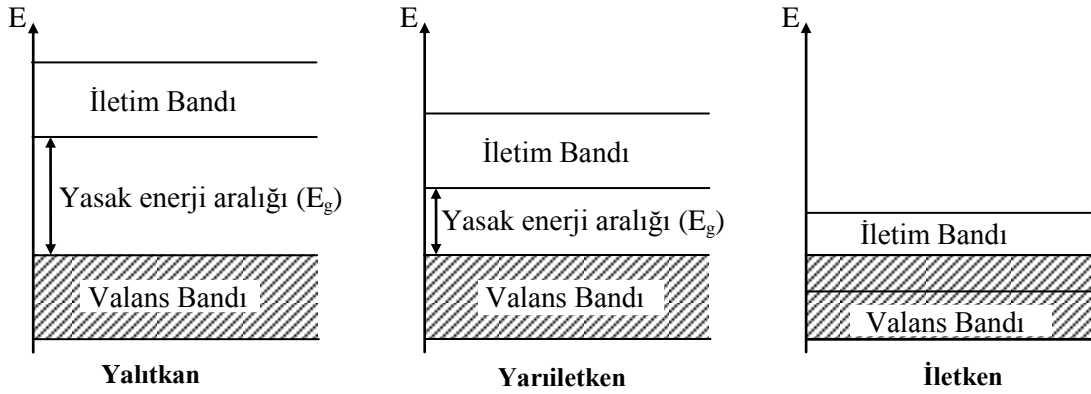
Şekil 2.2. (a) İki sodyum atomu birbirine yaklaştığında 3s seviyesinin yarılmaya başlaması (b) Altı sodyum atomu bir araya getirildiğinde 3s seviyelerinin yarılmaya başlaması (c) Katı kristal oluşturmak üzere çok sayıda sodyum atomu toplandığında 3s bandının meydana gelişi (Serway, 1996).

Elektronların bulunmadığı bölgelere yasak band bulunduğu bölgelere ise izinli band denilir. İçteki bandlar tamamen dolu olduğundan katı hakkında bilgi vermez. Enerji band teorisi en dıştaki üç band ile ifade edilir. Bu bandlar Şekil 2.3'te görüldüğü gibi iletim bandı, yasak band (yasak enerji aralığı) ve valans bandı olarak isimlendirilir.



Şekil 2.3. Enerji band teorisi.

Katıların enerji bant teoremine göre, valans bandı tamamen dolu ve iletim bandı tamamen boş olan katılara yalıtkan adı verilir. Yalıtkanlarda bu iki bant arasındaki yasak enerji aralığının ($E_g \geq 4$ eV) büyük olması nedeniyle elektronların valans bandından iletim bandına geçmeleri olanaksızdır. Yasak enerji aralığı daha küçük olan ($E_g \leq 4$ eV) katılara da yarıiletken adı verilir. Yarıiletkenler $T=0$ K'de iletim bandı boş, valans bandı dolu olduğu için yalıtkanlardır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise valans bandından iletim bandına elektron geçebileceği için iletkenlik özelliği kazanırlar. Valans bandı ile iletim bandının üst üste bindiği katılara ise iletken denir. İletkenlerde ise iletim bandı ile valans bandı çakışık olduğu için iletim bandında her zaman elektronlar bulunmaktadır. Şekil 2.4'te yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlerin enerji bant yapısı gösterilmektedir (Kittel, 1996).



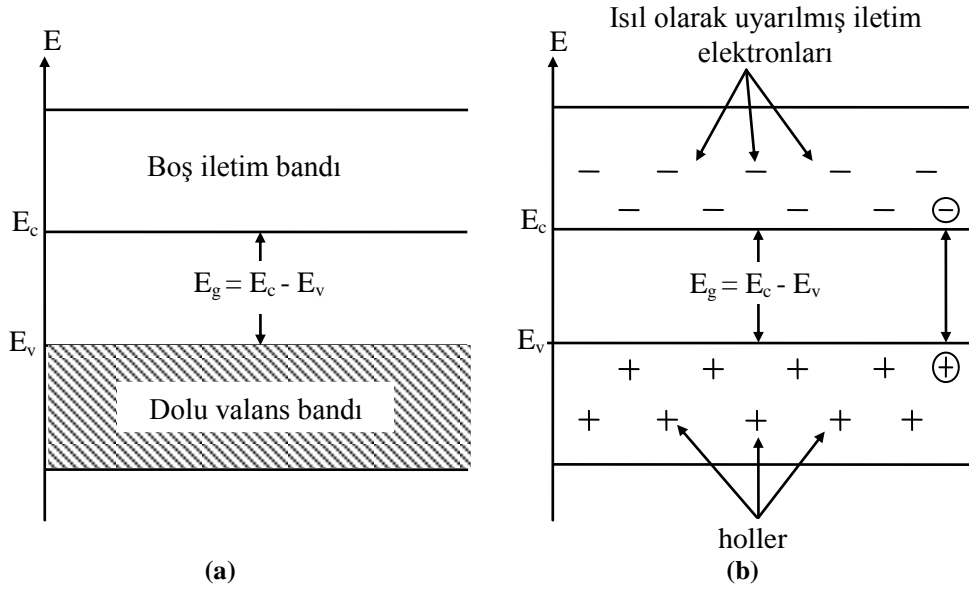
Şekil 2.4. Enerji bant teoremine göre yalıtkan, yarıiletken ve iletken gösterimi.

2.2. Yarıiletken Türleri

Yarıiletkenler uygun katkı atomları ile katkılı oldukları zaman, elektriksel özelliklerinde büyük bir değişiklik gözlenmektedir. Bu nedenle, yarıiletkenler, katkı durumlarına göre, has (intrinsic) ve katkılı (extrinsic) yarıiletkenler olmak üzere iki grupta incelenirler.

2.2.1. Has yarıiletkenler

Has yarıiletkenler, içerisinde yabancı bir katkı atomu bulunmayan yarıiletkenlerdir. Has yarıiletkenlerde iletim bandındaki her elektrona karşı valans bandında bir hol (deşik) bulunmaktadır. Dolayısıyla bu yarıiletken türünde iletim bandındaki elektron sayısı (n), valans bandındaki hol sayısına (p) eşittir ($n=p$). Has yarıiletkenler olarak en iyi bilinen silisyumda $n=p=10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ve germanyumda ise $n=p=10^{13} \text{ cm}^{-3}$ civarındadır (Büget, 1984).



Şekil 2.5. Has yarıiletkenin farklı sıcaklıklardaki iletim ve valans bandı a) $T = 0K$, b) $T > 0K$.

Has yarıiletkenlerin enerji bantlarının basitleştirilmiş yapısı Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Burada E_c iletim bandının enerjisini, E_v valans bandının enerjisini, E_g ise yasak enerji aralığını göstermektedir ve $E_g = E_c - E_v$ değerindedir.

Şekil 2.5.(a)'da görüldüğü gibi has yarıiletkenlerin $T = 0 K$ 'de valans bandı (değerlik bandı) tamamen doludur. Valans bandından yasak enerji aralığı kadar yukardaki iletim bandı ise tamamen boştur. Dolayısıyla yarıiletkenler, mutlak sıfır

sıcaklığında elektriksel özellikleri bakımından yalıtıkandırlar. Sıcaklık $T=0$ K'den itibaren yükseltirse (Şekil 2.5.(b)), en az yarıiletkenin yasak enerji aralığı kadar ısı enerji kazanan elektronlar, önlerindeki yasak enerji bandını aşarak, valans banddan iletim bandına geçerler. Valans bandından iletim bandına geçen bu elektronlar, valans bandında hol adı verilen boşluklar bırakırlar. Bu holler, valans bandındaki diğer elektronlar tarafından doldurulurlar. Dolayısıyla, hol ile elektron yer değiştirmiş olur. Yani, pozitif yüklü olan hol, valans bandı içinde hareket etmiş olur. Böylece, yarıiletkenlerde, iletim bandında elektronlar ve valans bandında da holler hareket ederek ilettime katkıda bulunurlar. Madde üzerine bir elektrik alanın uygulanması, ışık düşürülmesi gibi işlemler de benzer sonucu vererek maddeyi iletken duruma getirir.

2.2.1.1. Has yarıiletkenlerde fermi enerjisi

Bir yarıiletkende ısı uyarlma ile valans bandındaki bir elektron iletim bandına çıkarsa, valans bandında bu elektrona karşılık sadece bir tane hol oluştuğu için iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n) valans bandındaki hol yoğunluğuna (p) eşittir ve çarpımları sabit olur.

$$n.p=n_i^2(T) \quad , \quad n=p=n_i(T) \quad (2.1)$$

Denklem (2.1)'de verilen eşitlikte hol ve elektron yoğunlukları çarpımı sadece sıcaklığın bir fonksiyonudur. n_i has yarıiletkenler için taşıyıcı yük yoğunluğudur (McKelvey, 1966; Sze, 1981).

Elektronlar ve holler, yarıiletkenlerde fermi istatistiğine göre bir dağılım gösterirler. Fermi istatistiği, Pauli dışarlama ilkesine dayanır ve bir enerji seviyesinin dolu olmasını bir olasılık faktörü ile tanımlar. Bu olasılık faktörüne fermi faktörü denir. Fermi faktörü, dolu olma olasılığı söz konusu edilen seviyenin enerjisini, belirli bir referans enerjiye göre tanımlayan bir terim içerir. Referans enerji aslında var olmayan, iletim ve valans bantlarındaki taşıyıcı sayısına göre yasak enerji bölgesinde konum alan hayali bir seviye olup fermi enerji seviyesi adını taşır. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

taşıyıcıların yoğunluğunu belirlemede kullanılır. Buna göre herhangi bir E enerji seviyesinin dolu olma olasılığını tanımlayan Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu,

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}} \quad (2.2)$$

bağıntısı ile verilir. Burada E_F Fermi enerjisi, k_B Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Fermi enerji seviyesi (E_F), bir katıda mutlak sıfır ($T=0$ K) sıcaklığında elektronların bulunabileceği en yüksek enerji seviyesi olarak tanımlanır ve yasak enerji aralığında bulunur.

$T \rightarrow 0$ K iken, Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu, Fermi enerjisinden küçük ($E < E_F$) veya Fermi enerjisinden büyük ($E > E_F$) olduğu durumlarda,

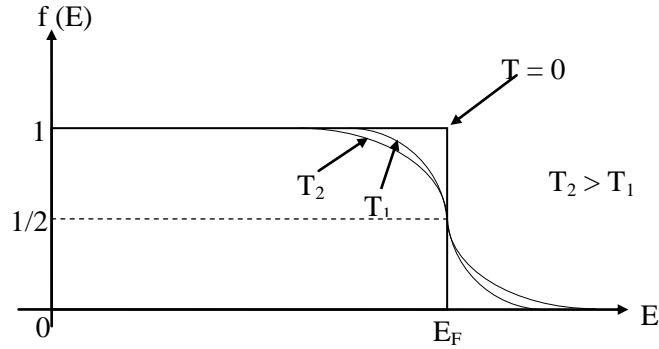
$$E < E_F \text{ için, } (E-E_F)/k_B T \rightarrow -\infty$$

$$E > E_F \text{ için ise, } (E-E_F)/k_B T \rightarrow \infty \text{ olur. Böylece;}$$

$$E < E_F \text{ için, } F(E) = 1$$

$$E > E_F \text{ için, } F(E) = 0$$

olur. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonuna göre, bir katıda E enerji seviyelerinin E_F referans alınarak elektronlar tarafından işgal edilme olasılığının değişimi Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Şekilde $T=0$ K'de, E_F enerji seviyesinin altındaki tüm enerji seviyelerinin elektronlar tarafından doldurulduğu, E_F enerji seviyesinin üstündeki tüm enerji seviyelerinde ise elektronun bulunmadığını görülmektedir. $T > 0$ K durumlarında, sıcaklık yükseltirken yüksek enerjili durumların elektronlar tarafından işgal edilme olasılığı artmaktadır. Sıcaklık göz önüne alınmaksızın, Fermi enerji seviyesinde ($E = E_F$), $F(E) = 1/2$ 'dir. Yani, Fermi enerji seviyesinin işgal edilme olasılığı, daima $1/2$ 'ye eşittir.



Şekil 2.6. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu (Peker, 2000).

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu $F(E)$, $(E-E_F) \gg k_B T$ olması durumunda Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür. Böylece denklem (2.2),

$$F(E) = e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}} \quad (2.3)$$

şeklinde olur. Yarıiletkenlerde, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler için bu dağılım fonksiyonu kullanılır. İletim bandındaki elektron yoğunluğu,

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) F(E) dE \quad (2.4)$$

bağıntısı ile bulunur. $g_c(E)$ iletim bandındaki elektronların durum yoğunluğudur ve $g_c(E)$,

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (2.5)$$

ifadesi ile tanımlanır. Burada, m_e^* iletim bandındaki elektronların etkin kütlesi ve E_c iletim bandının en alt enerji seviyesidir. Denklem 2.5, denklem 2.4'te yerine yazılırsa,

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_F}{k_B T}} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (2.6)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntının integrali alınırsa,

$$n = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_F - E_c}{k_B T}} \quad (2.7)$$

ifadesi elde edilir. E_F biliniyorsa bu denklem iletim bandındaki elektron yoğunluğunu verir.

Valans bandındaki hol yoğunluğu, denge durumundaki hol dağılım fonksiyonu olan $1-F(E)$ ifadesinden türetilebilir.

$$1 - F(E) = 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}} = \frac{1}{e^{\frac{E - E_F}{k_B T}} + 1} \quad (2.8)$$

biçiminde yazılır. $E_F - E \gg k_B T$ olmak üzere,

$$1 - F(E) \approx e^{\left(\frac{E - E_F}{k_B T} \right)} \quad (2.9)$$

olur. Valans bandındaki hol durumlarının yoğunluğu olan g_v ,

$$g_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} \quad (2.10)$$

ifadesiyle tanımlanır. Burada m_h^* , valans bandındaki hollerin etkin kütlesi ve E_v valans bandının en üst enerji seviyesidir. Valans bandındaki hol yoğunluğu olan p ,

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} g_h(E) (1 - F(E)) dE = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{\left(\frac{E_v - E_F}{k_B T} \right)} \quad (2.11)$$

bağıntısı ile bulunur. n ve p için bulunan sonuçların çarpımı, $E_g = E_c - E_v$ enerji aralığı için denge bağıntısını verir.

$$np = 4\left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^3 (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (2.12)$$

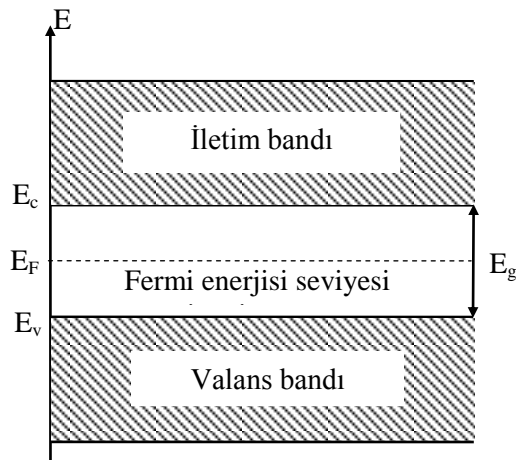
olur. Has bir yarıiletkende elektron sayısı hol sayısına eşittir. Çünkü iletim bandındaki her elektrona karşılık valans bandında bir hol bulunur. $n.p=n_i^2(T)$ olduğu hatırlanırsa has yarıiletkenler için elektron ve hol yoğunluğu,

$$n_i = p_i = 2\left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (2.13)$$

bulunur. Denklem (2.13)'te elektron ve hol yoğunluğunun has yarıiletkenlerde $E_g/2k_B T$ 'ye üstel olarak bağlı olduğu görülmektedir. Has yarıiletkenler ($n = p$) için Fermi enerji seviyesi E_{Fi} ,

$$E_{Fi} = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \quad (2.14)$$

ile ifade edilir. Has yarıiletkenlerde, elektron ve hol etkin kütleleri $m_h^* = m_e^*$ kabul edildiğinde $E_{Fi} = 1/2 E_g$ haline dönüşür ve fermi enerji düzeyi yasak enerji aralığının ortasında olur. Bu durum Şekil 2.7'de gösterilmektedir. Etkin kütlelerin farklı olduğu durumda ise, fermi enerji seviyesi bir banda doğru kayma gösterir (Kittel, 1996).



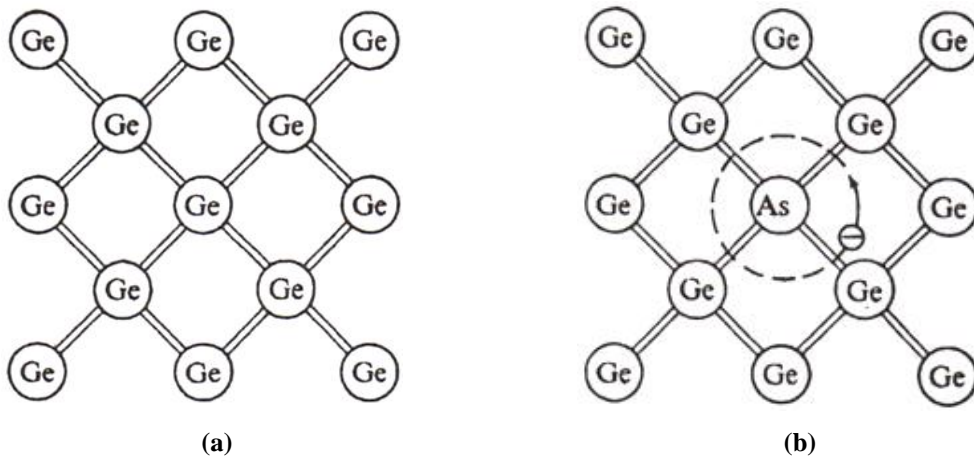
Şekil 2.7. Has yarıiletkenler için Fermi enerji seviyesi.

2.2.2. Katkılı yarıiletkenler

Yarıiletkenleri, elektronik alanında vazgeçilmez kılan özellikleri, elektriksel özelliklerine istenilen şekilde müdahale edilebilmesidir. Yarıiletkenler uygun katkı atomları ile uygun teknikler kullanılarak katkılandıklarında elektriksel özellikleri büyük ölçüde değişir. n tipi ve p tipi olmak üzere iki tür katkılı yarıiletken vardır. Teknolojide kullanılan yarıiletkenlerin çoğu katkılı yarıiletkenlerden oluşmaktadır.

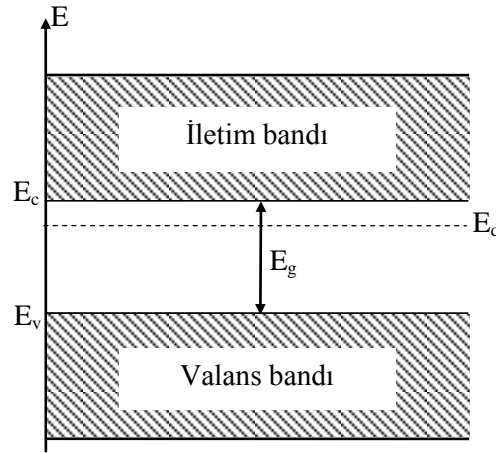
2.2.2.1. n- tipi yarıiletkenler

Germanyum veya silisyum gibi saf yarıiletkenlere V. grup elementlerinden olan fosfor (P), arsenik (As) veya antimuan (Sb) elementlerinin katkılanması ile n tipi yarıiletkenler elde edilir. Şekil 2.8.(a)'da görüldüğü gibi saf germanyum atomları komşusu olan dört germanyum atomu ile kovalent bağ yapar. Bağlar iki elektron içerdiğinden çift çizgiyle gösterilmiştir. Tüm elektronlar bağa katıldıkları için bir elektronun iletim bandına çıkabilmesi için E_g 'ye eşit veya büyük bir enerjiye ihtiyaç vardır. Şekil 2.8.(b)'de görüldüğü gibi, germanyum kristali içerisine periyodik tablonun V. grup elementlerinden olan arsenik katkılanırsa, As'in beş valans elektronundan dört



Şekil 2.8. (a) Saf germanyum yapısı (b) Katı germanyum içine beş valanslı arseniğin katkılanması (Taylor and Zafaritos, 1996).

tanesi germanyum atomları ile kovalent bağ yapar. Beşinci elektron çok zayıf elektrostatik kuvvetlerle arsenik (As) atomuna bağlıdır. Küçük bir enerji ile bu elektron arsenik atomundan kopabilir. Dolayısıyla yasak enerji değeri E_g 'den çok daha küçük bir enerji (0,01 eV) ile iletim bandında bir elektron oluşturulabilir. İletim bandında oluşan bu elektrona karşı valans bandında bir hol oluşmaz. Burada, arsenik atomu elektron verdiği için donör atomu olarak isimlendirilir (Taylor and Zafaritos, 1996). Donör atomlarının enerji seviyesi (E_d), Şekil 2.9'daki enerji band diyagramında gösterilmektedir.

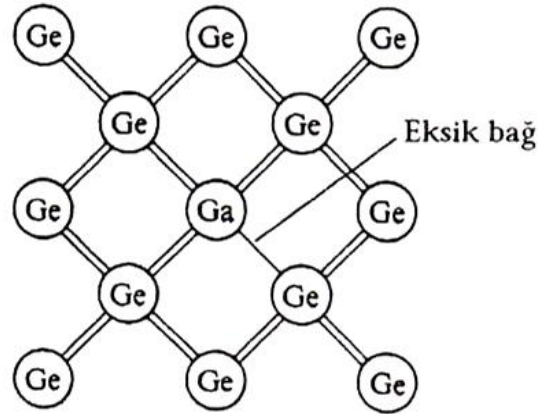


Şekil 2.9. Bir yarıiletkenin donör enerji seviyesi E_d .

Donör atomları ile katkılanan yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu (n), hol yoğunluğundan (p) daha büyük olduğundan bu tür yarıiletkenlere n tipi yarıiletkenler denir. n tipi yarıiletkenlerde elektronlar çoğunluk taşıyıcı, holler ise azınlık taşıyıcı olarak isimlendirilir.

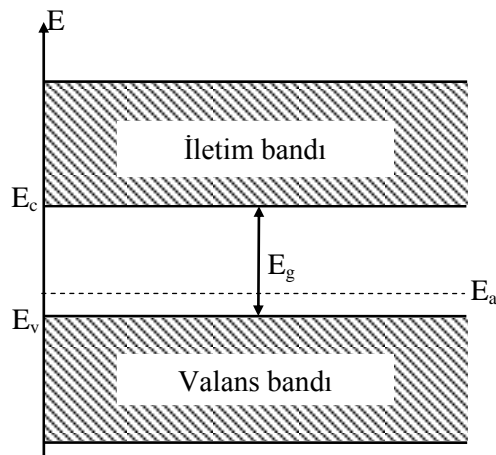
2.2.2.2. p-tipi yarıiletkenler

Germanyum veya silisyum gibi saf yarıiletkenlere III. grup elementlerinden olan indiyum (In), galyum (Ga), bor (B) ve alüminyum (Al) elementlerinin katkılanması ile p tipi yarıiletkenler elde edilir (Taylor and Zafaritos, 1996).



Şekil 2.10. Galyum katkılanmış germanyum kristali (Taylor and Zafaritos, 1996).

Şekil 2.10'da görüldüğü gibi, germanyum kristali içerisine periyodik tablonun III. grup elementlerinden olan galyum katkılanırsa, galyumun üç valans elektronu germanyum atomları ile kovalent bağ yapar. Kristalde bir örgü boş kalır. Komşu atomlardan bir elektron az bir enerji ile buraya gelebilir. Dolayısıyla yasak enerji aralığından daha küçük bir enerji ile valans bandda hol oluşur. Valans bandda oluşan bu hole karşılık iletim bandında bir elektron oluşmaz. Burada, galyum atomu, elektron aldığı için akseptör atomu olarak isimlendirilir. Akseptör atomlarının enerji seviyesi (E_a), Şekil 2.11'deki enerji band diyagramında gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Bir yarıiletkende akseptör enerji seviyesi (E_a).

Akseptör atomları ile katkılanan yarıiletkenlerde hol yoğunluğu (p), elektron yoğunluğundan (n) daha büyük olduğundan bu tür yarıiletkenlere p tipi yarıiletkenler denir. p tipi yarıiletkenlerde holler çoğunluk taşıyıcı, elektronlar ise azınlık taşıyıcı olarak isimlendirilir.

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi E_F ,

$$E_F = E_{Fi} + kT \sinh^{-1} \left(\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right) \quad (2.15)$$

bağıntısı ile verilir. Burada, N_D ve N_A sırasıyla, donör ve akseptör yoğunluklarıdır. E_{Fi} ise, has yarıiletkenlerdeki Fermi enerji seviyesidir.

Bu çalışmada elde edilen ZnO ince filmlerinin iletkenlik tipleri pratik bir yöntem olan sıcak-uç (hot-probe) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bu yöntemde iletim tipi belirlenecek yarıiletkenin yüzeyine aralarında belli bir uzaklık olacak şekilde iki metal uç dokundurulur. Uçlardan birisi ısıtılır, diğeri ise oda sıcaklığında bırakılır. Böylece yarıiletkenin ısınan bölgesindeki serbest yükler kazandıkları termal hızla soğuk uca doğru hareket ederler. Uçlara bir voltmetre bağlanıp pozitif uç ısıtılırsa voltmetrenin pozitif yönde sapması, yarıiletken materyalin n-tipi olduğunu ya da voltmetrenin negatif yönde sapması yarıiletken materyalin p-tipi olduğunu gösterir. Bu yöntem yardımıyla elde edilen ZnO yarıiletken filmlerin n-tipi iletkenlik özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

2.3. Elektriksel İletkenlik ve Mobilite

Bir maddenin elektriksel iletkenliğinde rol oynayan önemli parametreler, serbest yüklerin sayısı ve serbest yüklerin bu ortamdaki hareket yeteneğidir (mobilite). Mobilite birim elektrik alanda serbest yüklerin sürüklenme hızının büyüklüğüdür. Yarıiletken materyallerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler ile sağlanır (Kittel, 1996).

$$\mu_e = \frac{V_e}{E} \quad (2.16)$$

$$\mu_h = \frac{V_h}{E} \quad (2.17)$$

(2.16) ve (2.17) denklemlerinde tanımlanan μ_e , elektronların mobilitesini, μ_h , hollerin mobilitesini, V_e , elektronların sürüklenme hızını, V_h , hollerin sürüklenme hızını ve E , uygulanan elektrik alanı göstermektedir. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu \vec{J} ,

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = -en\vec{V}_e + ep\vec{V}_h \quad (2.18)$$

ifadesi ile verilir. Bu denklemde verilen \vec{J}_e , elektronların oluşturduğu akım yoğunluğu, \vec{J}_h , hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu, e , elektronların yüklerini, n , elektron yoğunluğunu, p , hol yoğunluğunu göstermektedir. Ayrıca, denklem (2.18) bir yarıiletkende elektrik akımından hem elektronların hemde hollerin sorumlu olduğunu ifade etmektedir (Omar, 1975; Kittel, 1996).

Bir yarıiletkene elektrik alan uygulanması halinde, elektronlar uygulanan elektrik alana zıt, holler ise elektrik alan yönünde hareket ederler. Mobilite cinsinden bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu ise,

$$\vec{J} = e(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} \quad (2.19)$$

bağıntısı ile verilir. Birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlanan elektriksel iletkenlik σ ,

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2.20)$$

ifadesi ile bulunur. Denklem (2.19)'dan yararlanarak bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam elektriksel iletkenlik (σ),

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2.21)$$

bağıntısı ile yazılır. Bu denklemde verilen σ_e , elektronlar için elektriksel iletkenlik, σ_h ise, holler için elektriksel iletkenliği göstermektedir. Denklem (2.21)'den de görüldüğü üzere elektriksel iletkenlik taşıyıcıların yoğunluklarına ve mobilitelerine bağlıdır (Omar, 1975).

Has yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunlukları birbirine eşittir ($n=p=n_i$). Has bir yarıiletkende elektriksel iletkenlik, valans bandında hollerin oluşturduğu iletkenlik ile iletkenlik bandında elektronların oluşturduğu iletkenlikler toplamına eşit olacağından has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik,

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h) \quad (2.22)$$

bağıntısı ile verilir. Denklem (2.13)'te verilen n_i bağıntısı denklem (2.22)'de yerine yazılırsa, elektriksel iletkenlik σ_i ,

$$\sigma_i = 2e(\mu_e + \mu_h) \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (2.23)$$

elde edilir. Eksponansiyel terimin dışındakiler σ_{oi} ile gösterilirse, has yarıiletken için elektriksel iletkenlik σ_i ,

$$\sigma_i = \sigma_{oi} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (2.24)$$

şeklinde ifade edilir. Katkılı yarıiletkenlerde ise elektriksel iletkenlik σ_k ,

$$\sigma_k = \sigma_{ok} e^{-\frac{E_k}{k_B T}} \quad (2.25)$$

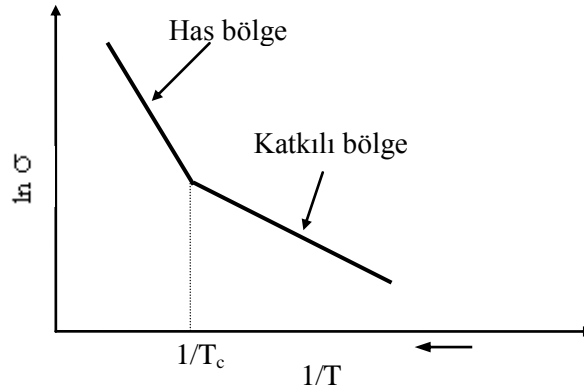
şeklinde yazılabilir. Burada E_k , katkı atomlarının enerji seviyesi, σ_{ok} , ise katkı yarıiletkene bağlı bir sabittir.

Bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik σ_t ,

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_k = \sigma_{oi} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} + \sigma_{ok} e^{-\frac{E_k}{k_B T}} \quad (2.26)$$

biçiminde yazılabilir. Yüksek sıcaklıklarda ilk terim etkili olur ve yarıiletken has yarıiletken özelliği taşır. Ancak düşük sıcaklıklarda ikinci terim etkili olur ve katkı bölgesine geçiş olur (Mott and Davis, 1971).

Denklem (2.26)'nın anlaşılması için, Şekil 2.12'de gösterilen katkı yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişimi grafiğinden yararlanılır.



Şekil 2.12. Katkı yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin sıcaklığın tersine göre değişimi.

Şekil 2.12'den görüldüğü gibi, belirli bir sıcaklıktan sonra, eğrinin eğimi değişmektedir. Eğrinin değiştiği sıcaklık, kritik sıcaklık (T_c) olarak adlandırılır. Buna göre, düşük sıcaklıklardan T_c sıcaklığına kadar olan bölgede katkı atomlarından gelen taşıyıcılar ve T_c sıcaklığından daha büyük sıcaklıkların olduğu bölge ise has yarıiletken atomlarından gelen taşıyıcılar iletkenliği belirler. Katkı atomlarının iyonlaşma enerjileri (E_d ve E_a) küçük olduğu için, düşük sıcaklıklarda bile katkı atomları hemen iyonize olacaktır. Bu durumda, elektriksel iletkenliği, donör enerji seviyesinden iletim

bandına veya valans bandından akseptör enerji seviyesine geçen elektronlar sağlayacaktır. Bu nedenle, düşük sıcaklık bölgesinde elektriksel iletkenlikteki artış, katkı atomlarından kaynaklanmaktadır ve bu bölge katkılı bölge olarak adlandırılır. Diğer yandan, T_c kritik sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda ise, katkı atomları tamamen iyonlaşmış olacağından, elektriksel iletkenliği, valans bandından iletim bandına geçen elektronlar sağlayacaktır. Bu bölgede, katkı atomlarının taşıyıcı yoğunluğunda bir artış olmayacağından, iletim, yarıiletkenin yapısal özelliği olan has iletkenliktir ve bu nedenle de, T_c sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklardaki bölge has bölge olarak adlandırılır. Ayrıca, has bölgenin ve katkılı bölgenin eğimleri, denklem (2.26)'daki, E_g ve E_k 'nın büyüklükleri hakkında bilgi verir (Solymar and Walsh, 1970; Rose, et al., 1986).

2.4. ZnO Yarıiletken Bileşikleri

Silisyum (Si) ve germanyum (Ge) gibi IV. grup elementleri iyi bilinen yarıiletken malzemelerdir. Ancak Si ve Ge elementlerinin indirek bant geçişli yapıya, düşük mobilite ve iletkenliğe sahip olması sebebiyle yüksek hız, yüksek güç ve yüksek frekans gerektiren uygulamalara olan gereksinim arttıkça bu yarıiletkenlerin optoelektronik cihazlar için yeterli olmadığı görülmüştür. Çünkü optoelektronik cihazlar için direk bant geçişli yapıda yarıiletkenler gereklidir. Direk bant geçişli yapıdaki yarıiletkenler genellikle III-V veya II-VI grubu bileşikleridir. III-V grubu yarıiletkenler yasak enerji aralıkları sebebiyle optoelektronik uygulamalarda 500 nm ve üzeri dalgaboylarıyla sınırlıdır (Singh, 1994). Dolayısıyla, mavi ve morötesi bölgede çalışan aygıtların yarıiletkenlerden üretilebilmesi için, farklı malzeme arayışı II-VI grubuna ait bileşik yarıiletkenlerin üretilmesine neden olmuştur.

II-VI grubu yarıiletken bileşiklerini daha ucuz ve daha basit yöntemlerle büyütebilme imkânı arttıkça bu bileşiklere olan ilgi daha da artmıştır. Bu yüzden II-VI bileşikleri ileride yapılacak uygulamalar için gelecek vaat eden yarıiletkenlerdir.

2.4.1. II-VI bileşikleri

II-VI bileşiklerinin 1,8-4 eV arasında değişen bir enerji bant aralığı vardır. Periyodik cetvelin IIB grup elementlerinden olan Zn, Hg, Cd ile, VIA grup elementlerinden olan O, S, Te ve Se kendi aralarında on iki tane ikili bileşik oluştururlar. Bu bileşikler ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdSe, CdS, CdTe, HgTe olarak sıralayabiliriz. Bu grup bileşikler yasak enerji aralıklarının geniş bir bölgeyi kapsamamasından dolayı, teknolojiye ve bilimsel çalışmalarda oldukça fazla kullanılmaktadırlar. II-VI bileşiklerinin teknolojiye uygulamaları arasında; infrared dedektörlü görüntü sistemlerini, yüksek enerjili radyasyon dedektörlerini, televizyon ve kamera tüplerindeki fotoiletken görüntü dedektörlerini, güneş pillerini, lazerleri, elektrolüminesans diyotlarını sıralayabiliriz.

Çizelge 2.1. Bazı II-VI bileşiklerine ait iletkenlik türleri ve yasak enerji aralıkları.

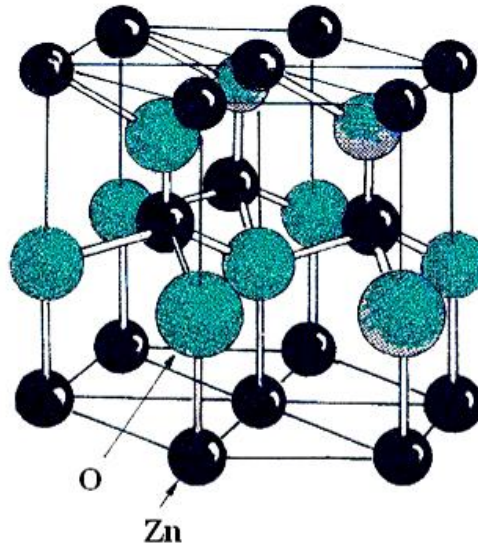
Materyal	İletkenlik tipi	E_g (eV)
CdS	n	2,42
CdSe	n	1,74
ZnO	n	3,2 – 3,3
ZnS	p	3,66
ZnSe	n	2,67
ZnTe	n	2,25

Çizelge 2.1 bazı II-VI bileşiklerine ait iletkenlik türlerini ve yasak enerji aralıklarını göstermektedir. Geniş bant aralığına sahip olan II-VI bileşikler, optoelektronik cihazlarda, özellikle ışık yayan cihazlarda görünür ışığın kısa dalga boylu olduğu bölgede, uygun direkt bant aralık enerjisine sahip olması yüzünden kullanılırlar (Yuonesi and Pakdel, 2010).

2.4.2. ZnO bileşiminin özellikleri

Çinko oksit, formülü ZnO olan inorganik bir bileşiktir. Materyal biliminde çinko oksit, çinkonun periyodik tablonun II. grubunda, oksijenin VI. grubunda yer alması yüzünden II-VI grup bileşikleri olarak adlandırılır.

ZnO, wurtzite (hegzagonal simetri) veya kaya tuzu (kübik simetri) yapısında kristallenmektedir. Çinko oksit kristalleri, kararlı halde wurtzite (hegzagonal simetri) yapısında düzenlenmesine rağmen, yüksek basınç altında kaya tuzu (kübik simetri) yapısında düzenlendiği de belirlenmiştir (Steiner, 2004). Wurtzite yapı, a ve c olan iki örgü parametresi ile hegzagonal birim hücreye sahiptir ($c/a = 8/3 = 1,633$). ZnO'nin 300 K'deki örgü parametreleri, $a=0,32495$ nm ve $c=0,52069$ nm'dir. c/a oranına bakıldığında çinko oksit 1,602'lik oranı ile ideal sıkı paket hegzagonal yapısına (1,633) yakındır (Steiner, 2004). Şekil 2.13 hegzagonal ZnO kristal yapısını göstermektedir.



Şekil 2.13. Hegzagonal ZnO kristal yapısı.

ZnO, direk band geçişli, geniş enerji aralıklı (3,2-3,3 eV), yüksek bir eksiton bağlanma enerjisi (60 meV) olan, katkılama ve tavlama durumlarına göre değişen geniş

öz direnç aralığına sahip (10^{-4} - 10^{12} Ωcm), yüksek elektron Hall mobilitesi ($200\text{cm}^2/\text{Vs}$) ve oda sıcaklığında yüksek geçirgenliği olan n tipi bir yarıiletken malzemedir (Alivov, et al., 2005; Tsay, et al., 2010). ZnO bileşiğinin 60 meV'lik geniş eksiton bağlanma enerjisi, ZnO'e rakip olan GaN'ın 25 meV'lik eksiton bağlanma enerjisinden yaklaşık iki kat daha büyüktür. Bu da ZnO materyalini eksiton kaynaklı cihazların uygulamaları için daha çekici yapmaktadır (Mandal, et al., 2008). Ayrıca ZnO'in bu özelliği, UV lazer diyotların ve diğer eksiton kaynaklı ışık yayan cihazların oda sıcaklığının üzerinde bile çalıştırılabilmesine imkân veren önemli bir özelliktir (Elshaer, 2008).

Çizelge 2.2 wurtzite yapısındaki ZnO'in bazı fiziksel özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 2.2. Wurtzite ZnO'in bazı fiziksel özellikleri (Steiner, 2004).

Özellikleri	Parametreleri
Kristal yapısı	Wurtzite
Yüzey grubu	$P6_3mc$
Örgü sabitleri (T=300K) (nm)	$a = 0,32495 \text{ nm}$ $c/a = 1,602$ $c = 0,52069 \text{ nm}$
Ergime noktası	2248K
Yoğunluğu g.cm^{-3} (T=300K)	5,606
Bant aralığı (eV) (T=300K)	3,3
Eksiton bağlanma enerjisi (meV)	60
Elektron hareketliliği (T=300K)	$200\text{cm}^2/\text{V.s}$

ZnO, beyaz hegzagonal kristal şeklinde ya da çinko beyazı olarak bilinen beyaz toz halinde bulunur. Kristal çinko oksit, ısındığında beyaz renkten sarı renge dönüşür ve soğuduğu zaman ise tekrar beyaz rengine geri döner ve ışığa duyarlıdır. Suda hemen hemen çözünmezler fakat asitlerde ya da alkalilerde kolaylıkla aşındırılabilirler. ZnO,

doğada bol bulunan, kimyasal kararlılığı olan ve toksik olmayıp çevre dostu olan bir materyaldir (Tsay, et al., 2010).

ZnO yarıiletkeninin fotoelektrik, piezoelektrik ve termoelektrik özellikleri oldukça iyidir ve bu özelliklerinden dolayı birçok uygulamada kullanılır. Bu uygulamalar; gaz sensörleri, ince film transistörler, fotoelektrik cihazlar, optoelektronik cihazlar, güneş hücreleri, UV dedektörler, piezoelektrik güç çeviriciler, yüzey akustik devreleri, termoelektrik aygıtlar, pH sensörler, biosensörler gibi uygulamalardır (Tsay, et al., 2010).

ZnO, UV ışınını absorbe ederek band geçişlerini gerçekleştirir. Bu özelliğinden dolayı saydam iletken oksit ince film olarak kullanılabilirler. Son yıllarda yapılmış olan metal oksit çalışmalarını incelediğimizde ZnO, optik ve elektriksel özellikleri, yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığı, doğada çok fazla olması ve buna bağlı olarak da çok düşük fiyatlı bir materyal olması nedeniyle ITO ve SnO₂ gibi diğer saydam iletken oksitler ile karşılaştırıldığında tercih sebebidir (Ashour, et al., 2005).

ZnO elektriksel açıdan yalıtkandan iletkenliğe kadar çok farklı özellikler gösterebilen bir malzemedir. Kristal yapısında bulunan oksijen boşlukları ve ara yer çinko atomu gibi hatalar sonucunda n tipi yarı iletkenler sınıfında değerlendirilmesine rağmen, belirli koşullar altında p tipi iletkenlik de gösterdiği belirlenmiştir. p tipi ZnO elde etmek pn eklem yapabilmek için oldukça önemlidir. Ancak kimyasal yöntem kullanılarak p tipi ZnO elde etmek zordur (Benelmadjat, et al., 2010). Elektriksel özellikleri katkılama oranı değiştirilerek veya yöntem koşulları ayarlanarak kontrol edilebilir. III. grup (B, Al, Ga, In) elementleri katkı maddesi olarak kullanılarak iletkenliği arttırılabilir (Tsay, et al., 2009; Kim and Tai, 2007). Katkılamanın ZnO ince filmlerinin özelliklerini olumlu yönde etkilediği söylenebilir.

ZnO, bilimsel araştırmaların yanı sıra, endüstride de kullanım alanlarına sahiptir. ZnO endüstride boya maddesi olarak kullanılır. Boyayı ultraviyole ışıktan koruyarak solmasını geciktirir, boya tabakasına sertlik kazandırır küflenmeyi önleyici etkisi vardır. Yazın güneş, kışın da soğuk yanıklarına karşı koruyucudur. Metal kaplama sanayinde, çeşitli metal yüzeylerin kaplamasında ve korozyona karşı korunmasında ayrıca

elektiriksel direnci arttırdığı için elektrikli ev aletlerinin yüzey kaplamasında kullanılır (<http://hammadeleransiklopedisi.com/hammadeler/cinko-oksit-hammadeler-ansiklopedisi.html>).

BÖLÜM 3

ZnO YAPISINDAKİ FİMLERİN ELDE EDİLMESİ

ZnO ince film elde etmek için çeşitli kaplama teknikleri kullanılır. Bu teknikler kimyasal püskürtme (spray pyrolysis), kimyasal buhar çöktürme ((CVD) chemical vapour deposition), radyo frekans magnetron kopartma (r.f. magnetron sputtering), sol-jel yöntemlerinden olan döndürerek kaplama (spin coating) ve daldırarak kaplamadır (dip coating). Diğer ince film tekniklerine kıyasla döndürerek kaplama yöntemi geniş yüzeylere az bir maliyetle uygulanabilmesi, homojen ve saf kaplama yapılabilmesi ve filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilmesi gibi avantajları sayesinde, ince film kaplama teknolojileri içinde dikkat çekici bir yöntemdir.

3.1. Sol Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, kimyasal bir yöntem olup, başlangıç malzemesi olarak bir sol (kimyasal bileşenlerin karışımından elde edilen çözelti) içerdiği ve bu sol kullanılarak jel elde edildiği için “sol-jel yöntemi” olarak tanımlanmıştır. Bu yöntem, cam, seramik, metal gibi çok çeşitli tabanlar kullanılarak malzemenin yüzey özelliklerini iyileştirmek, malzemeye optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi yeni özellikler kazandırmak amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir (Atay, 2008). Bu teknikte başlangıç malzemesi olarak çoğunlukla asetat gibi metal tuzları kullanılarak metal oksit bileşikler hazırlanır.

Sol-jel yönteminin tarihsel gelişimi organik bileşiklerin inorganik bileşiklere karıştırılmasıyla başlamıştır ve bu alanda elli yıldan fazladır birçok çalışma yapılmıştır. Sol-jel yöntemi neredeyse her türlü tek bileşenli ya da çok bileşenli oksit filmlerin üretiminde kullanılabilir (Uhlmann, et al., 1997).

Sol, bir sıvı içerisindeki katı partiküllerin koloidal süspansiyonudur. Yani kolloid denilen çok küçük katı parçacıkların sıvı içerisinde asılı kalarak homojen bir dağılım gösterdiği denge durumudur. Sol içerisinde yerçekimi kuvveti, moleküller arası Van der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisine göre ihmal edilebilir düzeyde olduğundan solü meydana getiren koloidal parçacıklar dibe çökmezler. Bu parçacıklar, yaklaşık 500 nm ve daha küçük boyutlara sahiptirler ve normal optik mikroskopla görülemezler. Çünkü maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşittir.

Sol hazırlanırken sol içerisindeki küçük moleküller birleşerek polimer adı verilen büyük molekülleri oluştururlar ve tüm çözelti katı polimer ağları ile kaplanmaya başlar. Polimerlerin kümeleşip yoğunlaşmasıyla da jelleşme oluşmaya başlar. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Jel oluşumunun en önemli adımı, boşluklarda bulunan sıvının jelde çatlak oluşturmayacak şekilde buharlaştırılmasıdır (<http://web.sakarya.edu.tr/~toplant/amor3.pdf>).

Sol jel yöntemi, kompozit, yüksek kalitedeki seramik ve cam materyallerin üretimi ve mikro gözenekli inorganik malzemelerin hazırlanması için uygulanan bir çözelti tekniğidir. Bu yöntemin teknolojik açıdan en önemli uygulama alanı ince film oluşturma olarak söylenebilir. Ayrıca nükleer yakıt endüstrisinde metalik oksitlerin üretiminde de kullanılmaktadır.

Sol jel yönteminde, çözelti konsantrasyonu, tavlama sıcaklığı ve süresi, değişik metaryellerle katkılama gibi parametreler değiştirilerek farklı kalınlık ve fiziksel özelliklerde ince film elde etmek mümkün olmaktadır. İnce filmlerde, kırılma indisi ve film kalınlığının kontrol edilmesi, optik ve elektriksel uygulamalar için çok önemlidir. Sol jel yönteminin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

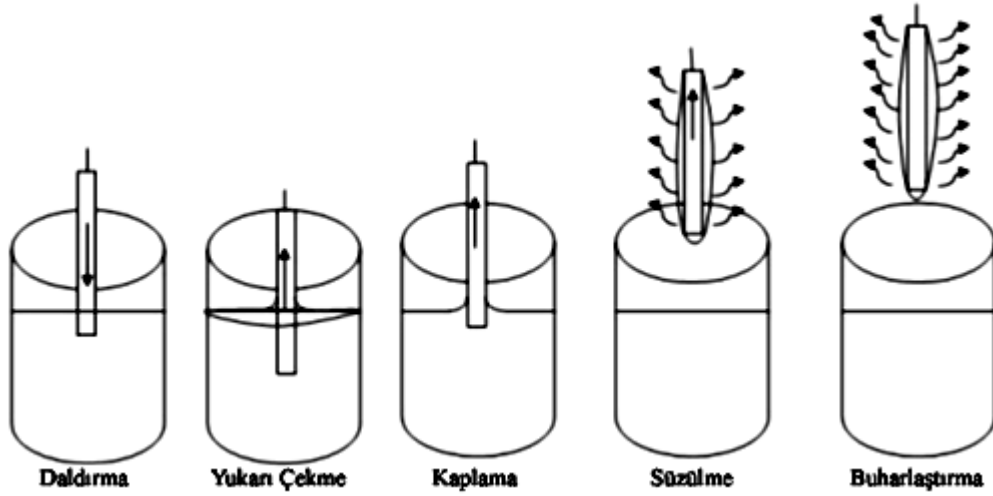
- Laboratuvar koşullarında iyi uygulanabilen bir metottur.
- Büyük yüzeyler içinde kolay bir şekilde uygulanabilir.

- Diğer metotlara oranla daha düşük sıcaklıklar (100-550°C) gerektirir.
- Çok karışımlı oksit filmlerin homojenliği sağlanabilir.
- Nano boyutlu kristal materyallere ulaşılabilir.
- Pürüzlü veya pürüzsüz yüzeyler homojen olarak kaplanabilir.
- Yüzeye birden çok kaplama yapılabilir.
- Çeşitli elementlerin uygun şartlarda katkılanmasıyla yapısal, kimyasal, optik ve elektriksel özellikleri değiştirilmiş yeni malzemeler elde edilebilir.
- Bu yöntemle hazırlanan malzemeler hem ekonomiktir hem de uygulama alanları çoktur.
- Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilir. Diğer kaplama yöntemleri ile kaplanamayan boru, tüp ve çubuk gibi taşıyıcıların veya düzlem taşıyıcıların her iki tarafı eşit bir şekilde kaplanabilir.
- Reaksiyonlar atmosferik ortamda gerçekleşir.

Sol jel yöntemi kendi içinde daldırarak kaplama, döndürerek kaplama, akış kaplama, sprey kaplama gibi kaplama tekniklerine ayrılır. Ancak yarıiletken ince film üretmek için en uygun yöntemler, daldırarak kaplama ve döndürerek kaplama yöntemleridir.

3.1.1. Daldırarak kaplama yöntemi (Dip coating)

Daldırarak kaplama yöntemi, sol jel kaplama yöntemlerinin en önemlilerinden biridir. Daldırma işlemi ile film kaplama Şekil 3.1'de görüldüğü gibi 5 ana aşamaya ayrılabilir. Bu aşamalar; daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma aşamalarıdır.



Şekil 3.1. Daldırarak kaplama yöntemi aşamaları.

Daldırarak kaplama yönteminde, yüzeyi kaplanacak olan taban malzemesi temizleme çözeltileriyle iyi bir şekilde temizlenir, kurutulur ve kaplanacak olan taban cihaza bağlanarak çözeltiliye bir motor vasıtası ile belirli bir hızla daldırılır ve yine aynı hızla nem içeren bir atmosfere çekilir. Kaplama aşamasında tabanın çözeltili ile temasa giren kısımları kaplanmış olur. Süzülme aşamasında çözeltili damlacıkları tabanın kenarlarından süzülerek yüzeyi terk eder. Buharlaştırma aşamasında, süzülme aşamasında süzilemeyen çözeltili damlacıkları buharlaşarak uçar. En son taban üzerinde kalan çözeltili fırınlama işlemine tabi tutulur ve film oluşur. Çözeltiliye daldırılan tabanın homojen bir şekilde kaplanması için tabanın çözeltiliden geri çekilirken sistemin titreşimsiz olması gerekir. Daldırılmalı kaplamada tabanın yukarıya doğru çekim hızı son derece önemlidir.

Kaplanan filmin kalınlığı çözeltilinin bileşenlerine, çözeltilinin viskozitesine (sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç), taban malzemesinin daldırılma-çekilme hızına bağlıdır. Taban çözeltiliye (sole) ne kadar hızlı ya da yavaş daldırılıp çıkarılırsa film o kadar kalın veya ince olacaktır. Eğer taban dik olarak değil de sabit bir açı ile daldırılıyorsa bu durumda kalınlık numune ve sıvı yüzeyi arasındaki açığa da bağlı olur.

Kaplama sürecini etkileyen diğer faktörler ise; sıcaklık, çözeltinin yüzey gerilimi ve çözelti konsantrasyonudur.

Daldırmayla kaplama metodu genelde saydam tabakalar üretmek için kullanılır. Bu yöntem özellikle güneş enerjisi kontrol sistemlerinde camlarda, anti-reflektif kaplama için pencerelerde ve optik uygulamalar amacıyla optik filtrelerde, kullanılmaktadır (Atay, 2008). Daldırarak kaplama yönteminin avantajları;

- Yöntemin uygulanması basittir. Düşük maliyetlidir.
- İstenilen kalınlıkta homojen kaplamalar elde etmeye izin verir. Kalınlık kontrolü, tabanı çözülden çekme hızına bağlı olarak ayarlanabilir. Bu şekilde birçok metal oksit tabakalar birbiri üzerine kaplanabilir.
- Kaplanacak cismin geometrisi (tüp, boru ve çubuk gibi) ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde etmeye izin verir.
- Düzlemsel numunelerin çift taraflı kaplanmasına elverişlidir.
- Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik olarak kaplanabilir.

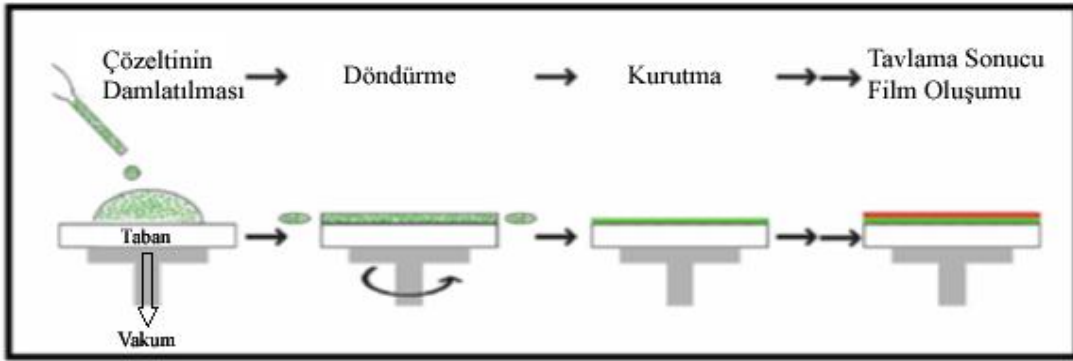
Dezavantajları ise;

- Özellikle büyük taşıyıcılar için çok fazla çözelti gerekir. Çözelti pahalı ise bu yöntem elverişli değildir.
- Tabanın her iki tarafı kaplandığından sadece bir tarafının kaplanması istenirse diğer yüzeye maskeleyme yapmak gerekir.
- Çözeltinin kaplanmış yüzeyden akış hızını değiştiren geometriye sahip yüzeyler için elverişli olmayabilir.

3.1.2. Döndürerek kaplama yöntemi (Spin coating)

Bu yöntemde kaplama için hazırlanan çözelti bir taban üzerine uygun miktarda damlatılır. Taban yüksek devirlerde döndürülür. Böylelikle taban üzerinde ince bir

film kaplaması elde edilir. Oluşması istenen filmin niteliklerine göre damlatılacak miktar, devir sayısı ve süresi seçilir. Döndürerek kaplama yöntemi Şekil 3.2'deki şemada gösterildiği gibi damlatma, döndürme, kurutma ve tavlama şeklinde dört aşamada ifade edilebilir.

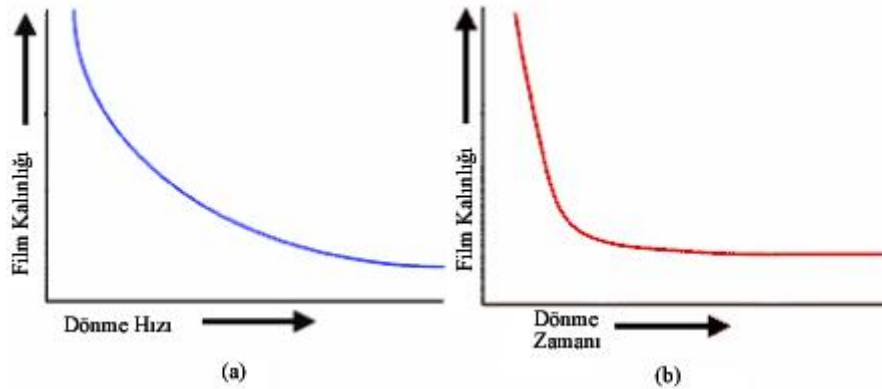


Şekil 3.2. Döndürerek kaplama yöntemi aşamaları.

Kendi motoru ile yüksek hızlarda dönebilen platform üzerine taban yerleştirilir. Platform yüksek devirlerde çalıştırıldığında, üzerindeki taban savrulabilir. Cihazda bulunan vakum pompası sayesinde taban, platform üzerinde savrulmadan sabit kalır. Bu işlemden sonra uygun bir çözelti uygun miktarda tabanın tam ortasına mikro pipet yardımıyla damlatılır. Elektronik kontrol mekanizması ile dönüş devri, dönüş devrine kaç kademede ulaşılacağı, dönüş devrine ne kadar sürede ulaşılacağı ve dönüş devrinde ne kadar süre döneceği programlanır ve döndürme işlemine başlanır. Taban üzerine damlatılmış çözelti yüksek dönüş devirlerinde merkezkaç kuvvetin etkisi ile radyal bir şekilde taban merkezinden dışa doğru akar. Çözelti tabanın tüm yüzeyine yayılır ve çözelti buharlaşmaya başlar. Buharlaşma safhası filmlerin incelmesindeki en önemli safhalardan biridir. Kaplama sırasında ve hemen sonrasında çözelti buharlaşmaya devam eder. Zaman içinde yüzeyden taşan sıvının miktarı azalır. Bu olayın nedeni yüzeyde tutunan filmin inceliği ile akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi olarak açıklanabilir. Elde edilen kaplama hala azda olsa ıslaktır. Bu haliyle, mekanik olarak dayanıksız olduğu için ısıl işlemle kurutularak buharlaşma sağlanır. Böylece bir

kaplamalık süreç tamamlanır. Döndürerek kaplama yönteminde kaplamanın yeterli kalınlığa ulaşması için kaplama işlemi tekrarlanır. Tekrarın kaç defa yapılacağı amaca göre tercih edilir. Bu aşamadan sonra, kaplanan taban yüksek sıcaklık fırınlarında uygun şartlarda tavlanaarak taban üzerinde hedeflenen kristal yapıda film oluşur. Tavlama koşulları, üretilen filmin kristal yapısı, tane boyutu ve kristalizasyon miktarı üzerinde önemli bir rol oynar.

Bu kaplama metodu ile nanometre mertebelerinden mikron mertebelerine kadar değişen geniş bir aralıkta film kalınlıkları elde etmek mümkündür. Daha kalın bir film elde etmek isteniyorsa bunun için; sol konsantrasyonu arttırılabilir, kaplama hızı düşürülebilir, çok düşük kısa ısıl işlemler uygulanabilir ya da filmin kaplama sayısı arttırılabilir. Şekil 3.3'te dönüş devri ve dönüş süresinin kalınlığa etkisi görülmektedir.



Şekil 3.3. Film kalınlığının (a) Dönüş devri (hızı) (b) Dönüş süresine etkisi.

Döndürerek kaplama yöntemi ile kaplama yapılırken karşılaşılan bazı olumsuz durumlar aşağıda özetlenmiştir. Bu durumlar;

- Mikropipet ucundaki kusurlar, tabana damlatılan çözeltide hava boşluklarına sebep olabilir. Bu ise, çözeltilerin yüzeye düzgün olarak dağılımını etkiler.

- Damlatılacak olan çözelti miktarı yetersiz ise veya çözelti yeterince merkeze damlatılmamışsa taban yüzeyinde kaplanmamış bölgeler bulunabilir.
- Çözelti içerisinde çözünmemiş parçacıklar varsa, cam taban iyi temizlenmemişse, kaplama esnasında ortamdan gelen toz parçacıkları yüzeye yapışmışsa çözelti dönerken normal akış deseni olumsuz yönde etkilenir.
- Döndürme aşamasında akıcı çözeltinin kuruma oranı, kendi doğal özelliklerinin (uçuculuk ve kullanılan çözücü sistemleri) yanı sıra dönme safhası sırasındaki hava kuşatması tarafından belirlenir. Bu yüzden döndürme aşaması sırasında yüzey üzerindeki havanın miktarı ve bunun sabit tutulması önemlidir. Bu da seçilen dönme hızlarına bağlıdır. Bu şartlar oluşmadığında kaplama üzerinde girdap deseni oluşabilir (Özaydın, 2007).

Döndürerek kaplama yöntemi ile kaplama yapmanın bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

Avantajları;

- Uygulanması açısından kolay, hızlı ve ucuz bir yöntemdir.
- Taban olarak kullanılan materyalin tek yüzeyi kaplanabilir.
- Çok katmanlı uygulamalar için iyi bir yöntemdir.
- Çözelti kullanılma miktarı bakımından ekonomiktir. Büyük tabanlar için az miktarda kaplama sıvısı bile yeterlidir. Örneğin daldırarak kaplamada bir kat film için mililitrelerce sol gerekirken döndürerek kaplamada çok daha az miktarda çözelti yeterli olur.

Dezavantajları;

- Düzensiz şekillerin köşe ve kenarlarında, hava ve sıvının akması çok iyi bir şekilde sağlanmalıdır.

- Büyük yüzeylerin homojen kaplanması zordur.
- Sadece düzgün yüzeyli tabanların kaplanması için iyi bir metoddur.

3.2. ZnO Yapısındaki Filmlerin Döndürerek Kaplama Yöntemi İle Elde Edilmesi

3.2.1. Taban olarak kullanılan camların temizlenmesi

Yarıiletken ZnO filmlerini, döndürerek kaplama yöntemi ile üretmek için $1 \times 1 \text{ cm}^2$ boyutlarında düzgün olarak kesilmiş mikroskop camları taban olarak kullanılmıştır. Film cam taban üzerinde büyüdüğü için kaplama öncesi camların iyi temizlenmesi çok önemlidir. Bu yüzden cam tabanlar uygun boyutlarda kesildikten sonra sırasıyla, saf suda kaynatıldı. Kaynarken içerisine birkaç damla deterjan atıldı ve bu şekilde 5 dakika bekletildi. Daha sonra camlar tekrar saf sudan geçirildi. Bu işlemden sonra camlar birbirine temas ettirilmeden ultrasonik banyoda temizleme sıvısı ile yarım saat temizleme işlemine tabi tutuldu. Daha sonra camlar tekrar saf sudan geçirildi ve etüvde $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat kurutuldu. Etüvden çıkarılan filmler alkolde temizleme işlemine tabi tutuldu, sonra tekrar etüvde $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat kurutuldu ve böylece camların temizlenme aşaması sona ermiş oldu.

3.2.2. Hazırlanacak numunelerin üretim şartlarının seçimi

Döndürerek kaplama (spin coating) metodu ile numune üretiminde etkin parametreler şu şekilde sıralanabilir;

- Kaplama için kullanılacak çözeltinin molaritesinin seçimi.
- Taban üzerine damlatılacak çözelti miktarı seçimi.
- Döndürme devri ve süresinin seçimi.
- Taban üzerine kaplamanın kaç kat tekrarlanacağı seçimi.
- Kaplanan tabanların, tavlama sıcaklıklarının seçimi.

3.2.2.1. Kaplama için kullanılacak çözeltinin molaritesinin seçimi

Döndürerek kaplama yöntemi ile ZnO üretiminde kullanılacak çözelti için literatürde bulunan başlıca materyaller, çinko asetat dihidrat-monoetanolamin-metoksietanol, çinko asetat dihidrat-etanol-amonyum hidroksit ve çinko asetat dihidrat-etanol-laktik asit gibi karışımlardır. Çalışmamızda çözelti için çinko asetat dihidrat-etanol-amonyum hidroksit karışımı kullanılmıştır.

Çözelti molaritesini tespit etmek amacıyla 0,5 gram (0,23 molar), 0,8 gram (0,36 molar) ve 1 gram (0,46 molar) çinko asetat dihidrat tuzu kullanılarak çözeltiler üretildi. Önce 1 gram tuzla hazırlanan çözelti ile kaplama yapıldı. Kaplamanın homojen olmadığı ve kalın olduğu görüldü. Dönüş devri ve süresini arttırmamıza rağmen aynı sorunlar devam etti. Sonra 0,5 gram tuz kullanılarak hazırlanan çözelti ile önceki işlemler tekrarlandı. Bu sefer ise cam yüzeyde malzeme tutunmadı. En son olarak 0,8 gram çinko asetat dihidrat tuzu kullanılarak kaplama yapıldı ve önceki olumsuzluklarla karşılaşılmadığı tespit edildi. Bu sebeple, çözeltilerde 0,8 gram çinko asetat dihidrat tuzu kullanılmasına karar verildi.

3.2.2.2. Taban üzerine damlatılacak çözelti miktarı seçimi

Cam tabanın büyüklüğüne göre taban üzerinde oluşturulacak kaplama için yeterli miktarda çözeltiye ihtiyaç vardır. Çözelti mikro pipet yardımıyla kontrollü bir şekilde taban üzerine damlatılarak verilmektedir. Bu çalışmada, damlatılacak çözelti miktarını tespit etmek için, 5 μ l ve 10 μ l çözelti ile hazırlanan numuneler üretildi. 5 μ l çözelti kullanılan numunelerde, 1 \times 1 cm² boyutlu cam tabanların bazı bölgelerinin kaplanmaması sebebiyle miktarın yeterli gelmediği düşünüldü. 10 μ l çözelti kullanılan numunelerde ise yüzeylerinin tamamen kaplanması sebebiyle bu miktarın yeterli olacağına karar verildi. Dolayısıyla çözelti miktarı 10 μ l olarak seçildi.

3.2.2.3. Döndürme devri ve süresinin seçimi

Döndürme hızı ve süresi kaplamanın kalınlığında etkili olmaktadır. Döndürerek kaplama yönteminde kullanılan dönüş devri genellikle 1000-3500 rpm ve dönüş süresi de 15-30 s değerleri arasında olmaktadır. Bu sınırlar içinde farklı devir ve dönüş sayılarında kaplamalar yapıldı. Bu kaplamalardan iyi olan ve iyi olmayan (homojen olmama, tavlandıktan sonra kristalleşmesinin olmaması ve tortu oluşması gibi) numuneler elde edildi. Sonuç olarak, üreteceğimiz kaplamalar için dönüş devri 3000 rpm ve dönüş süresi 20 s değerleri tercih edildi.

3.2.2.4. Taban üzerine kaplamanın kaç kat tekrarlanacağı seçimi

Döndürerek kaplama yönteminde kaplama işlemi, hedef numuneye ulaşmak için ve istenilen film kalınlığını elde etmek için tekrarlanır. Kaplama, çözeltinin taban üzerine kat kat biriktirilmesi ile oluşturulur. Kaplama tekrarı ile film kalınlığı çoğunlukla lineer olarak artmaktadır. Çalışmamızda ZnO yarıiletken filmini elde etmek için 3 katlı ve 4 katlı kaplamalar yapıldı ve bu filmler gözden geçirilerek, 4 katlı kaplama tercih edildi.

3.2.2.5. Kaplanan tabanların, tavlama sıcaklıklarının seçimi

İnce film üretme teknikleri bir taban üzerinde gerçekleştirilir. Bu tekniklerden bazılarında çözelti sıcak taban üzerinde uygun çözeltinin uygun şartlarda verilmesiyle oluşturulur (spray pyrolysis). Sol jel tekniklerinde ise soğuk taban üzerine uygun çözelti uygun şartlarda verilir. Daha sonra kristalleşmenin oluşması için kaplanmış taban uygun sıcaklıklarda tavllanır. Döndürerek kaplama yöntemi sol jel metodları içerisinde yer almaktadır. Bu yöntemle kaplanan cam tabanlar farklı sıcaklıklarda tavlandıklarında oluşan filmlerin özellikleri değişmektedir. Bu çalışmada tavlama sıcaklığı olarak 450 °C, 500 °C ve 550 °C değerleri seçilmiştir.

3.2.3. Kaplama için kullanılan çözeltinin hazırlanışı

Çalışmamızda ZnO filmlerini üretmek için çözelti olarak çinko asetat dihidrat-ethanol-amonyum hidroksit karışımı kullanılmıştır. Çalışmaya karar verilen 0,36 molaritede çözeltiyi hazırlamak için, çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) tuzundan 0,8 gram tartıldı ve uygun bir çözelti kabına konuldu. Üzerine çözücü olarak 10 ml etanol (C_2H_6O) eklenerek manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin berrak ve homojen bir hale gelmesi amacıyla amonyum hidroksitten (NH_4OH) pH 10 olana kadar damla damla eklendi. Bu işlemlerden sonra çözelti olması gereken temiz, berrak ve saydam renkte, kaplama işleminde kullanılmaya hazır hale geldi.

3.2.4. Deneyin yapılışı

Cam tabanlar üzerine döndürerek kaplama yöntemi ile kaplama işlemi Şekil 3.4'te gösterilen düzenekte yapılmıştır.



Şekil 3.4. Döndürerek kaplama düzeneği.

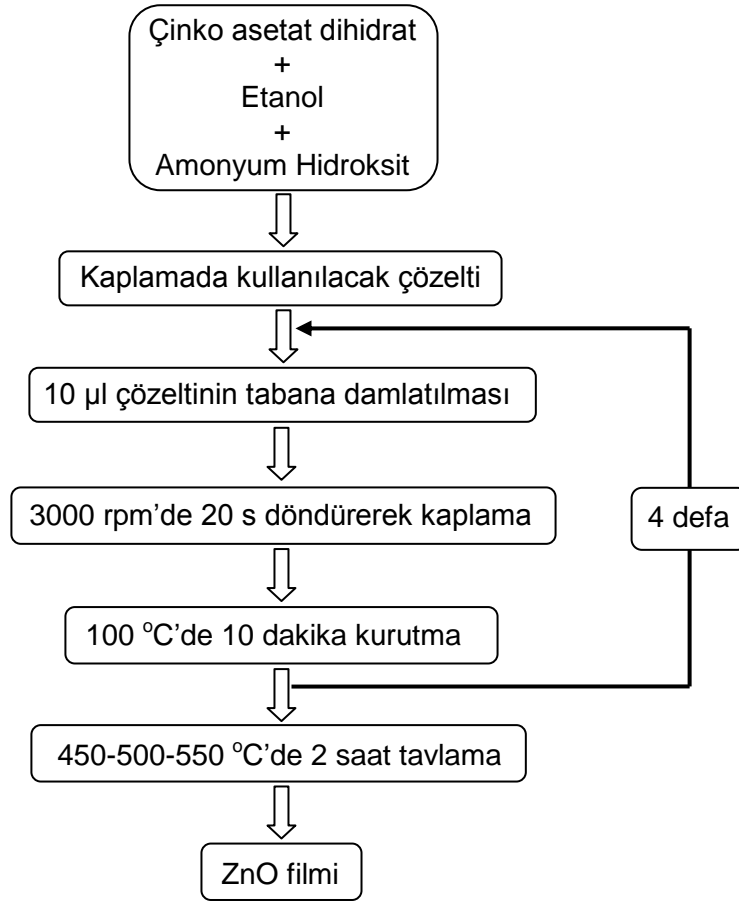
Çözelti hazırlama aşaması bittikten sonra, temizlenen cam tabanlar döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanmaya hazır hale geldi. İlk önce döndürerek kaplamanın yapılacağı **WS-400-6NPP-Lite Laurell** markalı cihazda bulunan elektronik kontrol mekanizmasıyla, daha önceden belirlenen, dönüş devri 3000 rpm ve dönüş süresi 20 saniye değerleri elektronik kontrol menüsünden ayarlandı (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. WS-400-6NPP-Lite Laurell markalı döndürerek kaplama cihazı.

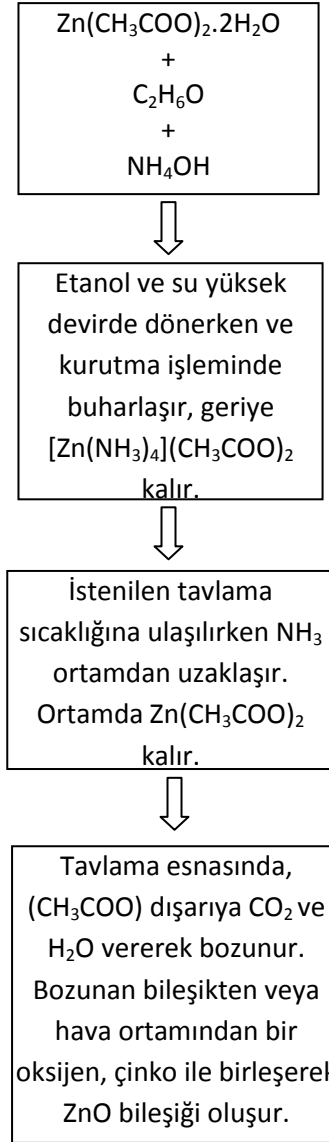
Kaplanacak cam taban yüksek hızlarda dönebilen platform üzerine uygun bir cımbız ile yerleştirildi. 10 µl'lik çözelti mikro pipet yardımıyla cam tabanın her yerine eşit dağılmasını sağlamak için tam merkeze gelecek şekilde damlatıldı. Yüksek dönüş hızlarında cam tabanın savrulmadan dönebilmesini sağlamak için tabana yüksek vakum uygulandı ve sonra döndürme işlemi başlatıldı. Dönüş bitince, vakum kapatılarak cam tabanlar saklama kabına konuldu. Daha sonra kurumaları için bir fırının içerisinde 100 °C'de 10 dakika boyunca ısıl işleme tabi tutuldu. Kurutma işlemi yüzeyde tutunan çözeltiyi buharlaştırmak ve içerisindeki organik bileşiklerin yüzeyden uzaklaşmasını sağlamak için gerekli bir işlemdir. Numuneler fırından çıkarıldıktan sonra kaplamanın tekrarlanması için, oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletildi. Bir kat kaplama için yapılan bu işlemler daha sonra 3 kez daha tekrarlanarak, toplamda 4 kat kaplanmış numune elde edildi. Dört kat kaplanan cam tabanlar, ZnO ince filminin elde edilebilmesi için sırasıyla 450, 500 ve 550 °C'de ayrı ayrı tavlandı. Seçilen tavlama sıcaklıklarının uygulanması için fırının 1 saatte istenilen değerlere çıkması ve bu sıcaklıklarda 1 saat durması sağlandı. Tavlama işlemi bu şartlarda yapıldı. Tavlama

sonrası oluşan ince filmler oda sıcaklığına kadar soğutularak analizlerinin yapılabilmesi için hazır hale geldi. Şekil 3.6, döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen ZnO ince filmlerinin üretim şemasını adım adım göstermektedir.



Şekil 3.6. Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen ZnO ince filmlerinin üretim şeması.

Şekil 3.7, ZnO ince film üretimi esnasında gerçekleşen kimyasal süreçler şemasını göstermektedir.



Şekil 3.7. ZnO ince film üretimi esnasında gerçekleşen kimyasal süreçler şeması.

Oluşan ince filmlerin yapısal analizlerinin incelenmesi için x ışını kırınım desenleri, optiksel özellikleri için UV ölçümleri, kalınlıklarının ve bazı optik parametrelerinin (sönüm katsayısı ve kırılma indisi) belirlenebilmesi için spektroskopik elipsometri ölçümleri alınmıştır. Filmlerin yüzey özellikleri Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile, elemental analizleri Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDS) ile, yüzey topografileri ve yüzey pürüzlülükleri Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile, dc elektriksel özellikleri ise iki uç yöntemi ile incelenmiştir.

BÖLÜM 4

ZnO YAPISINDAKİ FİLMLEİN X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ

Kristal yapı atom veya atom gruplarının üç boyutlu bir uzayda belirli bir düzen içerisinde kendini periyodik olarak tekrar etmesi ile oluşur (Dikici,1993; Durlu, 1996).

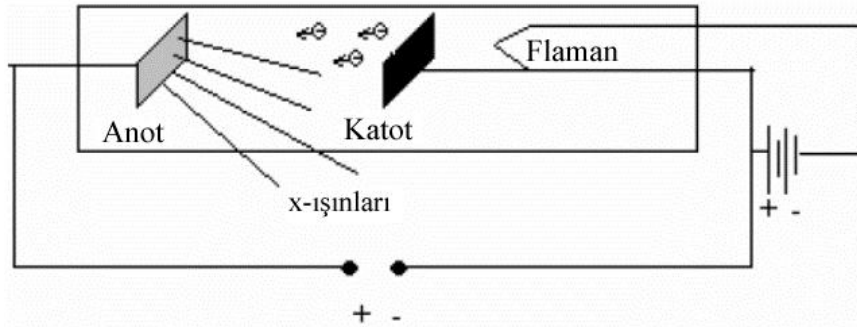
Bir kristalin atomik yapısı hakkında bilgi sahibi olmak istiyorsak, kristalin atomlar arası mesafesiyle kıyaslanabilecek dalga boyuna sahip elektromanyetik radyasyonu kullanmamız gerekir. Katılar için atomlar arası uzaklık 10^{-10} m civarındadır. Elektromagnetik spektrum içinde mor ötesi ışınlarla gama ışınları arasındaki bölgede bulunan, 0,1 - 100 Å dalga boylu x-ışınları, katılardaki atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte elektromanyetik dalgalar olduğu için, katılarda kristal yapı incelemesinde kullanılmaktadırlar (Hook and Hall, 1999; Serway and Beichner, 2002; Turton, 2005).

X ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Roentgen tarafından keşfedilmiş ve o yıllarda yapısı bilinmediği için x ışınları olarak isimlendirilmiştir. Görünür bölge dışında dalga boyuna sahip olan bu ışınlar gözle görülmezler, enerjisi sebebiyle daha fazla nüfuz edici özelliğe sahip olduğu için insan vücudu, tahta, oldukça kalın metal parçaları ve diğer saydam olmayan cisimler içinden kolayca geçebilirler (Cullity, 1966).

Kristal yapıdaki katılar, atomların düzenli dizilişlerini periyodik olarak tekrarlaması sonucu oluştuğundan, üzerine atomlar arası mesafe mertebesinde dalga boyuna sahip x-ışınları geldiğinde, kristal yapıdaki katının x ışınları için, sanki düzenli dizilmiş yarıklarmış gibi, üç boyutlu bir kırınım ağı gibi davranacağı 1912 yılında Max von Laue tarafından bulunmuştur. Böylece kristal yapıdaki katıdan çıkan kırınımına uğramış x ışınlarının incelenmesiyle (kırınım deseni), kristalin kristal parametrelerinin bulunması mümkün olmuştur. İlk başlarda x-ışınları ile başlatılan bu çalışmalar daha sonra nötron ve elektron kırınımı çalışmaları ile devam ettirilmiş ve bu şekilde

minerallerin, metallerin, besin maddelerinin ve birçok organik ve inorganik materyalin kristal yapısının ortaya çıkarılması sağlanmıştır (Cullity, 1966).

X-ışınlarının elde edilmesinde, Şekil 4.1.'de gösterilen Röntgen tüplerinden yararlanılmaktadır. Bu sistemlerde, basıncı $\sim 10^{-3}$ mmHg'nin altına kadar düşürülmüş havası boşaltılmış bir cam tüp içerisindeki anot ve katot levhaları arasında $\sim 10^6 - 10^8$ V'a kadar erişebilen çok yüksek gerilimler uygulanır. Isıtılan bir flaman üzerinden termoiyonik olay sonucunda katodu terk eden elektronlar, anot-katot arasında uygulanan yüksek gerilimin etkisiyle hızlandırılarak erime sıcaklığı yüksek olan bir hedef metal (anot) üzerine düşürülür. Bu sırada enerjisini ve hızını kaybeden elektronlar her doğrultuda x-ışınlarının yayılmasına neden olur. Uygulanan gerilim değerine bağlı olarak çeşitli dalga boylarında x-ışınları elde edilebilir (Gündüz, 1999).



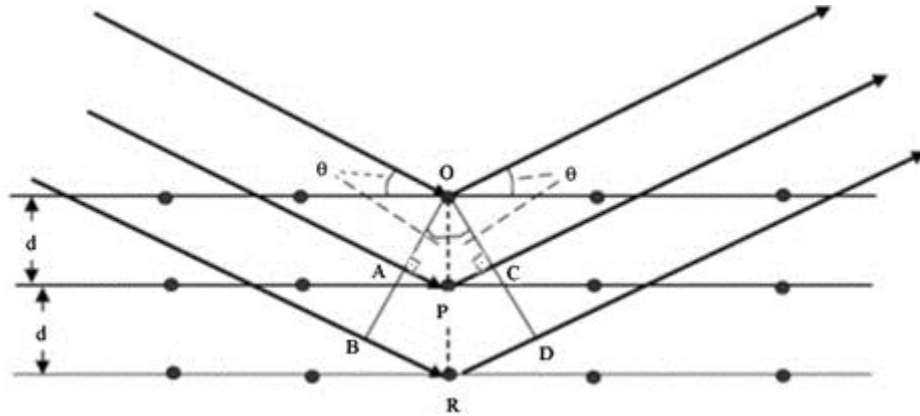
Şekil 4.1. X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan düzenek.

4.1. X Işını Kırınımı

Katıların kristal yapılarının belirlenmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda, x ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. Kristal yapının geometrik şartlarına bağlı olarak x ışınları kırınıma uğramaktadır. Kırınımında kullanılan ışınların dalga boyları yaklaşık 0,5 – 2,5 Å arasındadır (Cullity, 1966). Bu çalışmada ise dalga boyu 1,5406 Å olan CuK_α radyasyonlu tek dalga boylu x-ışınları kullanılmıştır.

W.L. Bragg, Max von Laue'nin deneyini analiz etmiş ve kırınım için gerekli koşulları matematiksel formda ifade edebilmiştir. Kırınım olayı üzerinde, ışınların dalga boylarının ve kristaldeki simetri düzenlerinin rol oynadıklarını ortaya koymuştur. Bragg'ın kullandığı yöntemde ışınların birbirlerine paralel ardışık ağ düzlemleri üzerinde yansımaları esas alınır (Cullity, 1966).

Bragg, paralel örgü düzlemleri tarafından saçılan x-ışınlarının yapıcı girişimi için gerekli olan koşulu elde etti. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi paralel örgü düzlemlerinin d aralıklarıyla sıralandığını ve bir x-ışını demetinin düzlemlerden birisi ile θ açısı yapacak biçimde geldiğini varsayalım. X-ışınları demeti kristal yüzeyine θ açısıyla gönderildiğinde ışınların bir kısmı yüzey atomlarıyla etkileşerek saçılır. Ancak tek bir düzlemde gerçekleşen koherent saçılma bir kırınım maksimumu elde etmek için yeterli değildir ve aynı zamanda ardışık düzlemlerden de aynı fazda saçılma gerçekleşmesi gerekir. Dolayısıyla, demet hem üstteki hemde alttaki atomların düzlemlerinden yansıyacaktır. Fakat alt düzlemden yansıyan demet üst düzlemden yansıyan demetten daha fazla yol katetmektedir.



Şekil 4.2. Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı.

İki demet arasındaki etkin yol farkı,

$$|AP|+|PC| = d\sin\theta + d\sin\theta = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

olur. Yol farkı bir dalga boyuna veya onun tam katlarına eşitse, saçılan ışınlar aynı fazda olur ve birbirlerini kuvvetlendirerek yapıcı girişim meydana getirirler. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur. Kırınım demeti ile geçirilen demet arasındaki açı daima 2θ 'dır. Bu açı kırınım açısı olarak bilinir ve deneysel ölçümler sonucu bulunur (Kittel, 1996; Serway and Beichner, 2002). Bragg yasası,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.2)$$

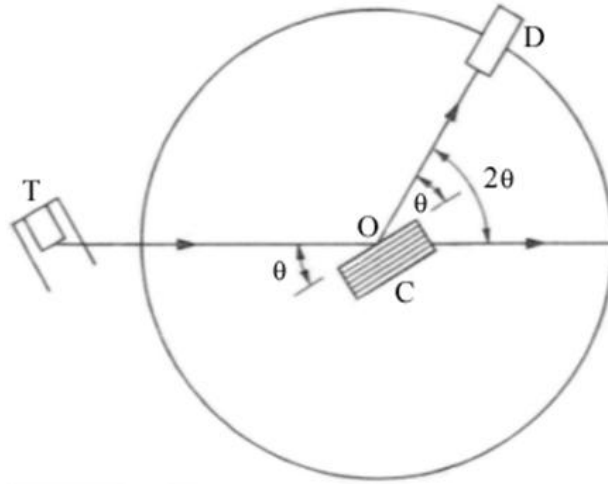
denklemlerle ifade edilir. Burada θ gelen ışın ile yansıtıcı düzlem arasındaki açı d , paralel atom düzlemleri arasındaki mesafe ve n bir tam sayıdır ve kırınımın mertebesini göstermektedir ve λ ise dalga boyudur (Hook and Hall, 1999). Bragg yasası örgünün periyodik oluşunun bir sonucudur. Dikkat edilirse yasa, her örgü noktasında olabilecek baz atomlarının cinsine bağımlı değildir (Kittel, 1996).

Bragg yansımalarının gerçekleşebilmesi için $\lambda \leq 2d$ olması gerekir. $\sin\theta$ değeri 1'den büyük olamayacağı için,

$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin\theta \leq 1 \quad (4.3)$$

olur. Bu nedenle $n\lambda$ uzunluğu $2d$ 'den daha küçük olmalıdır. Kırınım için n 'nin en küçük değeri 1'dir. Öyle ise gözlenebilen herhangi bir 2θ açısındaki kırınım şartı $\lambda \leq 2d$ olmalıdır. Yani kristaldeki düzlemlerden x ışınının kırınımına uğrayabilmesi için kullanılacak ışınının dalga boyu kristalin düzlemler arası mesafesinin iki katından daha küçük olmalıdır. Bu da görünür ışığın kırınım için kullanılamamasının nedenidir. Çünkü görünür ışığın dalga boyu (4000-7000 Å) düzlemler arası mesafelerden büyüktür.

Bragg Kanunu, numuneye bilinen dalga boyunda ışın gönderilerek θ açısının ölçülmesiyle kristal düzlemleri arası d uzaklığının bulunmasında kullanılır. Bunun için kullanılan düzenek şematik olarak Şekil 4.3'te gösterilmektedir. T tüpünden çıkan tek dalga boylu (monokromatik) x-ışınları, numunenin düzlemleriyle θ açısı yapacak şekilde gönderilir ve kırınımına uğrayan ışınların şiddeti, çember üzerinde hareket edebilen dedektör tarafından 2θ konumunda ölçülür. Deneysel ölçümlerde 2θ değerinin difraksiyon açısı olarak ifade edilmesi bundan dolayıdır. Farklı θ açıları için bu ölçümler yapılarak numune için x-ışını kırınım deseni elde edilir (Cullity, 1966).



Şekil 4.3. X-ışını spektrometresi (Cullity, 1966).

Elde edilen kırınım deseninden, numuneye ait kristal düzlemleri ve bu düzlemler arası uzaklıklar Bragg yasası olan denklem (4.2) kullanılarak bulunur. Kırınımına uğrayan her demet kendine has olarak hkl gibi 3 indisle isimlendirilir.

Hegzagonal bir kristalde düzlemler arası mesafenin hesaplanması için,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.4)$$

bağıntısı kullanılır. Burada a ve c örgü sabitlerini temsil etmektedir (Singh, et al., 2011).

Kristal tanelerinin büyüklüğü 10^{-5} cm'den (1000 Å) büyükse zerre büyüklüğü terimi kullanılır ve polikristal filmlerin ortalama tane boyutu Scherrer formülü kullanılarak x-ışını kırınım desenlerindeki piklerin genişlemesinden hesaplanabilir (Cullity, 1966).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta_B} \quad (4.5)$$

denklem (4.5)'de D, ortalama tane boyutu, λ , x-ışınlarının dalga boyu (1,5406 Å), β , radyan cinsinden yarı pik genişliği (FWHM), θ_B , Bragg açısıdır ($\theta_B = 2\theta/2$) (Cullity, 1966).

Kristal oluşumu sırasında meydana gelen çekme ve sıkışma gibi deformasyonlar birim hücre mesafelerinin küçülmesine ve büyümesine dolayısıyla da örgü parametrelerinin değişmesine sebep olmaktadır. Bu değişimler, kırınım deseninde piklerin kaymasına ya da genişlemesine sebep olur. Piklerin kaymasına sebep olan deformasyona makro gerilme, piklerin genişlemesine sebep olan deformasyona mikro gerilme denilmektedir.

Piklerin pozisyonlarındaki kaymalar, sıkışmış veya genişlemiş örgü düzlemlerine sahip tanelerin bulunduğunu gösterir. Bu durum,

$$\langle e \rangle = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (4.6)$$

bağıntısı ile verilir. Burada $\langle e \rangle$, makro gerilmeleri, d, düzlemler arasındaki mesafeyi ve d_0 , deformasyonun olmadığı durumlarda düzlemler arasındaki mesafeyi göstermektedir (Cullity, 1966).

Kristal yapıda çizgisel kusurlara dislokasyon denir. Bir malzemenin belli bir kısmında bulunan dislokasyonların miktarı, dislokasyon yoğunluğu δ ifadesiyle tanımlanır. δ , birim alanı kesen dislokasyon çizgi sayısı olarak da bilinir (Akyüz, 2005). Dislokasyon yoğunluğu (δ),

$$\delta = n \frac{1}{D^2} \quad (4.7)$$

ifadesi ile hesaplanabilir. Minimum değeri için $n=1$ alınır. Küçük δ değerleri malzemenin kristalleşme seviyesinin daha iyi olduğunu ve tek kristal olma özelliğine daha yakın olduğunu göstergesidir (Ivanova, et al., 2010).

Bragg yasasının koşulları sağlanarak üç farklı yöntemle x ışınları kırınımından veri elde edilebilir. Bunlar Laue metodu, Döner kristal metodu ve Toz yöntemidir. X-ışınları ile kırınım olayında kullanılan ilk kırınım metodu Laue metodudur. Bu metotta λ dalga boyu değişkendir ve Bragg açısı θ sabit tutulur. Döner kristal metodunda ise dalga boyu sabit olan ışınlar tek kristal üzerine değişen açılarda düşürülür. Silindirik bir film kristalin etrafına eksenleri çakışacak şekilde konur ve kristal sabit bir eksen etrafında ve sabit dalga boylu ışın altında döndürülür. Toz metodunda da döner kristal yönteminde olduğu gibi λ dalga boyu sabit ve θ açısı değişkendir. Toz kırınım metodu kristal yapı hakkında bilgi edinmek amacıyla en yaygın olarak kullanılan metodlardan bir tanesidir. Tek kristal kullanmadan kırınım desenlerini bulmayı mümkün kılar. Polikristal yapıları belirlemede kullanılan tek yöntemdir. Bu yöntem ile incelenecek kristal çok ince toz haline getirilir ve monokromatik x-ışınlarına maruz bırakılır. Her bir toz parçası gelen demete göre keyfi bir şekilde yönlenmiş küçük bir kristaldir. Bu durumda Bragg koşulunu sağlayan örgü düzlemlerinde difraksiyon meydana gelir. Kristal yapı önceden bilinirse, örgü sabitleri büyük bir duyarlıkla tayin edilir (Dikici, 1993; Arabacı, 2001). Toz yöntemi ile elde edilen kırınım desenleri ışınların şiddetine ve değişen açılara bağlı olarak elde edilir.

Döndürerek kaplama metoduyla elde edilen ZnO filmlerin kristal yapıları, toz yöntemi ile oluşturulan x ışını kırınım desenlerinden elde edilmiştir.

4.2. ZnO Yapısındaki Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri

Tavlanmamış ve 450 °C, 500 °C, 550 °C’lerde tavlanmış ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenleri, **D8 ADVANCE BRUKER** x-ışını kırınım cihazından alınmıştır. Cihazın çalışma şartları olarak, 40 kV voltaj ve 40 mA akım uygulanmış, tarama hızı 0,1 derece/saniye seçilmiş, dalgaboyu 1,5406 Å olan CuK_α ışını kullanılmış ve numuneler $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ sınır değerlerinde toz metodu ile incelenmiştir.

Bu çalışmada x ışını kırınım desenleri yardımı ile filmlerin yapısal özellikleri araştırılarak kristalleşme seviyeleri belirlenmiştir. Bu amaçla, cihazın verdiği XRD desenlerinden alınan;

kırınım açısı (2θ),
düzlemler arası mesafe (d)

değerleri kullanılarak;

örgü sabitleri (a, c),
yarı pik genişlikleri (β),
tane boyutları (D),
dislokasyon yoğunlukları (δ),
makro gerilmeleri $\langle e \rangle$

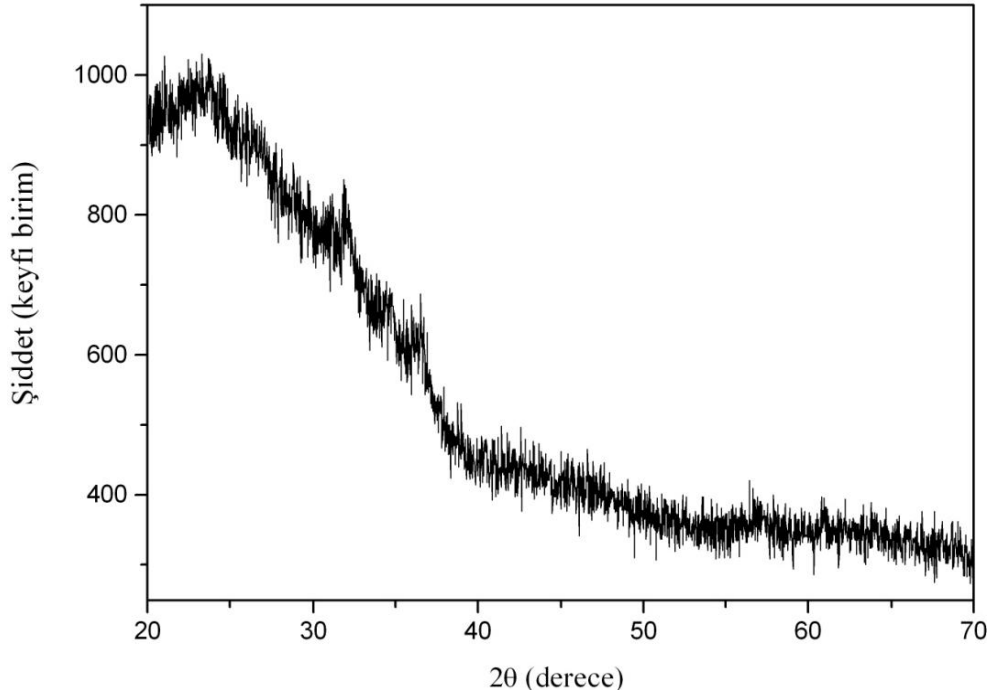
hesaplanmış ve bu değerler yardımıyla ZnO filmlerinin yapısal özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır. Ayrıca elde edilen tüm filmlerin x-ışını kırınım desenlerinin pikleri üzerinde ilgili düzlemlerin miller indisleri verilmiştir.

Döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen ZnO filmlerine ait kırınım açısı (2θ), düzlemler arası mesafe (d), piklerin şiddet yüzdeleri (%), yöneldikleri düzlemler (hkl) ve kristal yapıları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen ZnO filmlerinin XRD cihazından elde edilen yapısal parametreleri.

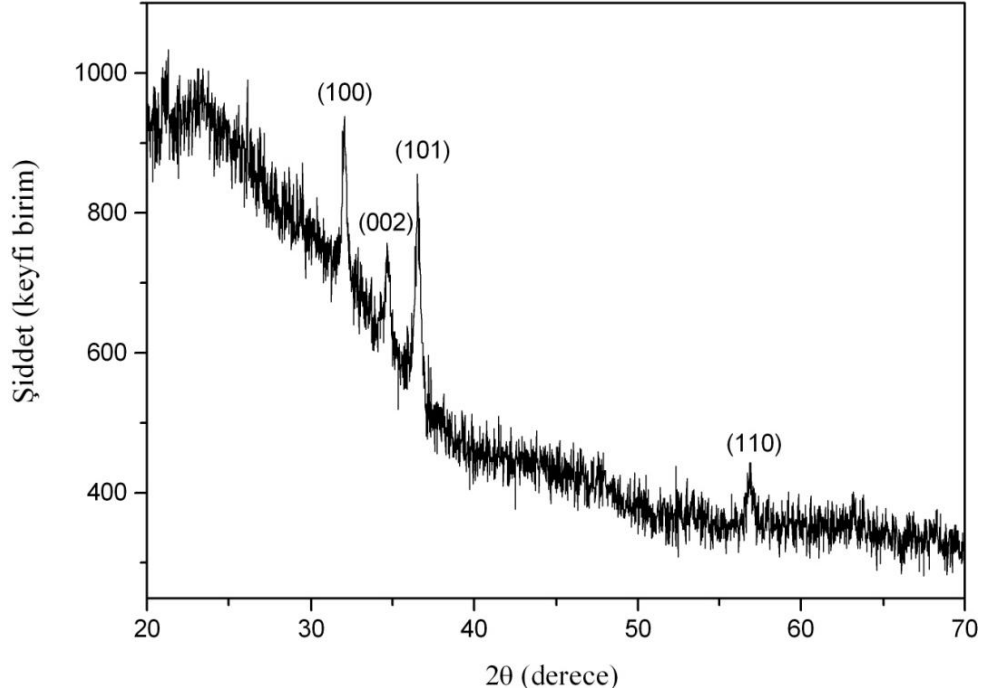
Materyal	2 θ	d (Å)	Şiddet yüzdesi (%)	(hkl)	$\beta(\text{rad})\times 10^{-3}$	Kristal yapısı
Tavlanmamış	-	-	-	-	-	-
450 °C	31,967	2,797	100,0	(100)	4,884	Hegzagonal-ZnO
	34,639	2,587	86,8	(002)	5,756	Hegzagonal-ZnO
	36,483	2,460	92,8	(101)	5,756	Hegzagonal-ZnO
	56,993	1,614	43,5	(110)	11,687	Hegzagonal-ZnO
500 °C	31,967	2,797	100,0	(100)	4,884	Hegzagonal-ZnO
	34,639	2,587	89,4	(002)	4,71	Hegzagonal-ZnO
	36,483	2,460	97,1	(101)	5,756	Hegzagonal-ZnO
	56,993	1,614	52,8	(110)	9,943	Hegzagonal-ZnO
550 °C	31,898	2,803	100,0	(100)	3,488	Hegzagonal-ZnO
	34,563	2,593	76,9	(002)	3,663	Hegzagonal-ZnO
	36,404	2,466	81,0	(101)	5,233	Hegzagonal-ZnO
	56,862	1,617	41,8	(110)	8,547	Hegzagonal-ZnO

Sol jel yöntemiyle elde edilen metal oksit ince filmlerin kristallenme seviyeleri, filmlerin yüksek sıcaklıklarda tavllanmasıyla artırılabilir. Isıl işlem uygulanmadan önce filmler genellikle amorf durumdadırlar ve bu filmlerin yüksek sıcaklıklarda tavlansak kristallenmeleri sağlanmalıdır. Filmlerin kristallenmesini etkileyen birçok neden vardır. Bunlar, kullanılan taban, çözelti kimyası (çözünen madde, çözücü madde, molarite, hazırlama şartları gibi), tavlama şartları (tavlama sıcaklığı, sıcaklık artış hızı ve tavlama süresi) gibi nedenlerdir (Fujihara, et al., 2001; Srinivasan, et al., 2007). Döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen tavlanmamış filmin x-ışını kırınım deseni incelendiğinde, filmde herhangi bir kristal düzleme ait kırınım pikine rastlanmamıştır (Şekil 4.4). Dolayısıyla tavlanmamış filmde beklendiği gibi kristallenme oluşmamıştır.

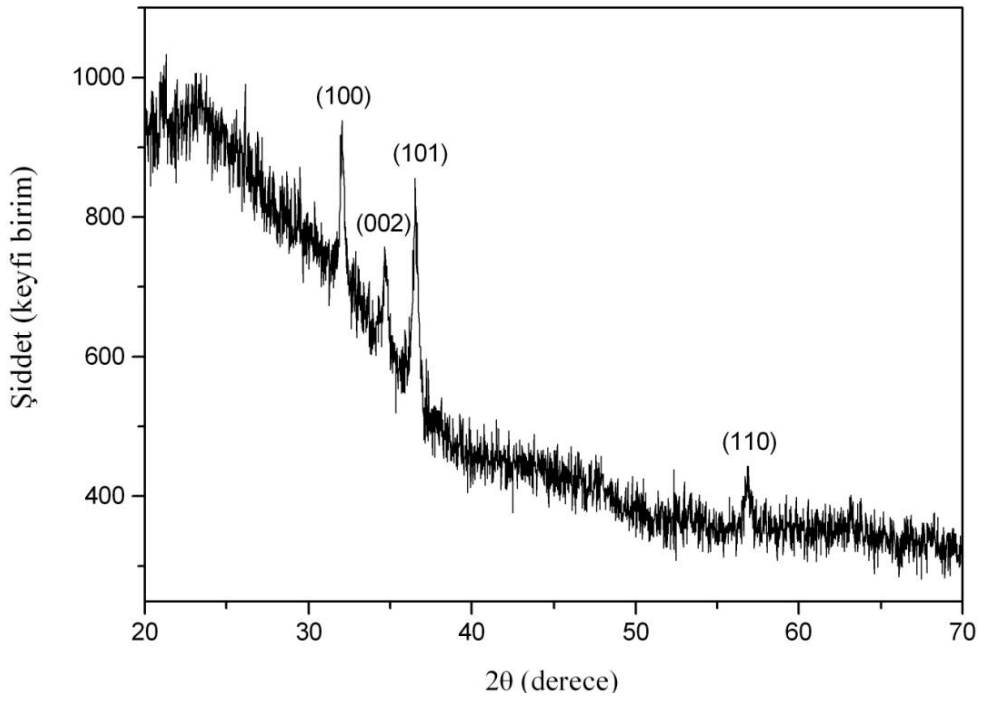


Şekil 4.4. Tavlanmamış filmin kırınım deseni.

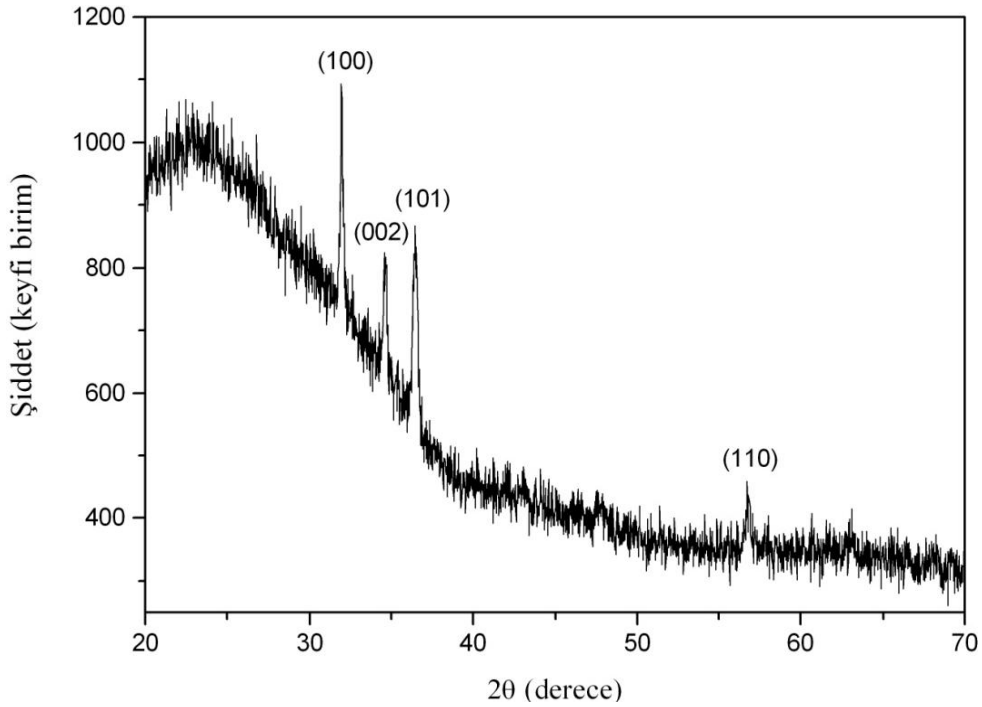
Yine bu yöntemle elde edilen 450 °C, 500 °C ve 550 °C’lerde tavlanmış ZnO filmlerin x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde ise, filmlerin tümünde denklem (4.2)’deki Bragg yasası yardımıyla bulunan (100), (002), (101) ve (110) düzlemlerine ait kırınım pikleri gözlenmiştir ve bu düzlemler JCPDS kart no 036-1451 ile kıyaslandığında oluşan tüm piklerin ZnO bileşiğine ait olduğu tespit edilmiştir. Bu kırınım desenleri üzerindeki farklı şiddet ve genişliklere sahip olan piklerin varlığı tüm tavlanmış ZnO filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir. Şiddetleri büyük ve genişlikleri küçük olan pikler kristallenmenin iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan pikler kristallenmenin iyi olmadığını göstermektedir. Tavlanmış filmler içerisinde, 450 °C ve 500 °C sıcaklıklarında tavlanan filmlerin kırınım piklerinin şiddetleri ve genişlikleri hemen hemen birbirine yakın değerlerdedir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6). Ancak tavlama sıcaklığının 550 °C’ye yükseltilmesi ile, kırınım piklerinin şiddetlerinin arttığı ve yarı pik genişliklerinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.7). Bu da 550 °C sıcaklığında tavlanan filmin kristallenmesinin diğer tavlanan filmler içerisinde en iyi kristallenmeye sahip olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca tavlanmış bütün ZnO filmler wurtzite kristal örgüsüne sahiptir.



Şekil 4.5. 450 °C'de tavllanmış ZnO filminin kırınım deseni.



Şekil 4.6. 500 °C'de tavllanmış ZnO filminin kırınım deseni.



Şekil 4.7. 550 °C’de tavllanmış ZnO filminin kırınım deseni.

Sol jel yöntemi ile cam taban üzerine oluşturulan filmlerin tavlantıları ile meydana gelen oksit filmleri, taban üzerinde oluşmaya ilk başladığı andan itibaren yığın şeklinde kristal büyümesi yapmaları sebebiyle genellikle rastgele yönelim gösterirler (Fujihara, et al., 2001). Bu çalışmada, 450 °C, 500 °C ve 550 °C’de tavllanmış olan ZnO filmlerin kırınım desenlerindeki belirgin piklerin şiddetlerinin büyüklükleri birbirine yakın olduğu için bu filmler belirli bir doğrultuda tercihli yönelime sahip değildir. Dolayısıyla bu filmler (100), (002), (101) ve (110) düzlemleri boyunca, rastgele yönelim gösterirler. Sol jel metodu ile ZnO ince filmi üreten bazı araştırmacılar bu çalışmadan farklı olarak, (002) düzleminde tercihli yönelime sahip kristallenme elde etmişlerdir (Ohyama, et al., 1997; Natsume and Sakata, 2000). Bu farklılık, film oluşturma esnasında kullanılan farklı kimyasal çözeltilerden ve uygulanan farklı ısıtma sıcaklıkları gibi çeşitli nedenlerden kaynaklanabilir (Mridha and Basak, 2007).

Çizelge 4.2’de 450 °C, 500 °C ve 550 °C’de tavlanan ZnO filmlerinin ve JCPDS kart no 036-1451 kartına ait a, c örgü sabitleri ve c/a oranları verilmektedir.

Çizelge 4.2. Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen ZnO filmlerinin a, c örgü sabitleri ve c/a oranları.

Malzeme	a (Å)	c (Å)	c/a
Tavlanmamış	-	-	-
450 °C	3,2301	5,17508	1,6021
500 °C	3,2301	5,17508	1,6021
550 °C	3,236	5,186	1,6025
JCPDS kart no 036-1451	3,24982	5,20661	1,6021

Üretilen ZnO filmlerin a ve c örgü sabitleri denklem (4.4) kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan a ve c değerleri JCPDS kart no 036-1451 kartında verilen değerler ile karşılaştırılmış ve bu değerlerin birbiri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tavlanmış tüm filmlerin c/a oranlarının yaklaşık 1,6 değerinde olması ise bu filmlerin wurtzite yapısında olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3'te tavlanmış ZnO filmlerinin (100), (002), (101) ve (110) düzlemleri için hesaplanan tane boyutu değerleri gösterilmiştir. 450 °C, 500 °C ve 550 °C'de tavlanan ZnO filmlerinin (100), (002), (101) ve (110) pikleri için tane boyutu değerleri Scherrer formülü (denklem 4.5) kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge incelendiğinde, 450 °C ve 500 °C'de tavlanan filmlerin, (100) ve (101) düzlemine ait tane boyutlarının değişmediği, ancak (002) ve (110) düzlemine ait piklerde sıcaklığın 450 °C'den 500 °C'ye yükselmesi ile tane boyutunda küçükte olsa bir artışın meydana geldiği çizelgede görülmektedir. 550 °C tavlama sıcaklığında ise tüm düzlemler için tane boyutu değerlerinin arttığı görülmektedir. Dolayısıyla çalıştığımız numunelerin tane boyutu değerleri, tavlama sıcaklığının yükselmesine bağlı olarak artmıştır. Tane boyutu değerlerinin artması tane sınırlarının azalması anlamına geldiği için 550 °C'de tavlanan filmin kristallenme seviyesinin diğer tavlanan filmlere göre iyileştiğini söyleyebiliriz.

Çizelge 4.3. Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen ZnO filmlerinin hesaplanan tane boyutu değerleri.

Malzeme	(100) D (nm)	(002) D (nm)	(101) D (nm)	(110) D (nm)
Tavlanmamış	-	-	-	-
450°C	29,6	25,2	25,4	13,5
500°C	29,6	27,8	25,4	15,8
550°C	41,3	39,6	27,9	18,5

Yapılan bu çalışmada, tavlanmış ZnO filmlerinin tane boyutları incelendiğinde, mevcut tüm pikler arasında en büyük tane boyutu değerinin, (100) düzlemindeki pik olması sebebiyle, filmlerin dislokasyon yoğunluğu δ ve makro gerilme $\langle e \rangle$ değerlerini hesaplamak için (100) düzlemi seçilmiştir. Çizelge 4.4'te kırınım desenleri yardımıyla hesaplanan (100) düzlemi için; yarı pik genişlikleri (β), tane boyutu değerleri, makro gerilmeleri $\langle e \rangle$ ve dislokasyon yoğunlukları (δ) verilmiştir.

Çizelge 4.4. Döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen ZnO filmlerinin, (100) düzlemi için; yarı pik genişlikleri, tane boyutları, makro gerilmeleri ve dislokasyon yoğunlukları.

Malzeme	β (radyan) $\times 10^{-3}$ (100)	D (nm) (100)	$\langle e \rangle \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{-4}$ (çizgi/nm ²)
Tavlanmamış	-	-	-	-
450°C	4,884	29,6	-6,012	11,41
500°C	4,884	29,6	-6,012	11,41
550°C	3,488	41,3	-3,9	7,716

Dislokasyon yoğunluğu (δ) kristalin birim hacmindeki dislokasyon çizgilerinin uzunluğunu temsil eder. Küçük δ değerleri numunenin kristalleşme seviyesinin iyi

olduğu anlamına gelir. Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi 550 C'de tavlanan ZnO filminin dislokasyon yoğunluğu 450 C ve 500 C'de tavlanan ZnO filmlerinden daha düşük bir değerere sahiptir. Dolayısıyla tavlama sıcaklığının artmasının, çizgisel kusurları azaltma yönünde olumlu bir etki yarattığı söylenebilir.

Piklerin pozisyonlarındaki kaymaları gösteren makro gerilme $\langle e \rangle$ değerleri de kristallenme hakkında bilgi verir. Çizelge 4.4.'de görüldüğü gibi makro gerilme değerleri önünde negatif değerler bulunmaktadır. Bu negatif değerler sıkışmış örgü düzlemlerinin varlığını göstermektedir. 550 C'de tavlanan filmin makro gerilme değerleri 450 C ve 500 C tavlama sıcaklıklarına göre daha düşüktür. Düşük makro gerilme değerleri piklerin pozisyonlarındaki kaymaların kk olduğunun ve deformasyonun azaldığının bir göstergesidir.

Sonuç olarak döndürerek kaplama yöntemiyle cam taban üzerine ürettiğimiz filmlerde, her tavlama sıcaklığında ZnO kristalinin olduğu, çalışılan tavlama sıcaklıkları içinde de ölçülen ve hesaplanan en iyi kristal yapı parametre değerlerinin, 550 C tavlama sıcaklığına ait olduğu grlmştr.

BÖLÜM 5

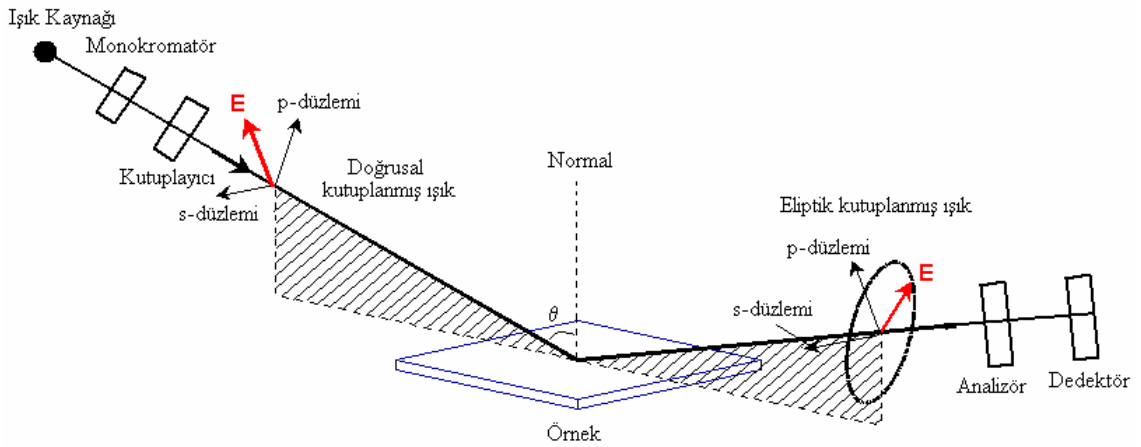
ELDE EDİLEN ZnO FİMLERİNİN KALINLIKLARININ SPEKTROSKOPİK ELİPSOMETRİ YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ

5.1. Spektroskopik Elipsometri Tekniği

Elipsometri yönteminin tarihi 19. yüzyılın başlarına kadar uzanmaktadır. Dairesel polarize ışığın elde edilmesiyle başlayan teknolojik gelişmeler, ışık kırılması ile ilgili 19. yüzyılda Fresnel tarafından geliştirilen formüllerle ilerleyerek elipsometrinin hayata geçirilmesinde rol almıştır. Bu gelişmelerin sonucu olarak, 1960'lı yıllarda, yüzey fizikokimyasının özelliklerinin bilinmesiyle silikon teknolojisinin gelişmesi sağlanmış, daha küçük elektronik sistemlerin oluşturulması için yol açılmıştır. Ancak son on yılda, hem aygıtların kontrolü hem de sonuçların eş zamanlı analizi için bilgisayarların geniş şekilde kullanılması ve ayrıca ince film karakterizasyon tekniklerindeki gelişmeler spektroskopik elipsometri tekniğini (SE) çok yaygın ve tercih edilen bir yöntem haline getirmiştir.

Elipsometri yöntemi numune yüzeyinden yansıyan ışığın polarizasyonundaki değişimin ölçülmesine dayanan ve tahrip edici olmayan bir ölçüm tekniğidir. Her ne kadar elektromanyetik dalganın polarizasyon durumunun ölçülmesi önemli olsa da elipsometri asıl olarak, polarizasyon durumunu modifiye eden optik sistem hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Polarize haldeki bir ışık dalgasının yüzeye gönderilmesiyle, ışığın incelenen optik sistemle etkileşmesi sağlanır. Bu etkileşme, monokromatik ve polarizasyon durumu belli olan ve istenilen gelme açısı altında gönderilen ışığın, optik bakımdan farklı olan ortamların sınır yüzeyine düşürülmesi ile polarizasyon durumunu değiştirir ve ışık belli bir açı ile sınır yüzeyinden yansır ya da geçer. Yansıyan veya geçen ışığın polarizasyon durumunun belirlenmesi ile kullanılan malzemenin optik parametreleri belirlenebilir. Buradan yola çıkarak, kompleks kırınım indisi ve kalınlık belirlenir (<http://www.ttellipsometer.com/ellipsometryt.html>).

Elipsometrinin temel bileşenleri, ışık kaynağı, polarizasyonu belirleyen bazı optik bileşenler ve dedektörden oluşur. Numune üzerine gönderilen doğrusal polarize ışıkla numunenin etkileşimi, ışığın polarizasyonunun doğrusal polarizasyondan eliptik polarizasyona değişimine neden olur. Elipsometri adı elipsten gelir. Elips polarizasyonu, elektrik alan vektörünün elips yörüngesi boyunca hareketinden kaynaklanır. Şekil 5.1’de de elipsometri ölçümlerinde kullanılan deneysel düzenek gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Elipsometri ölçümlerinde kullanılan deneysel düzenek.

Bu yöntemle elde edilen deneysel veri genellikle Fresnel katsayılarına bağlı olan ve elipsometrik parametreler olarak bilinen ψ ve Δ parametreleri ile ifade edilir. Bu parametreler film üzerine gönderilen ışığın polarizasyon değişimini tanımlayan parametrelerdir. ψ ve Δ parametreleri, p ve s polarize ışık için sırasıyla, gelme düzlemine paralel polarize olan yansıma genliği R_p ve dik polarize olan yansıma genliği R_s oranı ile ilişkilidir ve bu iki katsayı malzemenin optik özellikleri ve fiziksel boyutları hakkında bilgi içerir. R_p 'nin R_s 'ye oranlanması ile elipsometrik ψ parametresi,

$$\tan \psi = \frac{R_p}{R_s} \quad (5.1)$$

şeklinde ifade edilir.

R_p ve R_s arasındaki faz farkı, ikinci elipsometrik parametre olan Δ 'dır.

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \quad (5.2)$$

burada Δ_p ve Δ_s sırasıyla, R_p ve R_s nin fazlarıdır (Mülazımoğlu, 2008). Elipsometri gelen ve yansıyan ışınların genliklerinin oranını ifade eden $\tan(\psi)$ ve faz farkını ifade eden Δ büyüklüklerini ölçmektedir. Elipsometrik parametrelerden yararlanarak elipsometrik oran şöyle ifade edilebilmektedir:

$$\rho = \tan \psi e^{i\Delta} = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = f(n, k, d) \quad (5.3)$$

Bu denklemden verilen n , kırılma indisi, k , sönüm katsayısı, d , kalınlık, \tilde{R}_p , gelme düzlemine paralel polarize olan kompleks yansıma katsayısı ve \tilde{R}_s , dik polarize olan kompleks yansıma katsayısıdır (Bakalova, et al., 2010). Bu denklem, elipsometrik parametrelerle Fresnell katsayıları, dolayısı ile numunenin optik özellikleri arasında ilişki kurulabileceğini göstermektedir.

Polarize ışığın p ve s bileşenleri ile değişen 5.1 denklemindeki Fresnell katsayıları R_p ve R_s elipsometri tarafından okunur. Okunan R_p ve R_s değerlerinden elipsometrik parametreler olan Ψ ve Δ 'ya geçiş yapabilmek için kullanılan çeşitli hesap teknikleri vardır. Bu tekniklerle, yüzeye ait n , k ve d gibi teorik bilgilere ulaşmak için, bilgisayar yardımıyla incelenecek yapı hakkında bilgi veren optik bir model tanımlamak gerekir. Modeldeki parametreler değiştirilerek deneysel verilerin teorik değerlere fit edilmesi sayesinde film kalınlığı hesaplanır. Bu amaçla en çok kullanılan denklem Cauchy denklemidir.

Kırılma indisi $n(\lambda)$ için Cauchy denklemi;

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (5.4)$$

bağıntısı ile verilir (Lau, et al., 2000). Bu denklemdeki A_n , B_n ve C_n modelde kullanılan Cauchy parametreleridir. Cauchy modeli malzemenin geçirgen olduğu bölgede kullanılan bir modeldir ve sönüm katsayısının sıfır olduğu bölgelerde bu modelin kullanımı daha uygundur. Ancak, spektrumda sönüm katsayısının sıfır olmadığı ve az da olsa soğurmanın olduğu bölgeler bulunabilir. Bu durumda Cauchy modeline sönüm katsayısını tanımlayan Urbach denklemini eklemek gerekir. Urbach denklemi malzemenin az bir soğurmaya sahip olduğu bölgede sönüm katsayısını ($k(\lambda)$) temsil eder ve;

$$k(\lambda) = A_k e^{B_k(E-E_b)} \quad (5.5)$$

bağıntısı ile verilir. Burada A_k ve B_k Urbach parametreleridir. Enerji değerleri E ve E_b ise,

$$E \approx \frac{1240}{\lambda} \quad (5.6)$$

ve

$$E_b \approx \frac{1240}{\lambda_b} \quad (5.7)$$

denklemleri ile ifade edilir. Burada λ ve λ_b sırasıyla, gelen ışığın dalga boyunu ve malzemenin bant kenarına karşılık gelen dalgaboyunu temsil eder. (Khoshman and Kordesch, 2005).

Spektroskopik elipsometri (SE) yöntemi, ince filmlerin kalınlık, kırılma indisi ve sönüm katsayısı gibi optik özelliklerinin ölçümlerinde yaygın bir şekilde kullanılır.

Ayrıca spektroskopik elipsometri yöntemiyle çok katmanlı ince filmlerin de kalınlıkları ölçülebilir. Elipsometri, gerek teorik gerekse pratik olarak yüzyılı aşkın bir süredir güvenilir ölçümler yapılabilen, numuneye zarar vermeyen analitik bir yöntemdir.

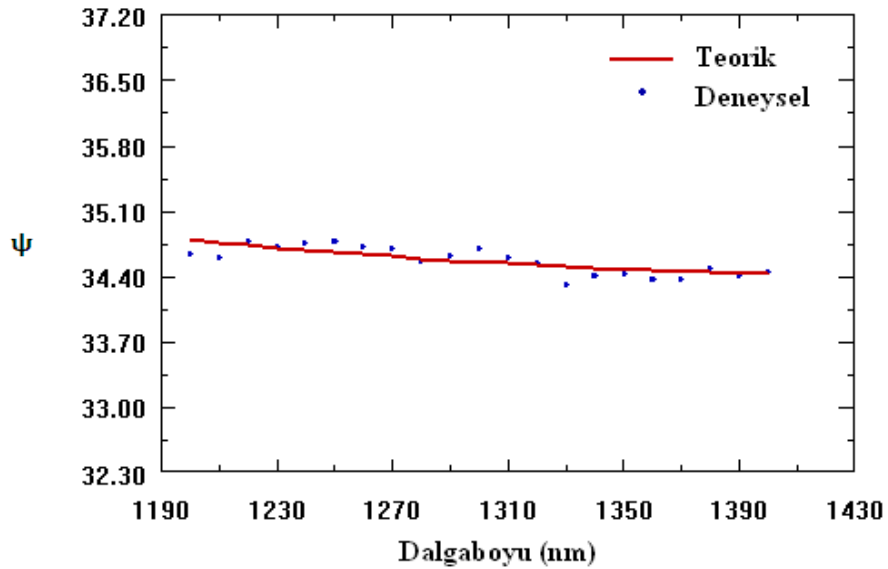
5.2. Elde Edilen ZnO Filmlerinin Kalınlıklarının Spektroskopik Elipsometri Yöntemi İle Belirlenmesi

Döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen, tavlammamış ve 450 °C, 500 °C, 550 °C’de tavlammış ZnO filmlerin kalınlıklarını, kırılma indislerini ve sönüm katsayılarını belirleyebilmek için, 250-2300 nm dalga boyu aralıklı **PHE 102 Spektroskopik Elipsometri** cihazı kullanılmıştır. Filmlerin kırılma indisleri ve sönüm katsayıları Bölüm 6’da anlatılmıştır.

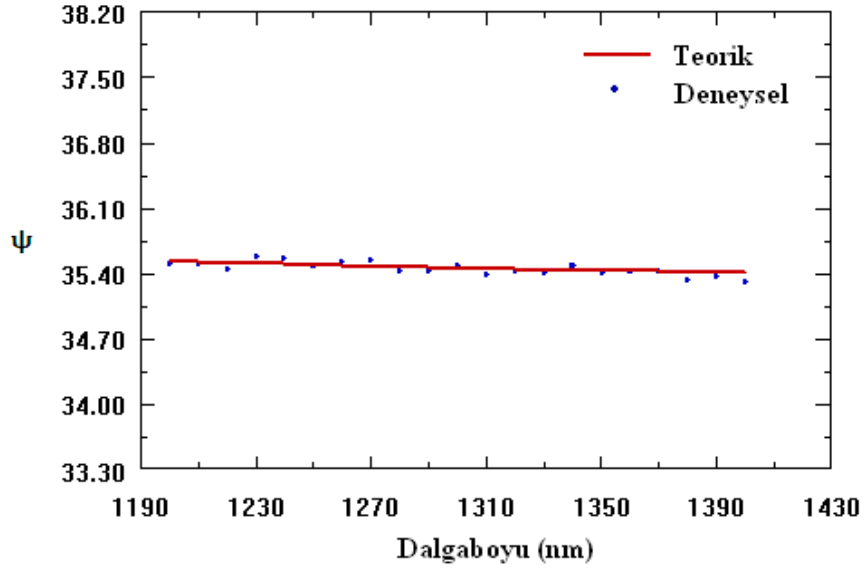
Film kalınlığı, üretilen malzemelerin optik ve elektriksel özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir. Döndürerek kaplama yöntemi ile nanometre mertebelerinden mikron mertebelerine kadar değişen geniş bir aralıkta film kalınlıkları elde etmek mümkündür. Bu yöntemde çeşitli parametreleri değiştirerek film kalınlığı kontrol edilebilir. Bu parametreler, çözelti viskozitesi, kaplama sayısı, devir sayısı ve süresi, tavlama gibi parametrelerdir. Çözelti viskozitesi, çözeltinin konsantrasyonu değiştirilerek ayarlanabilir (O'Brien, et al., 2008; Tsay, et al., 2008). Genellikle çözelti konsantrasyonu ve kaplama sayısı arttırıldığı zaman film kalınlığı buna bağlı olarak artar, azaltıldığı zaman ise azalır. Devir sayısı ve süresi arttırıldığı zaman ise, genellikle film kalınlığı azalır, azaltıldığı zaman ise artar. Çünkü numune ne kadar hızlı ve uzun süre döndürülürse yüzeye damlatılan çözülden yüzeye tutunabilen çözelti miktarı dolayısıyla film kalınlığı o kadar azalır. Tavlama sıcaklığının artırılması da film kalınlığını genellikle azaltmaktadır.

Bu çalışmada filmlerin kalınlıklarını belirlemek için, Cauchy-Urbach modeli kullanılmıştır. Cauchy-Urbach modeli soğurmanın az olduğu, dolayısıyla geçirgenliğin yüksek olduğu bölgelerde daha başarılı sonuçlar vermektedir. Bu sebeple Bölüm 6’da anlatılacak olan filmlerin geçirgenlik ölçümleri de dikkate alınarak, spektroskopik

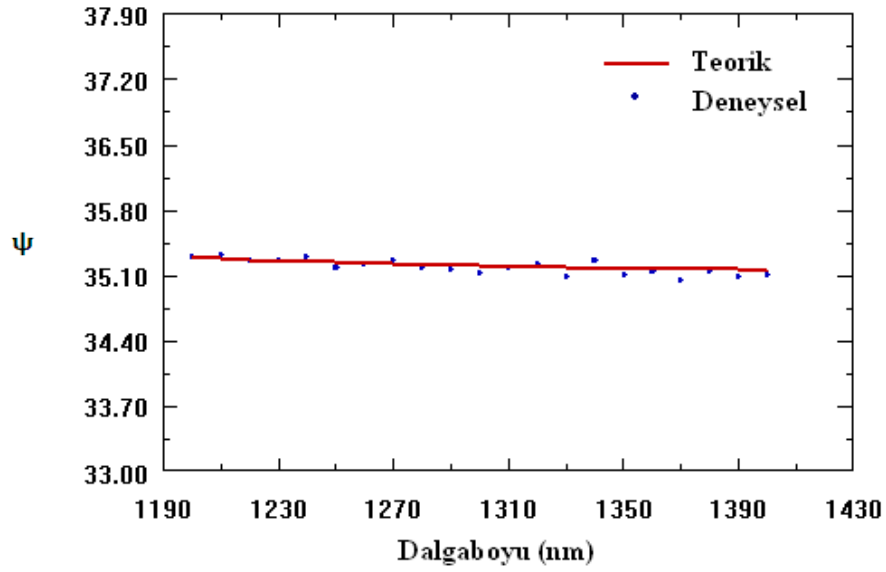
elipsometri cihazında ölçüm alınacak dalga boyu aralığı, 1200-1400 nm olarak belirlenmiştir. Film kalınlığını en az hatayla belirleyebilmek için 1200-1400 nm dalga boyu aralığında polarize ışık gönderilerek çeşitli gelme açılarında (30°, 40°, 50°, 60°, 70°) ψ spektrumları alınmış ve en uygun açı değerinin 30° olduğu belirlenmiştir. Daha sonra deneysel olarak ölçülen ψ değerleri ile teorik ψ değerlerinin birbirine en yakın eşleşmesi sağlanarak (fitting) tüm filmlerin kalınlıkları belirlenmiştir. Deneysel veriler ile teorik veriler arasındaki farkı ifade eden ortalama hata kareleri toplamı (MSE) değerleri ise tüm filmler için oldukça düşük çıkmıştır. Şekil 5.2’de tavlansız filmin, Şekil 5.3’te 450 °C’de, Şekil 5.4’te 500 °C’de, ve Şekil 5.5’te 550 °C’de tavlansız ZnO filmlerinin, 1200 ve 1400 nm dalga boyu aralığındaki teorik ve deneysel olarak belirlenen ψ değerleri gösterilmektedir.



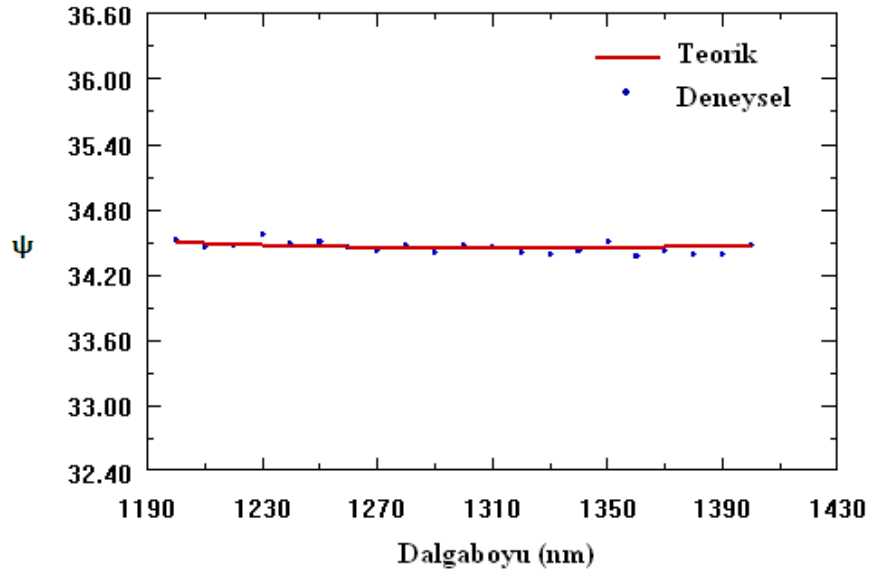
Şekil 5.2. Tavlansız filmin teorik ve deneysel ψ spektrumları.



Şekil 5.3. 450°C'de tavllanmış ZnO filmin teorik ve deneysel ψ spektrumları.



Şekil 5.4. 500°C'de tavllanmış ZnO filmin teorik ve deneysel ψ spektrumları.



Şekil 5.5. 550°C' de tavllanmış ZnO filmin teorik ve deneysel ψ spektrumları.

Spektroskopik elipsometri tekniği ile hesaplanan film kalınlıkları ve diğer parametreleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Bu çizelgeden kalınlık değerlerinin artan tavlama sıcaklığı ile azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni, çalıştığımız tavlama sıcaklığı bölgesinde, sıcaklık arttıkça atomlar arası mesafenin azalması olarak düşünülebilir.

Çizelge 5.1. Spektroskopik elipsometri tekniği ile hesaplanan film kalınlıkları ve diğer parametreleri.

Malzeme	d (nm)	A_n	$B_n (\times 10^{-2})$ (nm) ²	$C_n (\times 10^{-2})$ (nm) ⁴	A_k	$B_k (eV)^{-1}$	MSE
Tavlansmamış	225	1,76	0,01	0,002	0,12	1	0,01
450°C	221	1,85	0,009	0,0018	0,15	1	0
500°C	211	1,82	0,01	0,002	0,11	0,9	0
550°C	198	1,77	0,01	0,001	0,16	1	0

BÖLÜM 6

ZnO YAPISINDAKİ FİMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Bir yarıiletken malzeme üzerine foton gönderildiğinde, fotonların ortamdaki atomlar ile etkileşmesi sonucu soğurma (absorpsiyon), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir.

Soğurma, bir malzeme içerisindeki elektriksel yüklerin malzeme üzerine düşürülen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır. Soğurma işleminde enerjisi belli bir foton, bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Bu durumda foton enerjisi malzemenin atomlarına aktarılmış olur. Foton ile elektronların bu etkileşmesinden yararlanılarak yarıiletken bir numunenin bant aralığı belirlenebilmektedir. Bu amaçla kullanılan en yaygın yöntem optik absorpsiyon yöntemidir (Askeland, 1998).

Bir malzemenin soğurma özelliğini belirlemek için, malzemeye gelen ışın, malzemeyi geçen ışın ve malzeme kalınlığı arasında,

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (6.1)$$

bağıntısı vardır. Burada;

t: malzeme kalınlığı,

I: t kalınlıklı malzemedan geçen elektromagnetik dalğanın şiddetini,

I_0 : malzemeye gelen elektromagnetik dalğanın şiddetini,

α : lineer absorpsiyon katsayısını göstermektedir.

Lineer absorpsiyon katsayısı,

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = 2,303 \frac{\log_{10}(I_0/I)}{t} \quad (6.2)$$

bağıntısı yardımı ile hesaplanır. Lineer absorpsiyon katsayısı α , büyüdükçe materyali geçen ışın şiddetide o derece azalır. Soğurmanın maksimum olduğu durumda ise numuneyi geçen ışının şiddeti sıfır ($I=0$) olur. Lineer absorpsiyon katsayısı, materyalin cinsine, kalınlığına ve elektromagnetik dalganın dalga boyuna bağlıdır (Cullity, 1966; Goca, 2000).

Malzeme üzerine gönderilen fotonun enerjisi $h\nu$, malzemenin yasak enerji aralığı olan E_g 'den küçük ($h\nu < E_g$) ise malzeme fotonu soğuramaz ve bu malzeme foton için saydam özellik gösterir. Geçirgenlik (T), numuneyi geçen ışığın şiddetinin (I) numuneye gelen ışının şiddetine (I_0) oranı olarak tanımlanır ve

$$T=I/I_0 \quad (6.3)$$

bağıntısı ile verilir. Geçirgenlik ve absorbans (absorpsiyon (A)) arasındaki ilişki ise,

$$A= -\log(T) \quad (6.4)$$

eşitliği ile verilir (Clark, et al., 1993).

Malzeme ile fotonların etkileşmesi sonucu meydana gelen diğer bir optik olay da yansımadır. Yansıma, malzeme yüzeyinden yansıyan ışının şiddetinin malzeme yüzeyine gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanır ve R ile gösterilir. Absorpsiyon katsayısı α 'nın yansıma katsayısı R ve geçirgenlik katsayısı T ile ilişkisi;

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (6.5)$$

eşitliği ile verilir.

Işın ile malzeme etkileşmesinden dolayı kaynaklanan bir olayda kırılmadır. Işın malzeme içerinden geçerken enerjisinin bir kısmını kaybeder. Kaybolan bu enerji nedeniyle ışının hızı azalır. Hız kaybeden bu ışın yön değiştirir ve kırılmaya uğrar. Işının boşluktaki hızının malzeme içindeki hızına oranı kırılma indisi olarak tanımlanır. Yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi (\tilde{n}),

$$\tilde{n}=n_o-ik \quad (6.6)$$

bağıntısı ile verilir. Burada n_o kırılma indisinin gerçel kısmıdır ve kırılma indisini verir. n_o ,

$$n_o = \frac{1 + R}{1 - R} + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - k^2} \quad (6.7)$$

eşitliği ile ifade edilir. Sanal kısmı olan k ise sönüm katsayısıdır ve k ,

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (6.8)$$

olarak ifade edilir. Bu denklemde λ gelen ışının dalga boyudur (Xue, et al., 2008). Malzemelerin kırılma indisi dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Yüksek kırılma indisine sahip malzemeler daha fazla yansıtma özelliğine sahiptirler.

Bir yarıiletken materyalde yarıiletkenlerin bant yapıları gereği absorpsiyon olayı farklı şekillerde gerçekleşebilmektedir. Bu olaylar;

- Temel absorpsiyon olayı,
- Eksitonların absorpsiyonu,
- Serbest taşıyıcıların absorpsiyonu,
- Katkı atomlarının (impurity) absorpsiyonu,
- Sıcak elektron (hot electron) yardımıyla absorpsiyon,
- Eş elektronik tuzaklara bağlı absorpsiyon,

Akseptör-donör arası geçişler,

Bant içi geçişler,

Örgü absorpsiyonudur.

Bu çalışmada sadece temel absorpsiyon olayından bahsedilecektir.

6.1. Temel Absorpsiyon Olayı

Yarıiletkenlerde en önemli soğurma olayı, bir elektronun materyale gelen ışın demetinden bir foton soğurarak valans bandından iletim bandına geçmesi ile oluşur. Bu olay temel absorpsiyon olayı olarak bilinir. Bu geçiş sonucunda valans bandında bir hol oluşur. Bu geçişin gerçekleşebilmesi için materyal üzerine düşen foton enerjisinin en az yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden daha büyük olması gerekir. Bu nedenle gelen fotonun frekansı ν ,

$$\nu \geq E_g/h \quad (6.9)$$

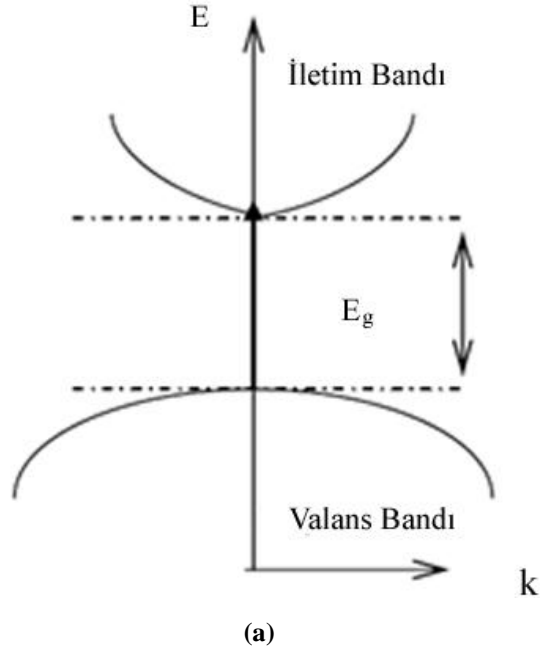
olmalıdır. Dolayısıyla bir fotonun enerjisi olan $h\nu$ ise,

$$h\nu \geq E_g \quad (6.10)$$

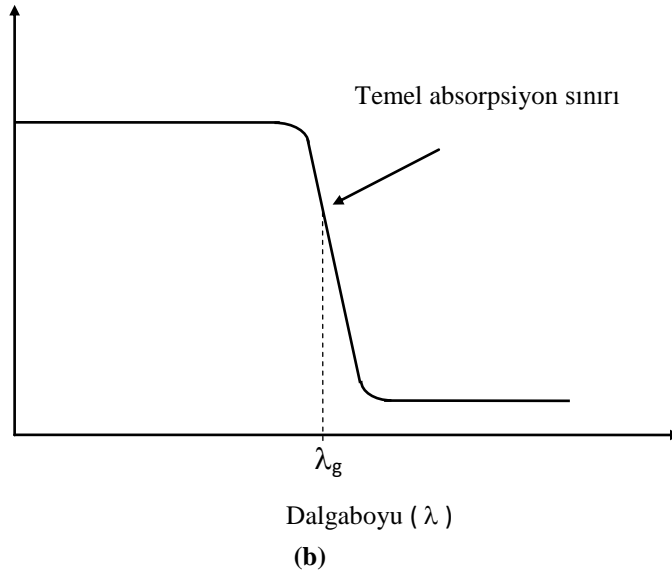
olmalıdır. Burada E_g , yasak enerji aralığını, h planck sabitini göstermektedir. Malzemenin yasak enerji aralığı,

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \quad (6.11)$$

denklemini yardımı ile bulunur. Bu eşitlikte λ_g yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalgaboyunu, c ise ışığın boşluktaki hızını ifade etmektedir. Şekil 6.1(a)'da bir yarıiletken malzemede meydana gelen temel absorpsiyon olayı, Şekil 6.1(b)'de ise bir yarıiletken malzeme için temel absorpsiyon spektrumu gösterilmektedir.



Absorpsiyon



Şekil 6.1. (a) Bir yarıiletkenkte temel absorpsiyon olayı, (b) Bir yarıiletkenkte temel absorpsiyon spektrumu.

Şekil 6.1.(b)'de görüldüğü gibi λ_g dalgaboyuna yakın dalgaboylarından itibaren absorpsiyonda sürekli bir artış gözlenir. λ_g dalgaboyundan biraz sonrada, absorpsiyon bir denge değerine ulaşır. Böylece, λ_g dalgaboyu değerinden daha küçük dalgaboylu

fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, λ_g dalgaboyundan daha büyük dalgaboylu fotonlar yarıiletken tarafından hemen hemen soğurulmadan geçerler. Dolayısıyla yarıiletken materyal λ_g dalgaboyundan küçük dalgaboylarında kuvvetli bir absorblayıcı, λ_g dalga boyundan büyük dalgaboylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon sınırında, direk bant geçiş ve indirekt bant geçiş olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır (Peker, 2000). Her iki geçişte de elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler, ancak geçişte kullanılan yollar farklı olabilir (Aybek, 1996). Ayrıca bant kuyukları arasında da geçiş olabilir.

6.1.1. Direkt bant geçişi

Bir yarıiletken materyalde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerine karşılık geliyorsa bu tür geçişlere direkt (doğrudan) bant geçişi denilmektedir ($\Delta \vec{k} = 0$). Direkt bant geçişi, elektronun valans bandından iletim bandına, dalga vektöründe veya momentumunda değişiklik olmaksızın geçmesiyle meydana gelir. Yani, geçişten önceki momentum, geçişten sonraki momentuma eşittir. Bu geçişte, elektron valans bandından iletim bandına geçerken, valans bandında hol meydana gelir (Kittel, 1996; Hook and Hall, 1999).

İndirekt bant geçişlerinde absorpsiyon katsayısı ile gelen fotonun enerjisi $h\nu$ arasındaki bağıntı,

$$n_0 \alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \quad (n_0=1) \quad (6.12)$$

ile verilir (Omar, 1975). Burada, n_0 kırılma indisini, n ise direkt bant geçişli bir yarıiletken için 1/2 (izinli geçiş) veya 3/2 (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabiti ifade etmektedirler.

6.1.2. İndirekt bant geçişi

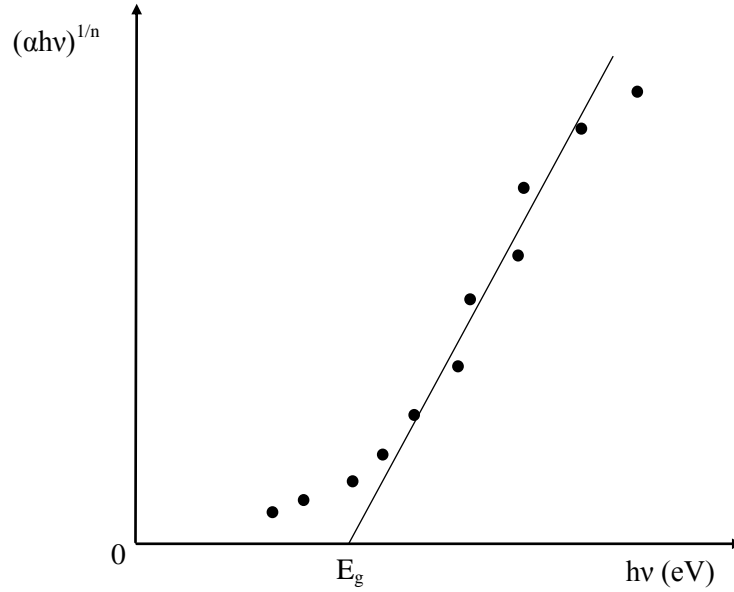
İndirekt bant geçişlerinde iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerine sahip olmadığından ($\Delta k \neq 0$) elektron, valans bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına doğrudan (direkt) geçiş yapamaz (Kul, 1996). İndirekt geçişlerde elektronun 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 (Akyüz, 2005). İndirekt bant geçişlerinde enerji korunur, fakat momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya absorpsiyonu gereklidir.

6.2. Elde Edilen Filmlerin Yasak Enerji Aralıklarının Belirlenmesi

Direkt geçişli yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi için en çok kullanılan yöntem optik absorpsiyon yöntemidir.

$$\alpha hv \approx (hv - E_g)^n \quad (6.13)$$

Absorpsiyon yöntemiyle materyalin yasak enerji aralığını bulmak için, denklem (6.13)'den yararlanılarak, $(\alpha hv)^{1/n}$ 'nin hv 'ye göre değişim grafiği çizilir. Bu değişimin lineer olduğu kısma karşı gelen doğrunun, hv eksenini $(\alpha hv)^{1/n} = 0$ 'da kestiği noktanın $(hv - E_g = 0$ ve $hv = E_g)$ enerji değeri incelenen materyalin yasak enerji aralığı değerini verir. Absorpsiyon katsayısı ile foton enerjisi arasındaki ilişkide üs olarak kullanılan n değeri materyalin bant tipi hakkında bilgi vermektedir. n direkt bant geçişinde 1/2 (izinli geçiş) veya 3/2 (yasaklı geçiş) ve indirekt bant geçişinde ise 2 (izinli geçiş) veya 3 (yasak geçiş) değerlerine sahiptir. Bu çalışmada, döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen ZnO filmlerin, direkt geçişli bant yapısına sahip oldukları belirlenmiştir. Şekil 6.2.'de $(\alpha hv)^{1/n}$ 'nin hv 'ye göre değişim grafiği gösterilmektedir.



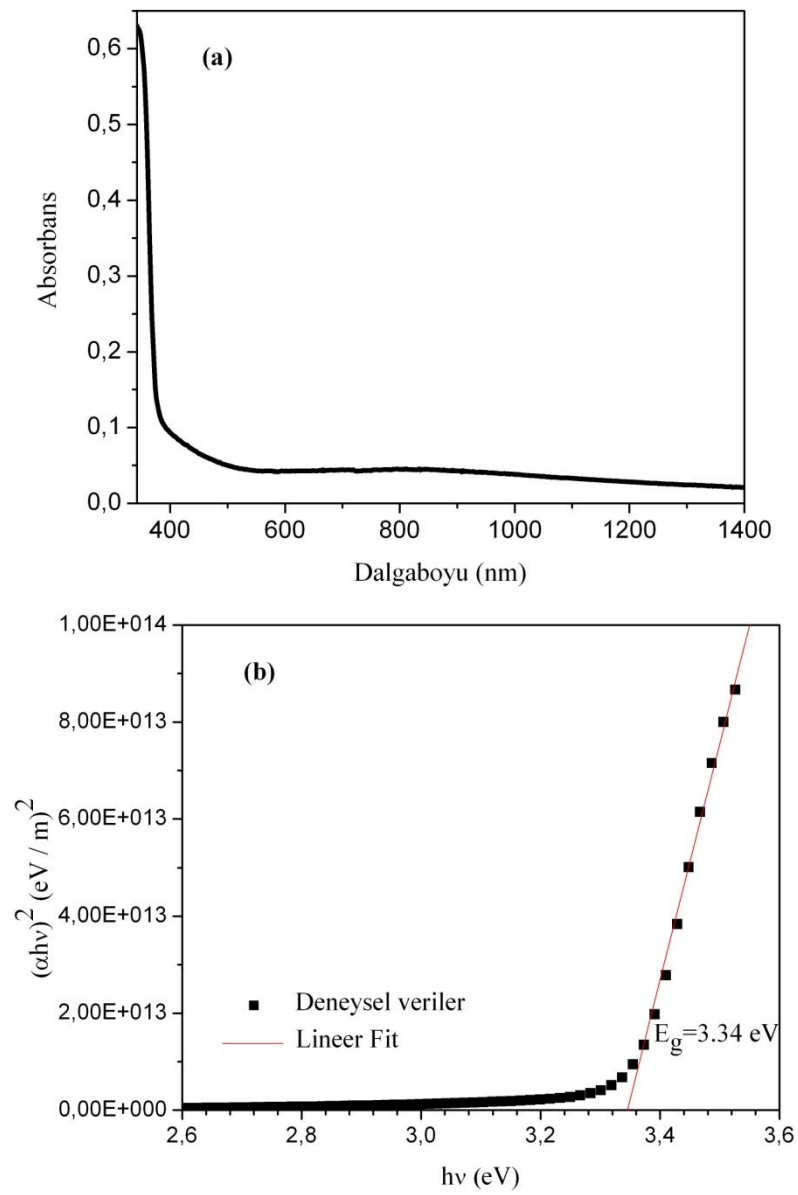
Şekil 6.2. $(\alpha hv)^{1/n}$ 'nin hv 'ye göre değişimi.

6.3. ZnO Yapısındaki Filmlerin Optik Özellikleri

Döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen tavllanmış ve tavlansız filmlerin geçirgenlik ve absorpsiyon spektrumları, oda sıcaklığında 190 ile 3300 nm dalgaboyu aralığında tarama bölgesine sahip **Solid Spec-3700 DUV Spectrophotometer** cihazı yardımıyla, kırılma indisi ve sönüm katsayısı spektrumları ise **PHE 102 Spektroskopik Elipsometri** cihazı yardımıyla 1200-1400 nm dalgaboyu aralığında belirlenmiştir.

Filmlerin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak ve denklem (6.13) kullanılarak $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi (hv)'ye göre değişim grafiği çizilmiştir. Bu değişimin lineer kısmı için çizilen doğrunun hv eksenini kestiği noktadaki ($(\alpha hv)^2=0$) enerji değeri incelenen materyalin yasak enerji aralığı değerini verir. Elde edilen numunelerin yasak enerji aralıklarını belirleyebilmek için, OriginPro 7.5 bilgisayar programından yararlanılmıştır. Çizilen grafiklerin lineer kısmına bu bilgisayar programı yardımıyla lineer fit uygulanmıştır. Uygulanan fit programı sonucu tüm filmlerin yasak enerji aralıkları tespit edilmiştir.

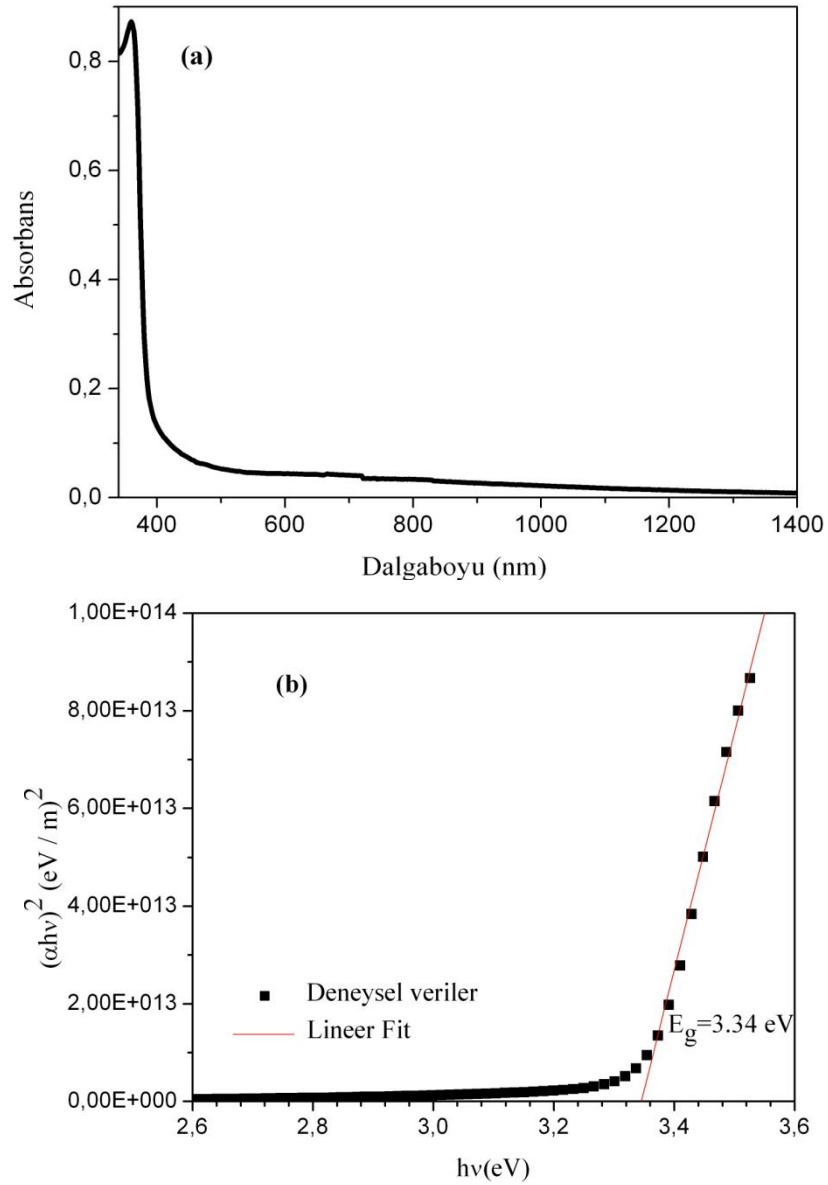
Şekil 6.3.(a)'da tavlannmamış filmin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 6.3.(b)'de ise $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 386 nm dalga boyundan başlayarak 336 nm dalga boyuna doğru keskin bir artış göstermiştir (Şekil 6.3.(a)). Şekil 6.3.(b)'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği nokta materyalin yasak enerji aralığı değerini verir. Buradan yasak enerji aralığı $E_g=3,34$ eV olarak bulunmuştur.



Şekil 6.3. a) Tavlannmamış filmin temel absorpsiyon spektrumu.

b) Tavlannmamış filmin $(\alpha hv)^2 \approx h\nu$ değişimi.

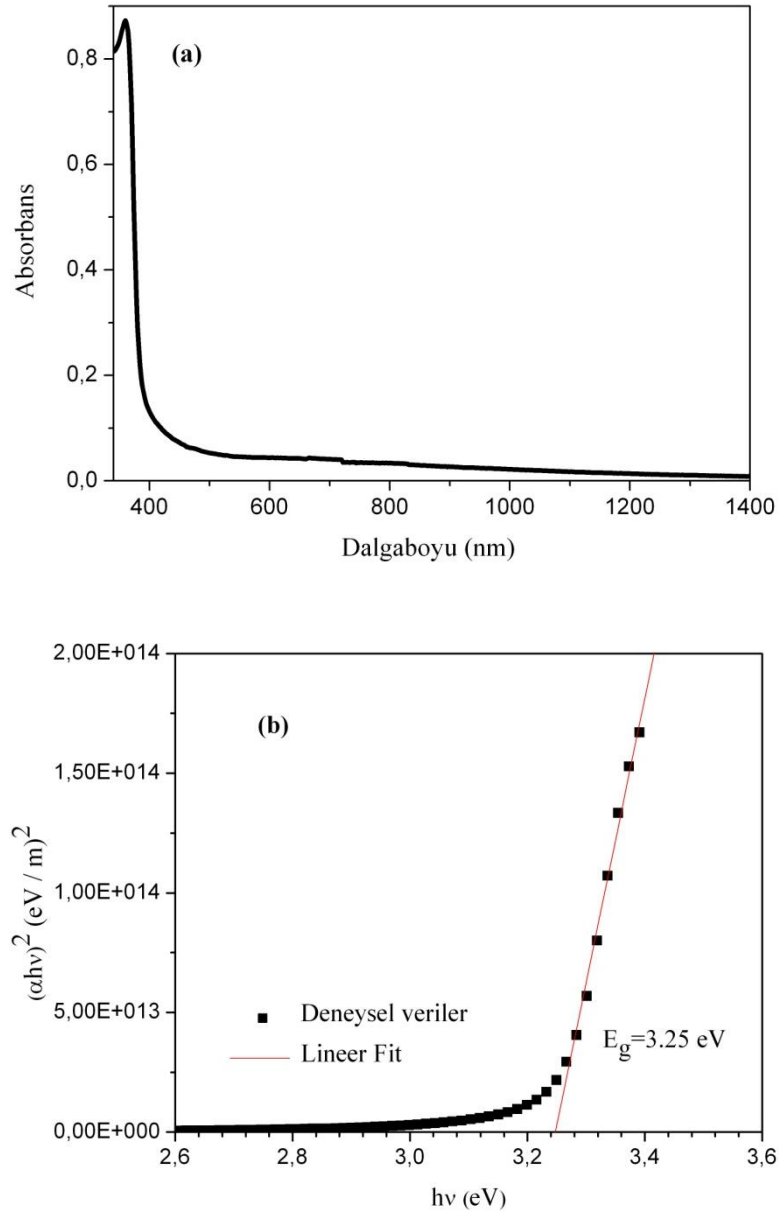
Şekil 6.4.(a)'da 450 °C'de tavlanmış ZnO filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 6.4.(b)'de ise $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 396 nm dalga boyundan başlayarak 360 nm dalga boyuna doğru keskin bir artış göstermiştir (Şekil 6.4.(a)). Şekil 6.4.(b)'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verir. Buradan yasak enerji aralığı $E_g=3,26$ eV olarak bulunmuştur.



Şekil 6.4. a) 450°C' de tavlanmış ZnO filmin temel absorpsiyon spektrumu.

b) 450°C' de tavlanmış filmin $(\alpha hv)^2 \approx hv$ değişimi.

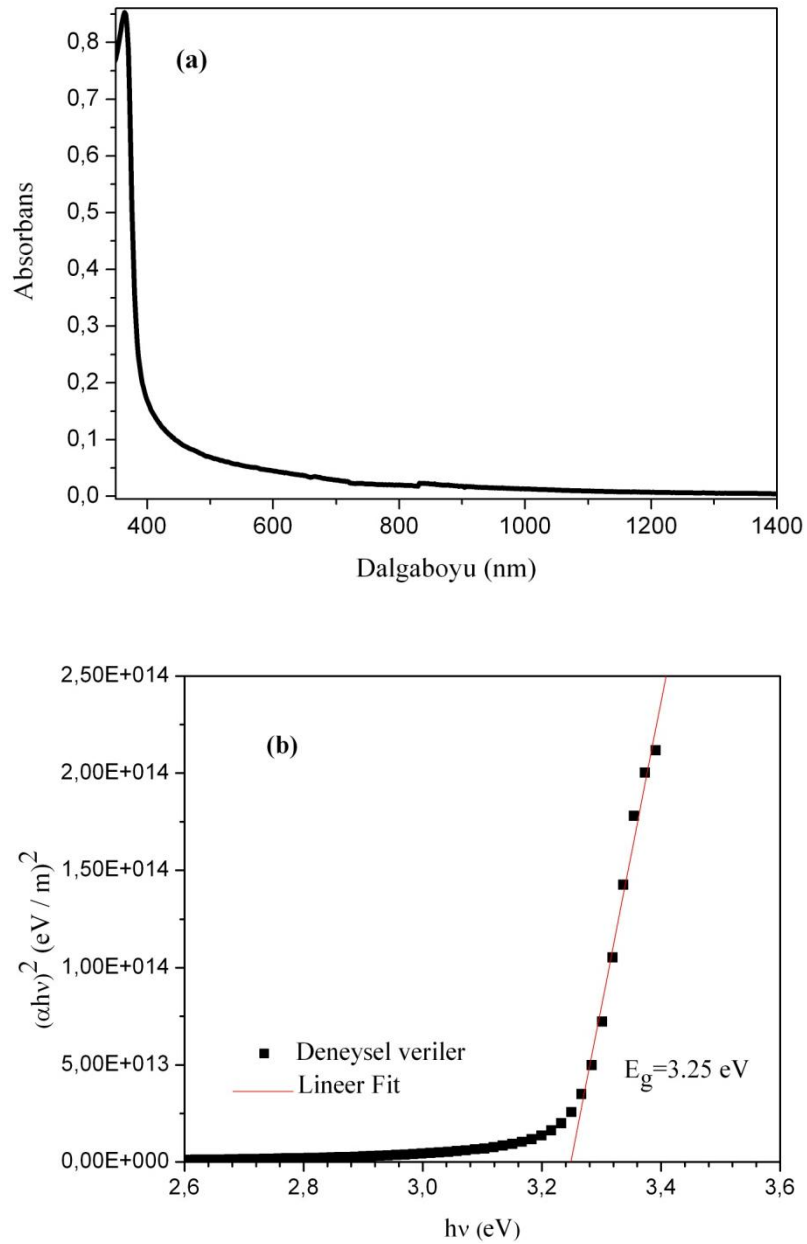
Şekil 6.5.(a)'da 500 °C'de tavllanmış ZnO filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 6.5.(b)'de ise $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 400 nm dalga boyundan başlayarak 360 nm dalga boyuna doğru keskin bir artış göstermiştir (Şekil 6.5.(a)). Şekil 6.5.(b)'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verir. Buradan yasak enerji aralığı $E_g=3,25\text{eV}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 6.5. a) 500 °C' de tavllanmış ZnO filmin temel absorpsiyon spektrumu.

b) 500 °C' de tavllanmış filmin $(\alpha hv)^2 \approx h\nu$ değişimi.

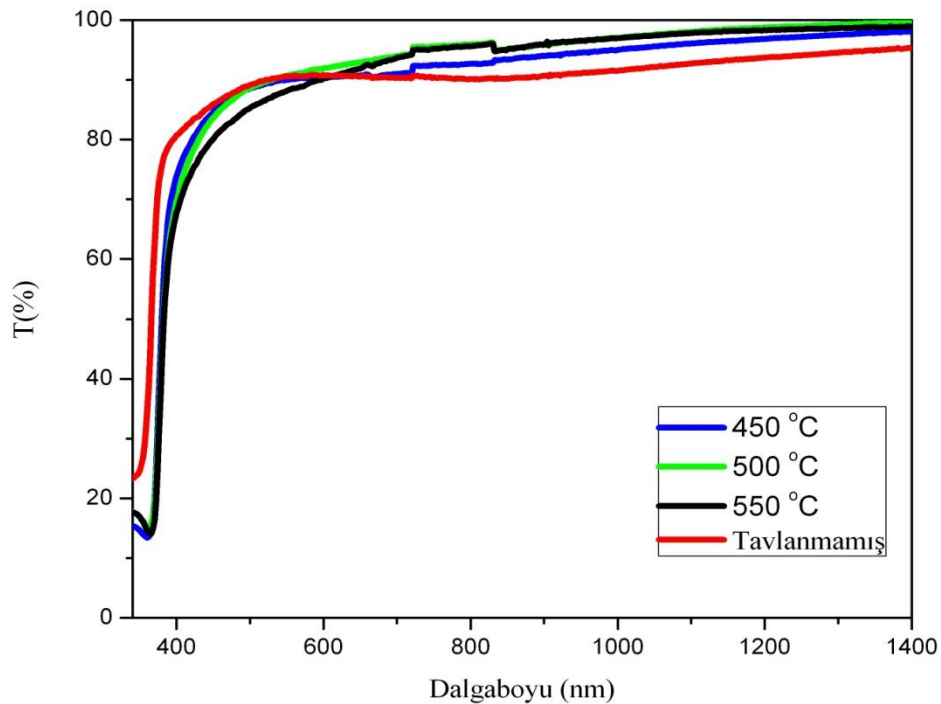
Şekil 6.6.(a)'da 550 °C'de tavllanmış ZnO filminin oda sıcaklığındaki temel absorpsiyon spektrumu ve Şekil 6.6.(b)'de ise $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi görülmektedir. Absorbans 400 nm dalga boyundan başlayarak 364 nm dalga boyuna doğru keskin bir artış göstermiştir (Şekil 6.6.(a)). Şekil 6.6.(b)'deki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını verir. Buradan yasak enerji aralığı $E_g=3,25$ eV olarak bulunmuştur.



Şekil 6.6. a) 550 °C' de tavllanmış ZnO filmin temel absorpsiyon spektrumu.
b) 550 °C' de tavllanmış filmin $(\alpha hv)^2 \approx h\nu$ değişimi.

Sonuç olarak $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişim grafiklerinden tüm filmlerin direkt bant geçişli malzemeler oldukları belirlenmiş ve yasak enerji aralığı değerlerinin 3,25 eV ile 3,34 eV arasında değiştiği tespit edilmiştir. Elde edilen bu yasak enerji aralığı değerleri literatürde yer alan çalışmalarda değerler ile uyum göstermektedir (Chen, et al., 2008; Hwang, et al.,2007; Kim, et al., 2005; Bahşi and Oral, 2007; Xu, et al., 2006; Shan and Yu, 2004; Paul, et al., 2003).

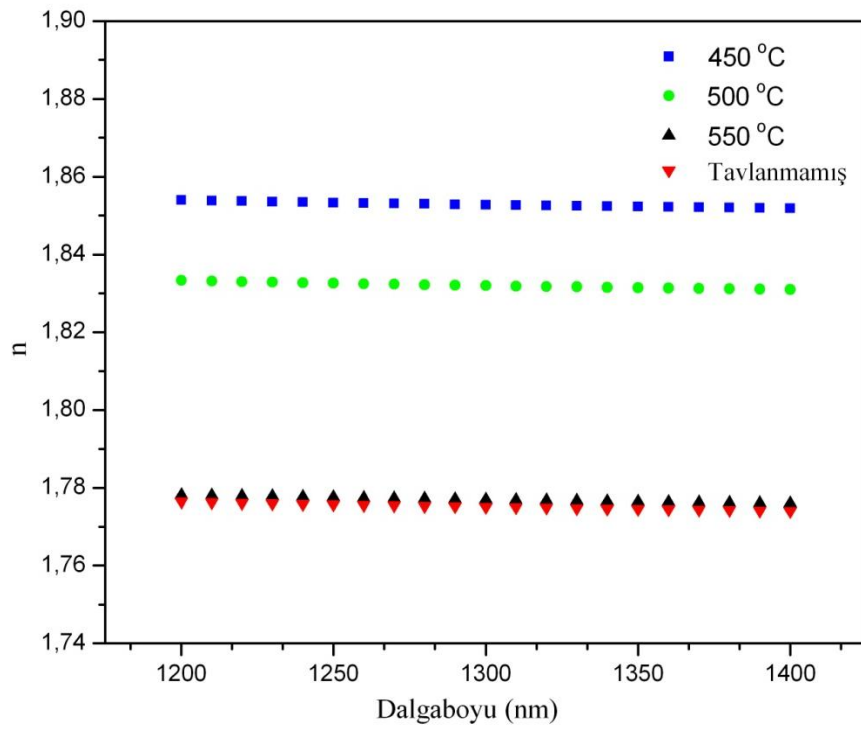
Şekil 6.7'de tavllanmış ve tavlansmamış filmlerin dalgaboyuna karşı geçirgenliklerinin grafiği görülmektedir. Bu grafikten tüm filmlerin 580-1400 nm dalgaboyu aralığında %90' ın üzerinde geçirgenlik gösterdikleri görülmektedir. Yüksek geçirgenliğe sahip olan bu filmler, güneş hücreleri teknolojisinde saydam pencereler olarak kullanılabilirler.



Şekil 6.7. Tavllanmış ve tavlansmamış filmlerin dalgaboyuna karşı geçirgenliklerinin grafiği.

Şekil 6.8'de tavllanmış ve tavlansmamış filmlerin dalgaboyuna karşı kırılma indislerinin grafiği verilmiştir. Tavlansmayan filmin ve 450 °C, 500 °C, 550 °C'de

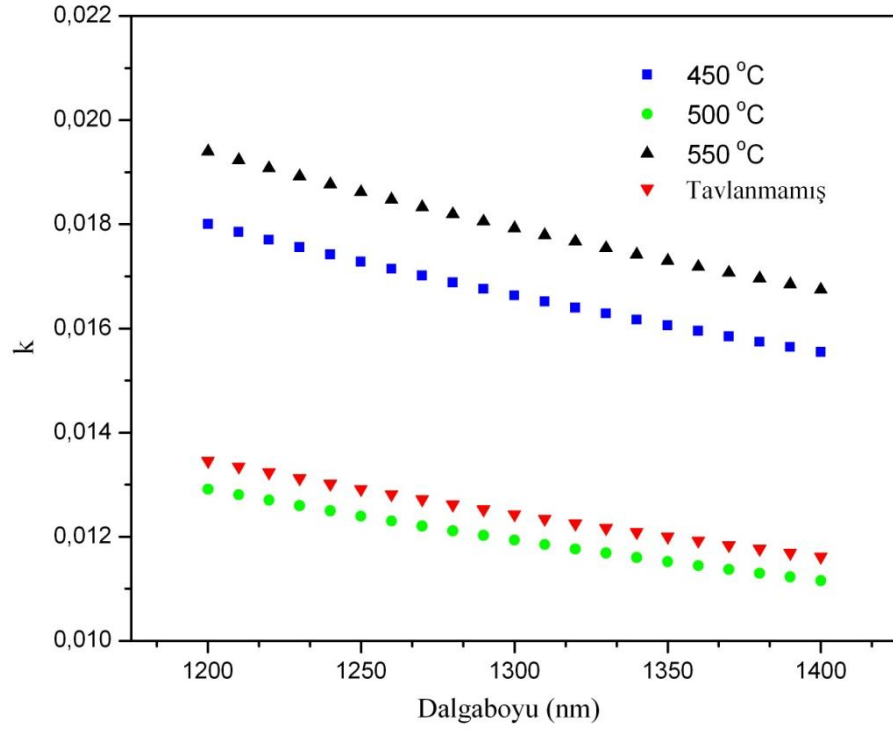
tavlanan ZnO filmlerin hepsinde artan dalgaboyuna bağlı olarak kırılma indislerinin hafif bir şekilde azaldığı, hatta bu azalışın çok az olmasından dolayı, Şekil 6.8’de görüldüğü gibi, hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Filmlerde, artan dalgaboyuna bağlı olarak kırılma indislerinin az da olsa azalışı, 1200-1400 nm dalgaboyu aralığında normal dispersiyon olayının gerçekleştiğini gösterir. Şekil 6.8 incelendiğinde, 450 °C sıcaklıkta tavlanan filmin, diğer filmlere göre daha yüksek kırılma indisine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6.8. Tavlanmış ve 450 °C, 500 °C, 550 °C’de tavlanan ZnO filmlerin dalgaboyuna karşı kırılma indisleri.

Şekil 6.9’da tavlanmış ve tavlanmamış filmlerin dalgaboyuna karşı sönüm katsayıları grafiği gösterilmiştir. Tavlanmayan filmin ve 450 °C, 500 °C, 550 °C’de tavlanan ZnO filmlerin sönüm katsayılarının artan dalgaboyuna bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Sönüm katsayısı değerleri malzemedeki soğurmanın bir ölçüsüdür. Şekil 6.7’den de görüldüğü gibi 1200-1400 nm aralığında filmlerin geçirgenlikleri çok

yüksektir. Dolayısıyla bu aralıkta filmlerin sönüm katsayısı değerlerinin düşük olması normaldir.



Şekil 6.9. Tavlanmış ve 450 °C, 500 °C, 550 °C'de tavlanan ZnO filmlerin dalgaboyuna karşı sönüm katsayıları.

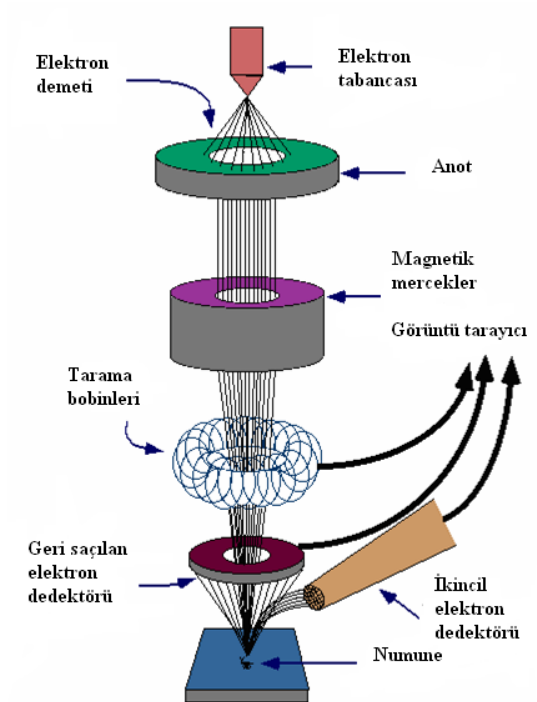
BÖLÜM 7

ZnO YAPISINDAKİ FİLMLEİN FESEM GÖRÜNTÜLERİ VE EDS ANALİZLERİ

7.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Malzemelerin fiziksel özellikleri incelenirken yüzeysel özelliklerinin de bilinmesi, araştırılan malzeme hakkında bilgi edinilmesi açısından son derece önemlidir. Bu amaçla malzeme analizinde kullanılmak üzere birçok teknik geliştirilmiştir. Bu tekniklere örnek olarak, TEM, SEM ve FESEM verilebilir.

SEM materyalleri görüntülemek için ışık yerine elektronları kullanan bir mikroskop türüdür. Taramalı elektron mikroskobuna ait şematik bir çizim Şekil 7.1'de verilmiştir.

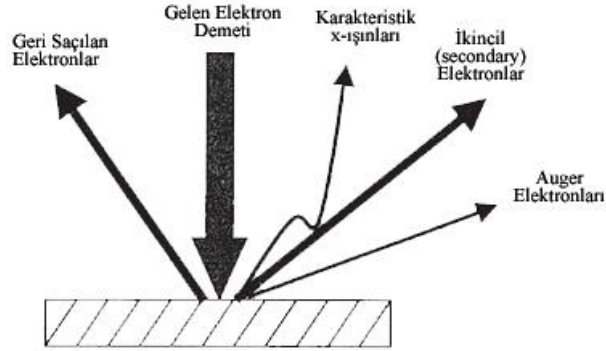


Şekil 7.1 Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi
(<http://ehs.virginia.edu/ehs/ehs.rs/rs.rpeelectronmicroscope.html>).

Taramalı elektron mikroskobu SEM (Scanning Electron Microscopy), katı cisimlerin yüzeylerinin nanometre boyutuna kadar morfolojik incelemelerinin yapılabildiği bir cihazdır. SEM sisteminin başlıca elemanlarını Şekil 7.1’de görüldüğü gibi, elektron tabancası, anot, magnetik mercek sistemi, tarama sistemi, dedektör, sinyal yükseltici, sinyallerin görüntülendiği CRT ekran ve kaydedildiği bilgisayar oluşturmaktadır.

Taramalı elektron mikroskobu SEM’de görüntü elde etmek için, numuneler havası boşaltılmış (vakum yapılarak) bir tüpe yerleştirilir. SEM’de vakum sistemi oldukça önemlidir. Eğer ortam vakum edilmez ise ortamda bulunan gazlar, elektron demeti ile etkileşime girerek yansımalara yol açabilir veya elektron demeti bu gazların iyonlaşmasına neden olabilir. Bu ise elektron demetinin hedefe ulaşmasını olumsuz yönde etkiler ve uygun görüntü elde edilemez. Elektron tabancası ile üretilen elektron demeti uygun potansiyel altında anoda doğru hızlandırılır. Hızlandırılan bu elektronlar, manyetik mercekler sayesinde çapları küçültülerek ince bir demet halinde numune yüzeyine odaklandırılırlar. Elektron demetinin çapı, cihazın çözme gücünü belirler. Demet çapı küçüldükçe cihazın çözme gücü de o kadar yükselir. Elektron demeti magnetik merceklerle odaklandıktan sonra, demeti uygun şekilde saptıran tarama bobinleri kullanılarak numune yüzeyinin taranması sağlanır. Elektron demeti numuneye çarptıktan sonra ortama geri saçılan elektronlar bir dedektörle, numune yüzeyinden kopan ikincil elektronlar ise başka bir dedektörle toplanarak voltaj sinyaline çevrilir. Yükseltici ile güçlendirilen bu sinyaller, tarama bobini konum bilgileri ile bilgisayar ortamında eşzamanlı işleme tabi tutularak katod ışın tüpü aracılığıyla floresan ekran üzerinde aydınlık ve karanlık noktalar olarak görüntüye dönüştürülür.

Elektron demeti numune yüzeyine çarptığında açığa çıkan sinyalleri; ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, Auger elektronları, karakteristik x-ışınları ve çeşitli enerji seviyelerine ait fotonlar oluşturur (Şekil 7.2). Elektron demetinin numuneye ulaşip numuneye etkileşmesi sonucu ortaya çıkan her bir sinyal, numune hakkında bize farklı bilgiler verir. SEM analizinde görüntü elde edilmesinde ikincil elektronlar ile yüzeyden yansıtılan geri saçılmış elektronlar kullanılmaktadır.



Şekil 7.2. Gelen elektron demetinin numune yüzeyi ile etkileşmesi.

SEM yönteminde numunenin yüzey görüntüsü ~ 10 eV'luk düşük enerjilere sahip ikincil elektronlar ile elde edilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 5-50 Å derinliğinden gelir. Elektron demeti ile numune yüzeyi taranırken yüzeydeki farklılıklar, dedektör tarafından toplanan ikincil elektronların miktarı ile belirlenmektedir. Yüzeyde bir tepe üzerindeyken oldukça fazla sayıda ikincil elektron dedektöre yönlendirilebilir. Bu durum dedektörde büyük bir voltaj doğurarak ekran üzerinde parlak bir kısım oluşturur. Elektron demeti numune üzerinde bir çukura yönelirse, saçılan elektronların çok azı dedektörce yakalanabilir ve ekran üzerinde karanlık bir kısım oluşur (Özalp, 2006).

Yüzeyle çarpan elektron demeti yüksek enerjili olduğu için bir kısmı yüzey atomlarıyla etkileşip geri saçılır. Bu elektronlara geri saçılan elektronlar denir. Saçılan bu elektronların analizinden yüzey hakkında bilgi alınabilir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüleri en fazla 2000 kat civarında büyütmeye kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır.

Auger elektronları, yüksek enerjili demet elektronları ile numune atomlarının zayıf bağlı dış yörünge elektronlarının etkileşimi sonucunda oluşan düşük enerjili elektronlardır. Ayrıca elektron demetinin numune atomunun iç yörüngelerinden bir

elektronu koparıp elektronun boş bıraktığı yere numune atomunun dış yörüngelerinden bir elektronun gelmesiyle de x ışını salınımı meydana gelir. Bu karakteristik x ışınları numunenin yüzey görüntüsünden çok kimyasal analizi için kullanılır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarının kullanımı yanında; sanayi, fizik, biyoloji ve tıpta yaygın olarak kullanılmaktadır. SEM yöntemi ile inceleme yapabilmek için, numunelerin vakumda bozulmamaları, vakumu bozmamaları ve iletken olmayan numunelerin yüksek çözünürlükte görüntülerinin elde edilebilmesi için altın (Au) gibi iletken bir tabaka ile kaplanması gerekir.

Taramalı elektron mikroskobunun bir çeşidi de alan emisyon taramalı elektron mikroskobu FESEM'dir (Field Emission Scanning Electron Microscope). FESEM, alan emisyonlu bir elektron tabancasından yüksek potansiyel altında fırlatılarak hızlandırılmış elektronların incelenecek malzemeye çarptırılarak yansımaları ve yansıyan elektronların tespit edilmesi prensibine göre çalışmaktadır. Bu yansıyan elektronlar kullanılarak malzeme yüzeyinin morfolojik görüntüsü hakkında bilgi edinilebilir.

Elektron kaynağı olan elektron tabancalarında iki adet yayıcı kaynağı vardır. Bunlar termoiyonik yayıcı ve alan yayıcılarıdır. SEM ve FESEM cihazlarının asıl farklılığı bu yayıcı tiplerinden gelmektedir. Termoiyonik yayıcı, filamanı ısıtmak için elektrik akımını kullanır. Filaman olarak kullanılan en yaygın materyaller tungsten (W) ve Lanthanum Hexaboridedir. Isı filamanın iş fonksiyonunu yenecek yeterliliğe sahip olduğunda, filamandan elektronlar koparılır. Ancak termoiyonik kaynaklar düşük parlaklık, katod materyalin buharlaşması, ve termal sürüklenme gibi olumsuz özelliklere sahiptir. Bu gibi olumsuz özelliklerden korunmanın tek yolu alan emisyon kullanarak elektron üretmektir. Soğuk katot alan yayıcı olarak da adlandırılan alan emisyon tabancası, filamanı ısıtmadan elektron üretir. Üretilen elektronlar ise elektrik alan ile hızlandırılarak numune üzerine gönderilir. Numuneden yansıyarak dedektöre gelen elektronlar numunenin morfolojisi hakkında bilgi verir. Alan emisyon tabancası diğer elektron tabancalarına göre en iyi çözme gücüne ve performansa sahiptir (http://areeweb.polito.it/ricerca/carbongroup/fac_fesem.html).

Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi EDS (Energy Dispersive x ray Spektroskopy), SEM veya FESEM aracılığıyla kullanılan ve bu mikroskoplarda görüntüsü incelenen numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinilmesini sağlayan bir spektroskopi çeşididir. EDS analizinde numune üzerine elektron demeti gönderilir. Eğer numune içerisine gönderilen elektronlar, numune elektronlarının orbitallere bağlanma enerjilerinden daha büyükse atom içerisinden bir elektron sökülür. Boşalan bu yer ise, üst yörüngelerden daha fazla enerjili bir elektron tarafından doldurulur. Elektronun enerji fazlalığı karakteristik bir x-ışını yayınlanarak dışarı verilir. Her elementin atomunun yayınladığı x-ışınının enerjisi kendine özgüdür. Bu x-ışınları, dedektör tarafından yakalanarak bir yazılım tarafından işlenir. EDS analizi sonucunda bir EDS spektrumu elde edilir. Bu spektrum, her enerji düzeyinde yayınlanmış x-ışınlarının frekansının (sayısının) eğrisidir. Spektrumdaki pikler, yayınlanan x-ışınlarına uygun şiddetleri gösterir. Bu piklerden her biri bir atoma özgüdür ve bu nedenle bir elemente uyar. Bu şekilde numuneden yayılan x-ışınlarının analizi yapılarak numune içerisinde bulunan elementlerin atomik ve ağırlık olarak yüzdelerini gösteren kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinilir.

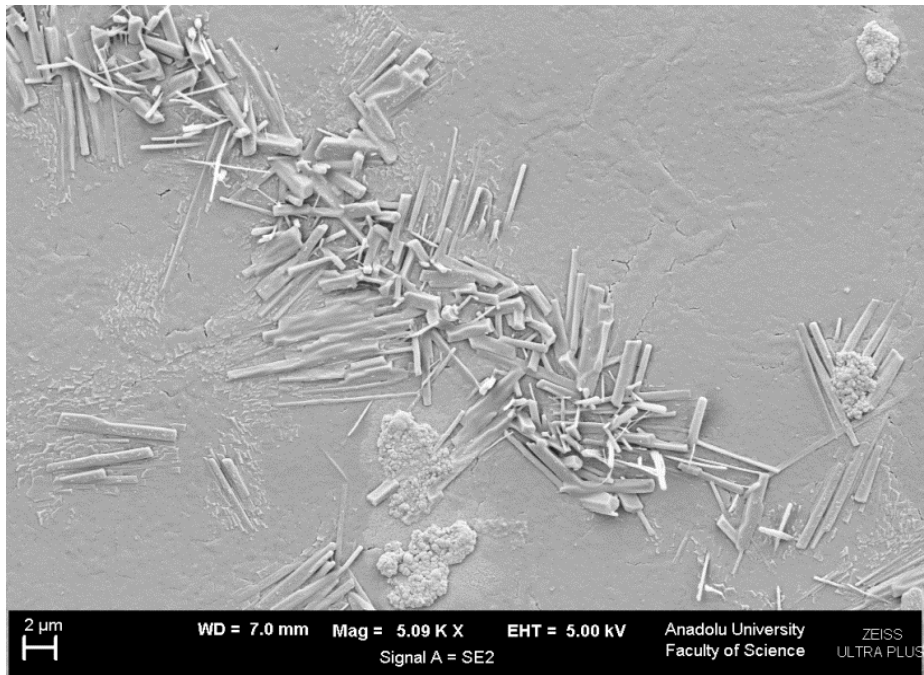
7.2. ZnO Filmlerinin FESEM Görüntüleri

Döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen, tavlammamış ve 450 °C, 500 °C, 550 °C'de tavlammamış ZnO filmlerin yüzey morfolojileri ve mikro yapılarını incelemek için **Zeiss Ultra Plus Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopu** (FESEM) cihazı kullanılmıştır. Filmler FESEM görüntüleri alınmadan önce daha yüksek kalitede görüntülerinin elde edilebilmesi için, **Electron Microscopy Sciences** marka, **EMS550X Sputter Coater** model kaplama cihazı ile, 40 mA akım ve 2×10^{-2} mbar vakum uygulanarak 2 dakika boyunca altın (Au) ile kaplanmıştır. Film üzerine kaplanan altının kalınlığı yaklaşık olarak 24 nm'dir.

Şekil 7.3'de 5000 kez büyütülen tavlammamış ve 450 °C, 500 °C, 550 °C'de tavlammış ZnO filmlerinin FESEM görüntüleri gösterilmiştir.



(a)



(b)



(c)



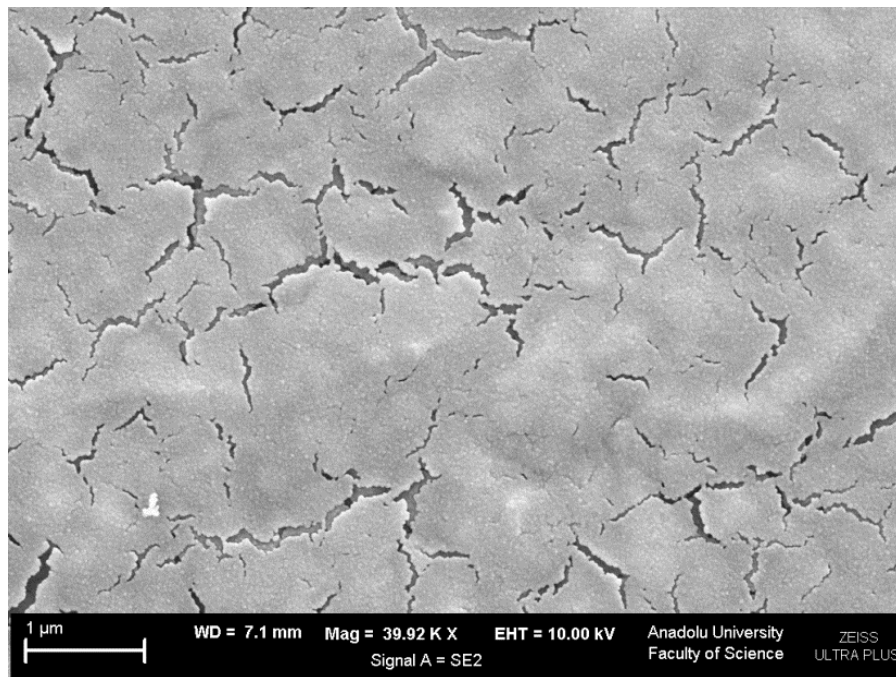
(d)

Şekil 7.3. (a) Tavlanmamış filmin yüzey görüntüsü (b) 450 °C'de tavlanmış ZnO filmin yüzey görüntüsü (c) 500 °C'de tavlanmış ZnO filmin yüzey görüntüsü (d) 550 °C'de tavlanmış ZnO filmin yüzey görüntüsü.

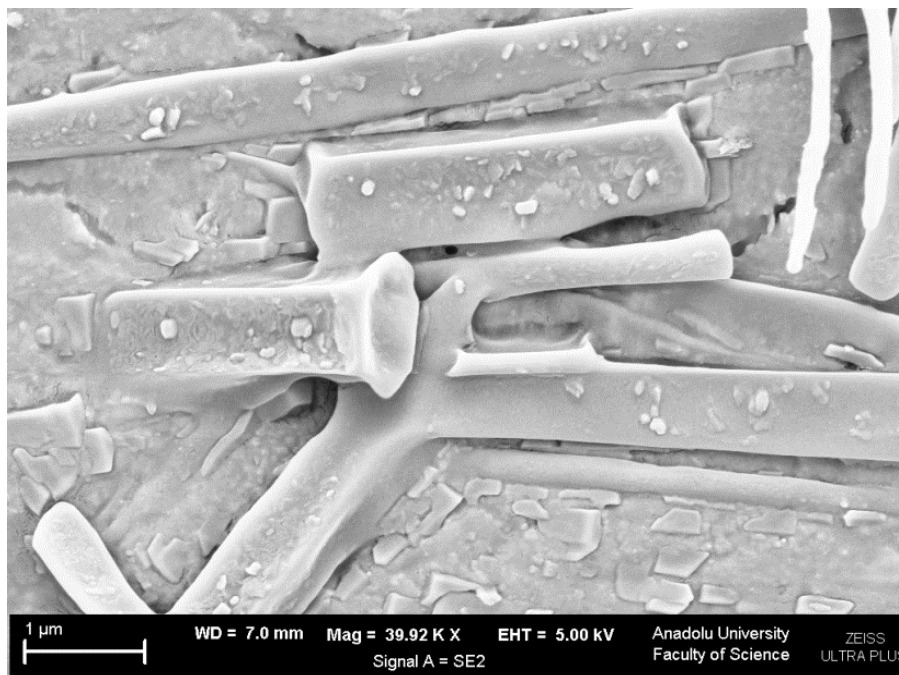
Tavlanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış filmlerin Şekil 7.3'teki FESEM görüntüleri incelendiğinde, tavlammamış filmde kristal oluşumları görülmemiştir. Bu sonucu, XRD cihazı ile elde edilen analiz sonuçları desteklemektedir. 450 °C, 500 °C ve 550 °C'de tavlammamış filmlerde ise kristal oluşumları görülmüştür. Tavlammamış tüm filmler üzerindeki belirginleşen kristal oluşumlarının, FESEM görüntülerinden ölçülen boyutları birbirinden farklı değerlerdedir. Bunun sebebinin, nano boyuttaki tanelerin, değişen sayıda birleşmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

Şekil 7.3 incelendiğinde, 450 °C'de tavlammam filmde diğer sıcaklıklarda tavlammam filmlere göre daha çok sayıda kristal oluşumları vardır. Bu sıcaklıkta kristalcikler hem çok sayıda ve çeşitli yönler yönemiş, hemde birbirleriyle bağlantılı olarak üst üste binmişlerdir. 500 °C'de tavlammam filmde kristal yapılar çeşitli yönlerde büyüme göstermişlerdir. Ancak 450 °C'de görülen kristal yığılması 500 °C'de daha da azalmaktadır. 550 °C sıcaklıkta tavlammam filmde de kristal yapılar çeşitli yönlerde büyüme göstermişlerdir. Bu filmde, 450 °C ve 500 °C'de tavlammam filmlerden farklı olarak daha büyük kristal yapılar elde edilmiştir. Ancak bu büyük kristal yapılar az sayıda olup birbirleriyle bağlantılı olarak üst üste binmiş yapılar değildir.

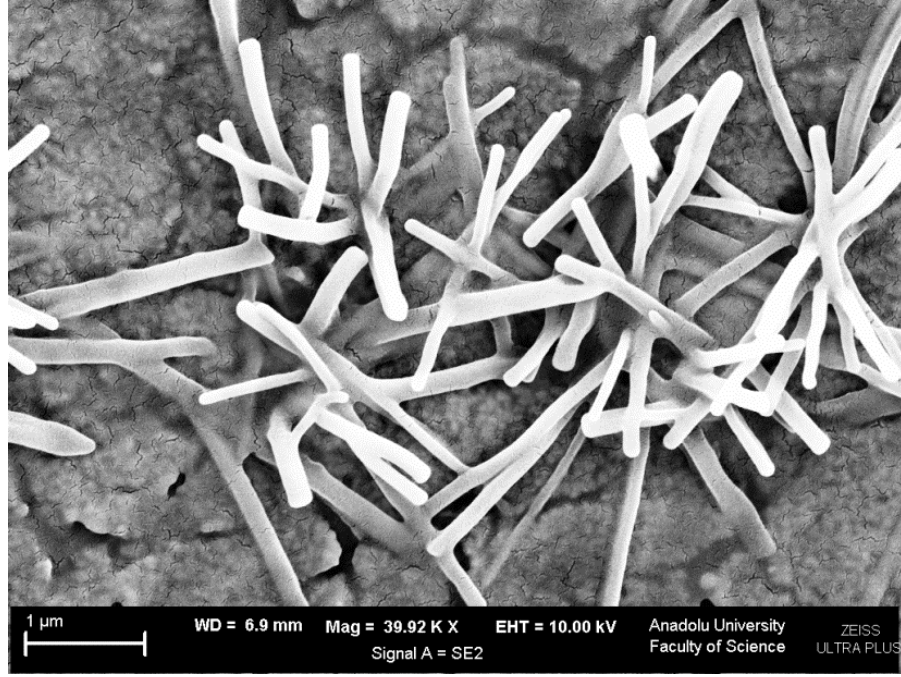
Şekil 7.4'te 39920 kez büyütülen tavlammam ve 450 °C, 500 °C, 550 °C'de tavlammam ZnO filmlerinin FESEM görüntüleri gösterilmiştir. Bu filmler incelendiğinde, tavlammam film görüntülerinde çatlaklar göze çarpmaktadır. 450 °C'de tavlammam ZnO filmde çatlakların yok denecek kadar az olduğu, 500°C'de tavlammam filmde çatlakların arttığı ve 550 °C'de tavlammam film de ise çatlak oluşumunun en fazla olduğu görülmüştür. Çalışmamızda, tavlama sıcaklığının artması ile yüzeydeki çatlakların arttığı söylenebilir.



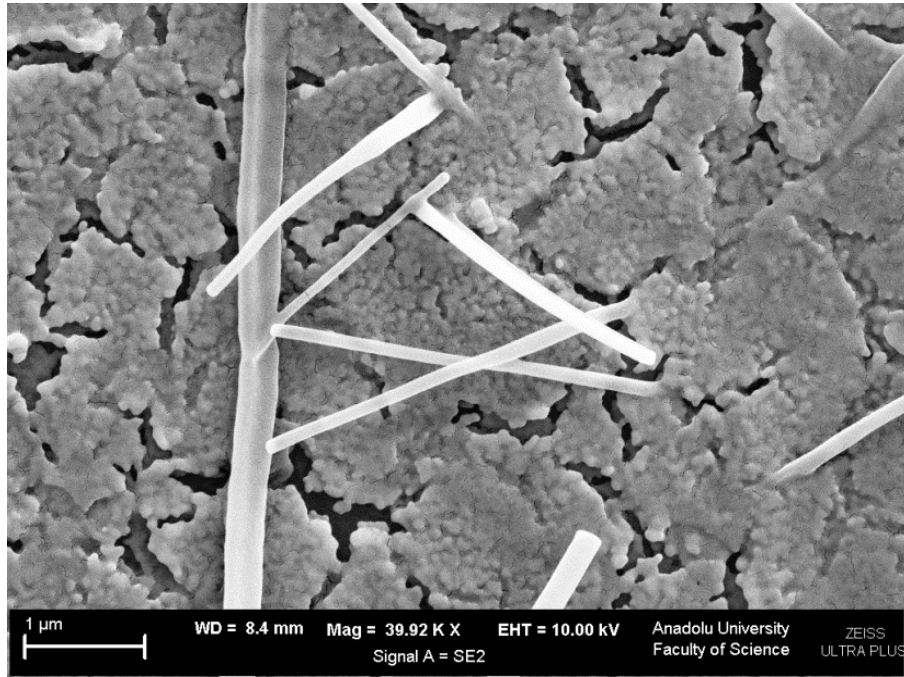
(a)



(b)



(c)



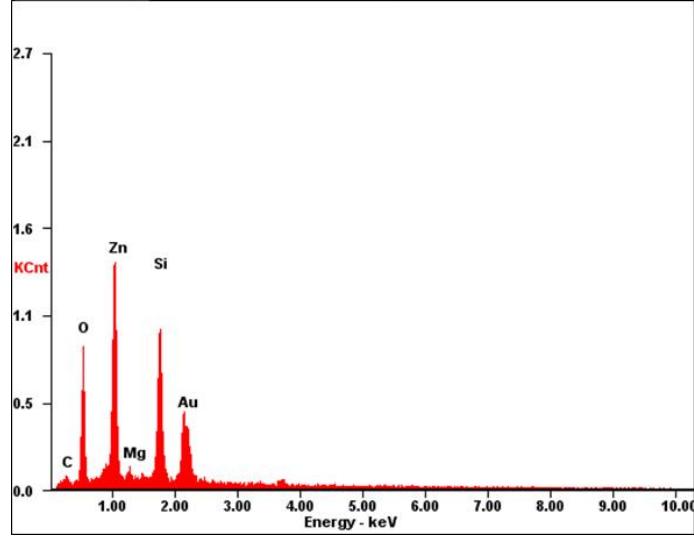
(d)

Şekil 7.4. (a) Tavlanmamış filmin yüzey görüntüsü (b) 450 °C'de tavlanmış ZnO filmin yüzey görüntüsü (c) 500 °C'de tavlanmış ZnO filmin yüzey görüntüsü (d) 550 °C'de tavlanmış ZnO filmin yüzey görüntüsü.

7.3. ZnO Filmlerinin EDS Analizleri

Elde edilen tavlansmamış ve 450 °C, 500 °C, 550 °C’de tavlansmış filmleri oluşturan elementlerin atom ve ağırlık yüzdelerini tespit etmek için, FESEM’e bağlı enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi EDS (Energy Dispersive X-ray Spektroskopisi) ile çalışılmıştır.

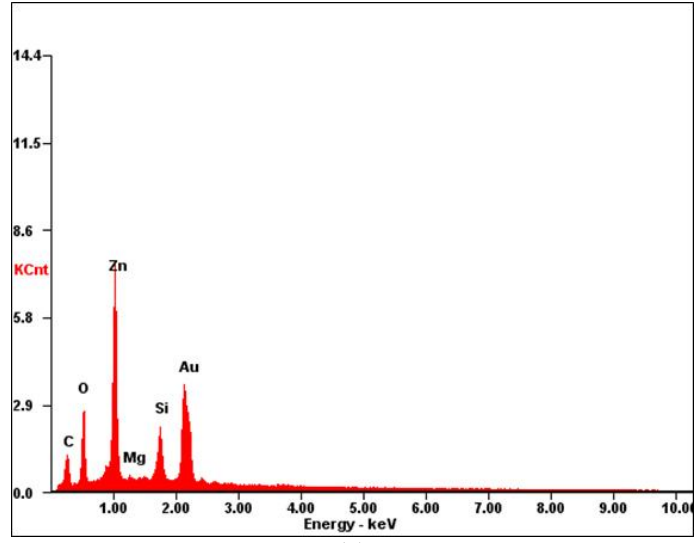
Filmlerin EDS spektrumları Şekil 7.5 - 7.8’de, atomsal ve ağırlık yüzdeleri ise Çizelge 7.1-7.4’te gösterilmiştir. Tavlansmış olan bütün filmlerin EDS analizleri, kristal oluşumlarının olduğu ve olmadığı kısımlar olarak ayrılan iki bölgede incelenmiştir. Tavlansmamış filmde ise, kristal oluşumları gözlenmediği için film böyle bir ayırım yapılmadan incelenmiştir. Tavlansmış filmler üzerindeki kristal oluşumlarının olduğu ve olmadığı bu farklı iki bölgeden ayrı ayrı alınan analiz sonuçlarına bakıldığında, her iki bölgede de, Zn ve O elementlerinin yapıda bulunduğu ve mevcut elementlerin atomsal ve ağırlık yüzdelerinin hemen hemen aynı oranlara sahip oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca tavlansmış-tavlansmamış ve tavlansmış filmler kendi aralarında incelendiğinde bu oranlarda çok büyük bir değişim olmadığı görülmüştür. Tavlansmamış film için yapılan EDS analizinde ise, Zn ve O elementlerinin yapıda bulunduğu tespit edilmiştir ancak XRD analiz sonucunun da desteklediği gibi filmde kristal oluşumu yoktur. Tavlansmamış filmin ve farklı sıcaklıklarda tavlansmış filmlerin yapısında Zn ve O elementlerinin yanı sıra; Au, C, Si, Mg gibi elementlerin bulunduğu tespit edilmiştir. Analizde bulunan Au elementinin FESEM cihazı ile ölçüm yapılmadan önce filmlerin altın ile kaplanmış olmasından, C elementinin çözelti hazırlanması esnasında kullanılan $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzundan, Si ve Mg elementlerinin ise, kullanılan cam tabandan gelmiş olabileceğini düşünmekteyiz.



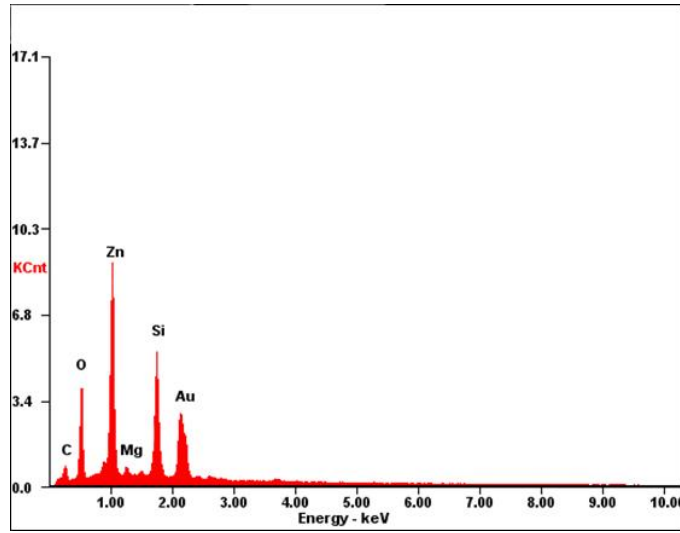
Şekil 7.5. Tavlanmamış filmin EDS spektrumu.

Çizelge 7.1. Tavlanmamış filmin ağırlık % ve atomik % değerleri.

Element	Ağırlık %	Atomik %
Zn	26,45	14,69
O	19,41	44,05
Au	29,91	05,51
Si	17,90	23,14
C	01,86	05,61
Mg	00,87	01,30



(a)

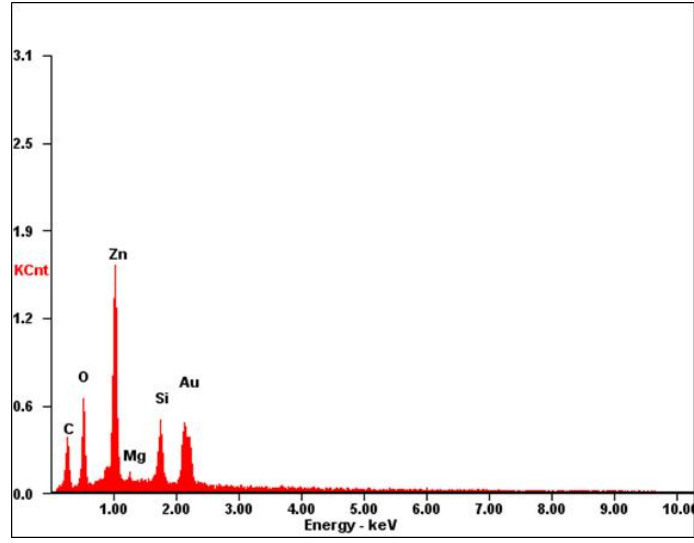


(b)

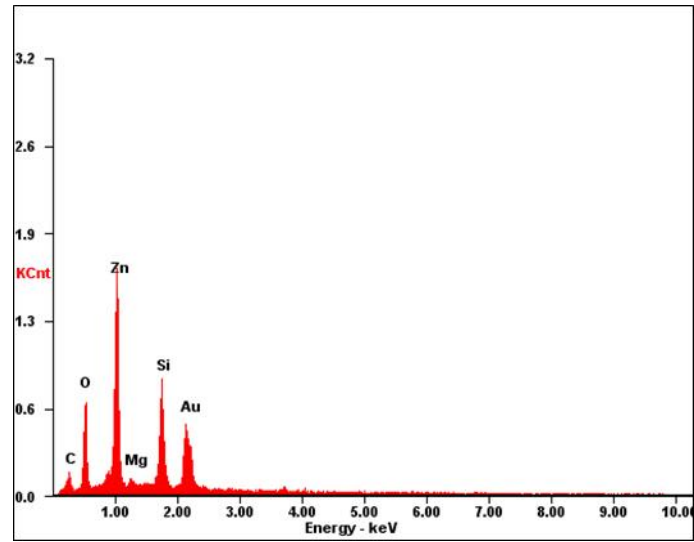
Şekil 7.6. (a) 450 °C'de tavllanmış ZnO filmin kristal oluşumu olan bölgesinden alınan EDS spektrumu (b) 450 °C'de tavllanmış ZnO filmin kristal oluşumu olmayan bölgesinden alınan EDS spektrumu.

Çizelge 7.2. 450 °C'de tavlanan ZnO filminin ağırlık % ve atomik % değerleri.

Element	Kristal oluşumu			
	olan bölgeden		olmayan bölgeden	
	Ağırlık %	Atomik %	Ağırlık %	Atomik %
Zn	29,26	18,85	28,97	16,71
O	13,61	35,83	16,37	38,59
Au	42,27	09,04	30,24	05,79
Si	06,14	09,20	14,33	19,25
C	06,67	23,38	03,58	11,24
Mg	00,31	00,53	00,72	01,12



(a)

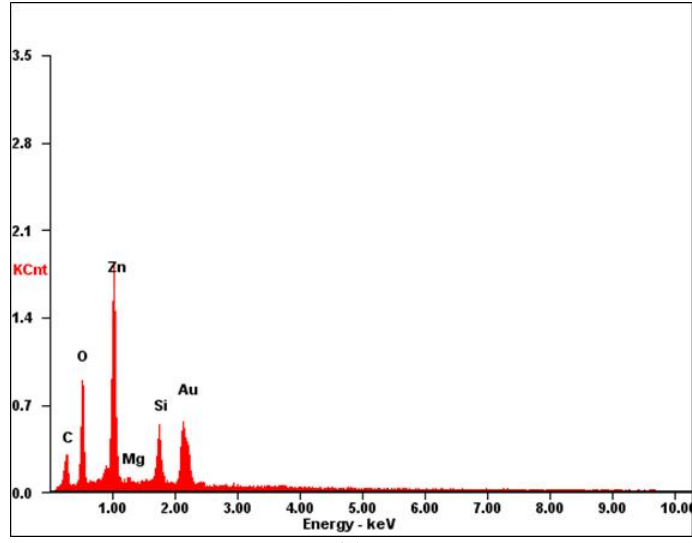


(b)

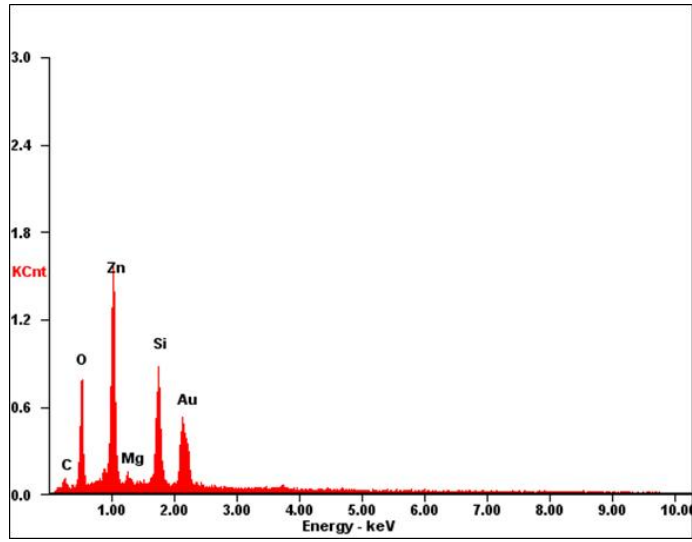
Şekil 7.7. (a) 500 °C'de tavllanmış ZnO filmin kristal oluşumu olan bölgesinden alınan EDS spektrumu (b) 500 °C'de tavllanmış ZnO filmin kristal oluşumu olmayan bölgesinden alınan EDS spektrumu.

Çizelge 7.3. 500 °C'de tavlanan ZnO filminin ağırlık % ve atomik % değerleri.

Element	Kristal oluşumu			
	olan bölgeden		olmayan bölgeden	
	Ağırlık %	Atomik %	Ağırlık %	Atomik %
Zn	34,02	18,27	30,67	17,32
O	15,39	33,77	16,59	38,26
Au	30,96	05,52	30,03	05,63
Si	07,78	09,72	13,75	18,06
C	10,51	30,73	04,37	13,43
Mg	00,64	00,92	00,87	01,33



(a)



(b)

Şekil 7.8. (a) 550 °C'de tavllanmış ZnO filmin kristal oluşumu olan bölgesinden alınan EDS spektrumu (b) 550 °C'de tavllanmış ZnO filmin kristal oluşumu olmayan bölgesinden alınan EDS spektrumu.

Çizelge 7.4. 550 °C'de tavlanan ZnO filminin ağırlık % ve atomik % değerleri.

Element	Kristal oluşumu			
	olan bölgeden		olmayan bölgeden	
	Ağırlık %	Atomik %	Ağırlık %	Atomik %
Zn	32,97	17,54	29,02	16,71
O	19,46	42,28	18,07	42,51
Au	30,24	05,34	31,03	05,93
Si	07,25	08,98	14,43	19,33
C	07,72	22,33	02,29	07,18
Mg	00,58	00,84	01,10	01,70

BÖLÜM 8

ZnO YAPISINDAKİ FİLMLEİN ATOMİK KUVVET MİKROKOBU (AFM) İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

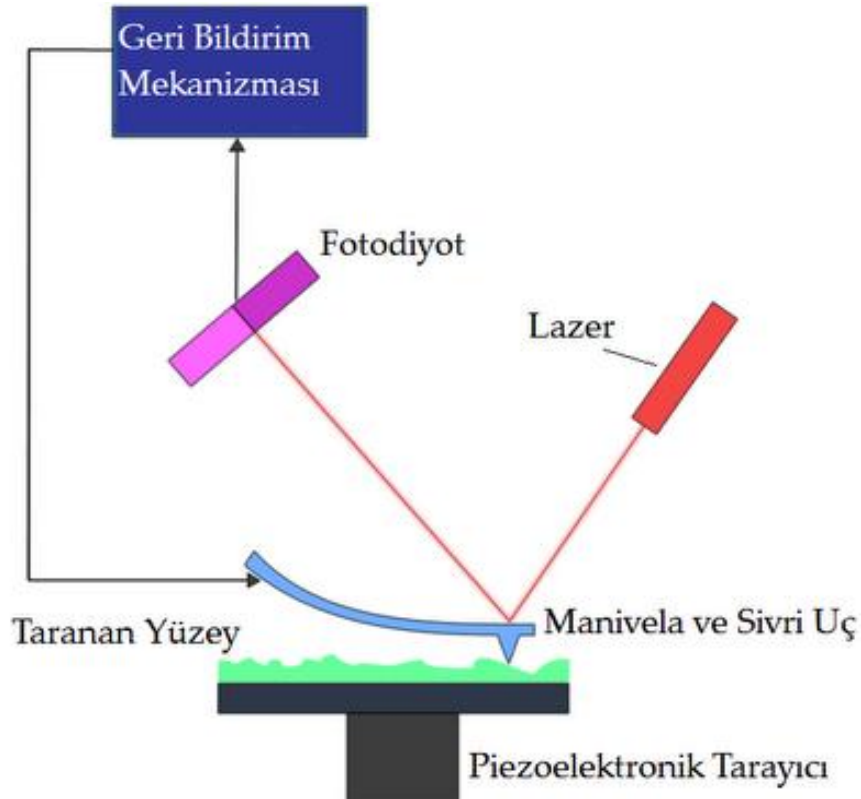
8.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

1986 yılında Bining, Calvin Quate ve Cristopher Gerber ucunda tek atom olan iğne ile yüzey atomları arasındaki kuvveti ölçebilecek kadar duyarlı bir cihaz olan atomik kuvvet mikroskobunu (Atomic Force Microscopy) geliştirmişlerdir. Bu mikroskop atomik boyutta sivri bir iğnenin yüzeyi taraması ilkesine dayanan bir görüntüleme tekniğidir. İğnenin yüzeye uyguladığı kuvvet ve yüzeyin buna tepkisi pikonewton ile nanonewton arasında ölçülebilmektedir. İğnenin bu yeteneği sayesinde, seçilen bölgenin taranmasıyla yüzey topografisi angstrom seviyesinden, 100-150 μm 'ye kadar ölçülebilmektedir. Ölçüm sonuçları cihazda işlenerek görsel olarak üç boyutlu görüntüye, sayısal olarak topografi parametrelerine çevrilir. Bu sonuçlar incelenen yüzeyin pürüzlülüğü hakkında ayrıntılı bilgi verir.

AFM'de tarayıcı uç olan iğne genellikle silisyum, silisyum oksit veya silisyum nitrürden yapılır. Uçun yüzeye uyguladığı kuvvete rağmen kırılmaması ve dayanıklı olması gerekir. Genelde iki mikron genişliğinde düzgün dörtyüzlü piramit şeklinde olup uç kısmı 10 nm çapında çok hafifçe yuvarlaktır. Çünkü iğnenin derinlere inebilmesi ve çatlakları hissedebilmesi için çok ince ve sivri olması gerekir. Kullanılan uç ne kadar keskin ise o kadar yüksek çözünürlük elde edilir. Uç, genellikle silisyum oksitten yapılan bir denge çubuğuna (cantilever) bağlanmıştır. Uç ile numune yüzeyi arasındaki kuvvetler (10^{-8} - 10^{-6} N) Hooke yasasına göre belirlenir. Hooke yasası; denge çubuğunun z mesafesi kadar yer değiştirmesi için uygulanan kuvvet (F) ve denge çubuğunun yay sabiti (k) ile ifade edilir (denklem (8.1)). Böylece uç ve numune arasındaki etkileşim kuvvetleri bulunabilir.

$$F = -kz \quad (8.1)$$

Ucun, numune üzerinde gezinirken yükselip alçalması fotodiyot yardımıyla hassas bir şekilde ölçülür. Bu değerler aynı zamanda geri bildirim mekanizması ile ucun tutan denge çubuğunun yüzeye her zaman sabit kuvvet uygulaması için kullanılır. Ucun yüzeye uyguladığı kuvvetin sabit kalması çok önemlidir. Ucun yükselip alçalması dışında, uç ile yüzey arasında ortaya çıkan Van der Waals kuvvetleri, kapiler kuvvetler, elektrostatik kuvvetler, manyetik kuvvetler gibi etkiler sebebiyle bu kuvvet sabit kalmamaktadır. Bütün bu etkiler, fotodiyottan gelen yükselip alçalma bildirimleri ile Hook yasasına uyan denge çubuğu tarafından ucun yüzeye hep sabit kuvvetle temasını sağlar. Şekil 8.1’de atomik kuvvet mikroskobunun çalışma prensibi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 8.1. Atomik kuvvet mikroskobunun şematik görünümü
(<http://nanoturkiye.blogspot.com/2008/04/nano-101-atomik-kuvvet-mikroskopu.html>).

AFM ölçümleri temas eden (kontak) mod, yarı-temas eden (tapping) mod ve temas olmayan (non-kontak) mod olmak üzere üç farklı modda gerçekleştirilir. Yüzey pürüzlülüğü, yüzey ile uç arasındaki temas durumuna göre değişen bu üç moddan biri ile belirlenir.

Temas eden (kontak) mod ilk geliştirilen AFM yöntemidir. Bu modda denge çubuğu ucundaki iğneyle yüzey arasında hafif bir fiziksel dokunma vardır. Bu modda yüzeydeki uç kuvveti 1 nN'dan daha azdır. Kontak modda yüzey taranırken, uç sabit bir kuvvet uygulayarak yüzey topografisini takip eder. Bu esnada denge çubuğunun yükselip alçalmaları fotodiyoda gelen lazer ışını vasıtası ile hassas bir şekilde ölçülür ve kaydedilir. Bu bilgilerle yüzey topografisi tespit edilir.

Yüzeyin hasar görmesini önlemek amacıyla yarı-temas eden (tapping-mod) mod ve temas etmeyen (non-kontak) mod olarak adlandırılan dinamik yöntemler geliştirilmiştir.

Yarı temas eden (Tapping) modda uç yüzeye sadece çok kısa sürelerde periyodik olarak temas edip uzaklaşır. Titreşimli mod adı verilen bu teknikte, denge çubuğu birkaç yüz kilohertz'lik bir frekansla salınım yapmaktadır. Fotodetektör tarafından ölçülen bu salınım frekansında, uç ile numune yüzeyi arasındaki etkileşim kuvveti yüzey topografisine göre artma veya azalma göstermektedir. Geri bildirim mekanizması bu etkileşim kuvvetini sabit tutmak için yüzey üzerindeki ucun yüksekliğini değiştirir. Temas anlarındaki denge çubuğunun konumu fotodiyoda gelen lazer ışını vasıtası ile hassas bir şekilde ölçülür ve kaydedilir. Bu bilgilerle yüzey topografisi tespit edilir.

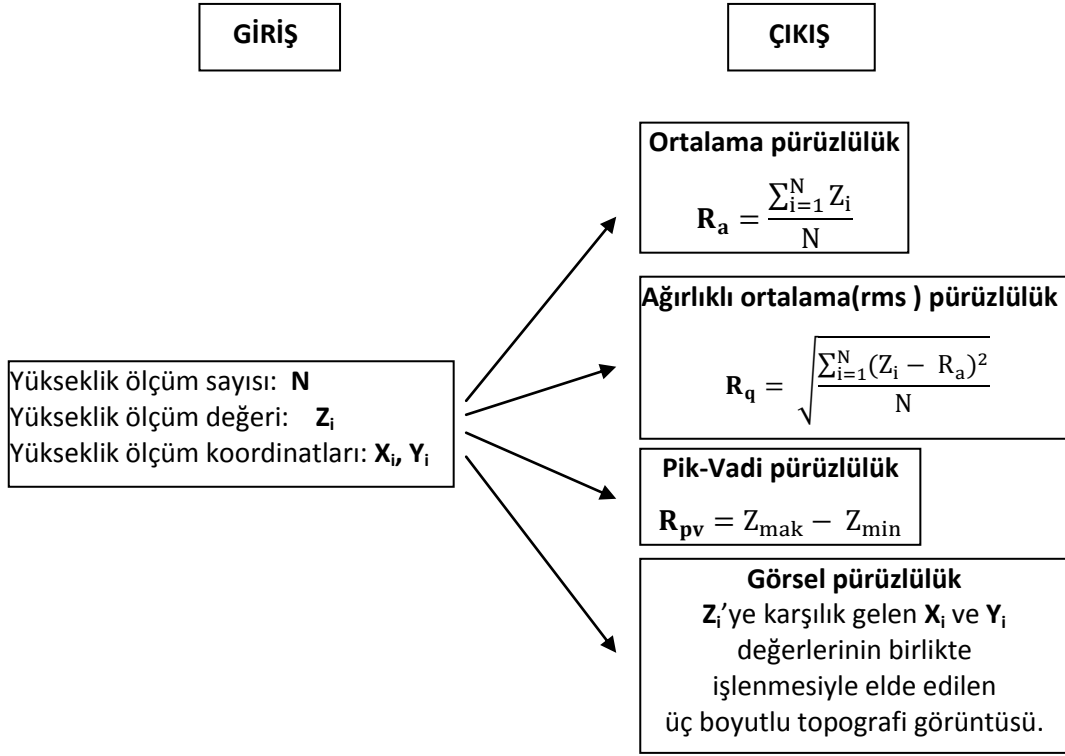
Diğer bir dinamik metot olan temas etmeyen (non-kontak) modda, uç ile numune arasında temas olmayıp, aralarındaki mesafe 50-150 Å mertebesinde. Van der Waals, elektrostatik, manyetik ve kapiler kuvvetlerinin etkisiyle denge çubuğunun çok küçük hareketleri tespit edilir. Göreceli olarak zayıf olan bu etkileşim kuvvetleri, ucun rezonans frekansında veya ona yakın bir değerde (yaklaşık olarak saniyede yüz bin defa) titreşmesi sağlanarak tespit edilebilir. Rezonans frekansta titreşim yaptırmak için

genel olarak denge çubuğunun altına monte edilen küçük bir piezo kristali kullanılır (Öznülür, 2007).

Yukarıdaki sistemlerde yüzeydeki pürüzlülük denge çubuğunun z eksenindeki değişimleri ile ifade edilmektedir. Tarama için gerekli olan xy-düzlemindeki değişimler genellikle numunenin yerleştirildiği piezoelektrik tabanın kontrollü uzanımları ile sağlanmaktadır. Numunenin sabit olup xy-düzlemindeki hareketin de denge çubuğu ile sağlandığı sistemler bulunmaktadır.

AFM tekniği, numune hazırlama ve kullanım kolaylığı ile SEM'e alternatif bir mikroskop tekniğidir. Numune, iletkenlik sağlamak için kaplanmak zorunda değildir. Bu sayede iletken olmayan numunelerin yüzeyleri de doğrudan incelenebilir. SEM'de numune vakum ortamında olmak zorundadır. Ancak AFM için bu gerekli değildir. Biyolojik örnekler, camlar, seramikler, metaller, ve yarıiletkenler gibi materyallerin yüzeyleri ayrıntılı bir şekilde görüntülenebilir. Ancak görüntü boyutları (tarama alanı ve derinlik), görüntü kalitesinin ucun eğrilik yarıçapıyla sınırlı olması ve piezoelektrik malzemeden etkilenmesi AFM tekniğinin önemli dezavantajlarıdır.

Kullanılan AFM cihazından alınan analiz parametreleri sayısal ve görsel olarak sınıflandırılabilir. Sayısal parametreler R_a , R_q ve R_{pv} değerleridir. R_a , numune yüzeyinde taranan bölgede alınan yükseklik (Z_i) değerlerinin toplamının ölçüm sayısına (N) bölünmesiyle elde edilen matematiksel ortalamayı (ortalama pürüzlülük) verir. R_q , taranan bölgede alınan Z_i ve N ölçüm değerlerinin, Z_i değerlerinin yoğun olduğu bölgeye göre hesaplanmasıyla elde edilen ağırlıklı ortama (rms) pürüzlülüğü verir. R_{pv} ise, minimum ve maksimum Z_i değerleri arasındaki farkı vermektedir ve pik vadi pürüzlülük olarak tanımlanmaktadır. AFM cihazından alınan görsel parametreler, numune yüzeyinde taranan bölgenin üç boyutlu topografisini, her Z_i değerine karşılık gelen X_i ve Y_i değerlerinin birlikte işlenip, renk tonu farklarıyla sunulmasıdır. AFM cihazından alınan sayısal ve görsel parametreler Şekil 8.2'de şema yardımı ile gösterilmiştir.



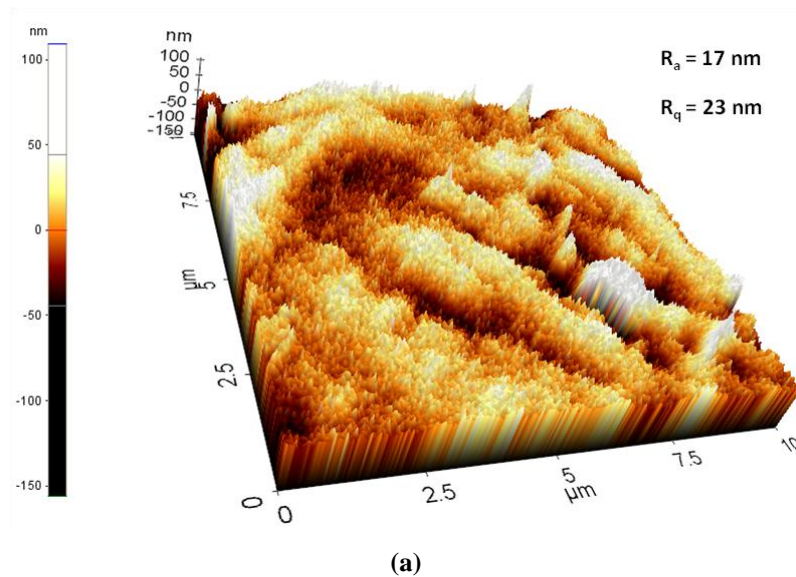
Şekil 8.2. AFM cihazından alınan sayısal ve görsel parametreler şeması.

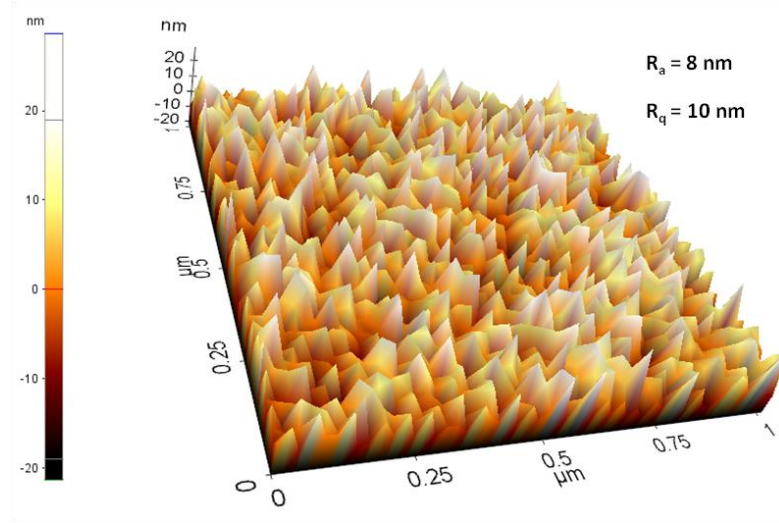
8.2. ZnO Yapısındaki Filmlerin Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) İle Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

ZnO filmlerin topografi görüntüleri “Park System XE 70 model” atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile non-contact modda yaklaşık 300 kHz titreşim frekansında ve 0,7 Hz tarama hızında, oda sıcaklığında ve hava ortamında alınmıştır. Yay ve uç silisyumdan yapılmıştır ve yay sabiti 40 N/m’dir. Ayrıca ortalama (R_a) ve rms (R_q) pürüzlülük değerleri “XEI version 1.7.1” yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Numunelerin yüzey özelliklerinin hassas bir şekilde belirlenebilmesi için tarama alanı $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ve $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ olan iki farklı bölgede AFM ölçümleri yapılmıştır. İki farklı bölgede ölçüm yapılmasının nedeni, büyük tarama alanlarında ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) ölçülen yüzey pürüzlülüğü değerinin numuneyi daha iyi temsil etmesi, küçük tarama alanlarında ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) ise, seçilen bölgenin büyütülerek yapının yakından gözlenebilmesidir.

Film oluşumu esnasında yüzeydeki kalınlık olarak farklı birikmeler yüzey pürüzlülüğü ile ifade edilir. AFM cihazından alınan görüntüler, yüzey pürüzlülüğünü renk ton farklılıklarıyla sembolize eder. AFM görüntülerindeki renkler yüksekliklere göre değişim göstermektedir. Beyaz bölgeler üst üste yığılmış tane şeklindeki oluşumları, siyah bölgeler ise tane boşluklarını gösterir. Renklerin aynı tonda olması ise film yüzeyinin homojen olduğunun bir göstergesidir.

Şekil 8.3.(a) ve (b)'de sırasıyla tavlınmamış filme ait $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ve $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ boyutlu AFM görüntüleri gösterilmektedir. $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ alanlı bölgenin taranmasıyla ölçülen R_a ve R_q yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla, 17 ve 23 nm'dir. $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ alanlı bölgenin taranmasıyla ölçülen R_a ve R_q yüzey pürüzlülük değerleri ise sırasıyla, 8 ve 10 nm'dir. Şekil 8.3.(a)'daki tavlınmamış filmin $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 'lik AFM görüntüsü incelendiğinde, üst üste yığılmış tanelerin kümeleşmesiyle oluşan beyaz bölgelerin ve tane boşluklarını gösteren siyah bölgelerin varlığı dikkat çekmektedir. Siyah bölgeler, yüzeye gelen atomların büyüme merkezi olarak bu bölgeleri tercih etmemelerinden dolayı kaynaklanmış olabilir. Tavlınmamış filmin Şekil 8.3.(b)'deki $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 'lik AFM görüntüsü incelendiğinde ise, yığılmış taneleri gösteren beyaz bölgelerin tabandan yüzeye doğru sivrilerek oluştuğu daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu tip büyüme iğne tipi büyüme olarak adlandırılmaktadır.

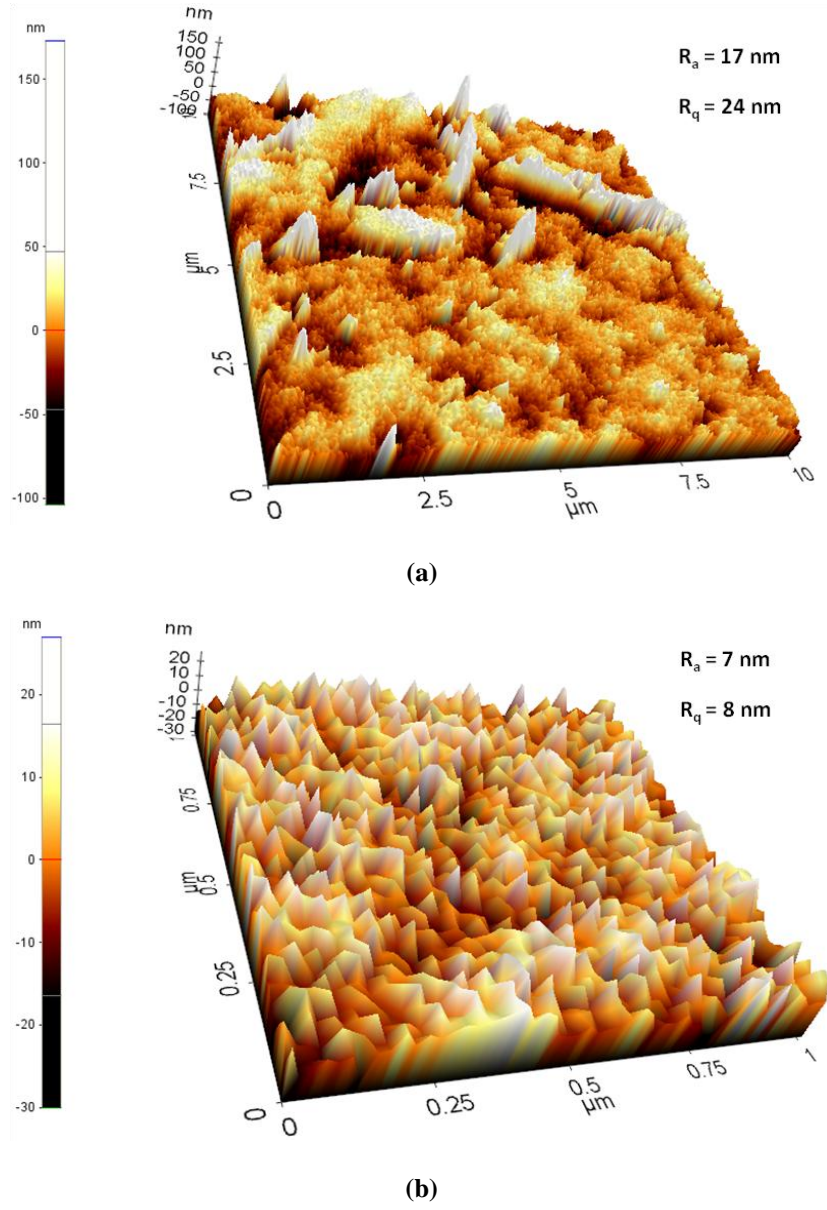




(b)

**Şekil 8.3. Tavlanmamış filme ait (a)10x10 μm^2 boyutlu AFM görüntüleri
(b)1x1 μm^2 boyutlu AFM görüntüleri.**

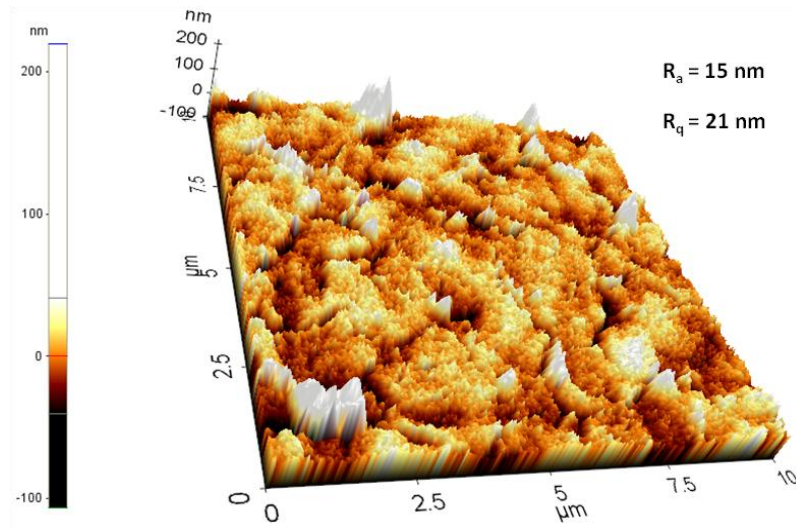
Şekil 8.4.(a) ve (b)'de sırasıyla, 450 °C'de tavlanan ZnO filmine ait 10x10 μm^2 ve 1x1 μm^2 boyutlu AFM görüntüleri gösterilmektedir. 10x10 μm^2 alanlı bölgenin taranmasıyla ölçülen R_a ve R_q yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla, 17 ve 24 nm'dir. 1x1 μm^2 alanlı bölgenin taranmasıyla ölçülen R_a ve R_q yüzey pürüzlülük değerleri ise sırasıyla, 7 ve 8 nm'dir. 450 °C'de tavlanan ZnO filmine ait Şekil 8.4.(a) ile gösterilen, 10x10 μm^2 boyutlu AFM görüntüsü incelendiğinde, filmin bazı bölgelerinde farklı genişlik ve yüksekliklerde, tanelerin üst üste birikmesi sonucu oluştuğunu düşündüğümüz beyaz bölgeler ve yüzey üzerinde birikmenin olmadığı tane boşluklarını gösteren siyah bölgelerin etkisinin hala devam ettiği görülmektedir. Şekil 8.4.(b)'deki 1x1 μm^2 'lik AFM görüntüsü incelendiğinde ise, filmin tabandan yüzeye doğru sivrilerek (iğne tipi büyüme) büyüdüğü görülmektedir.



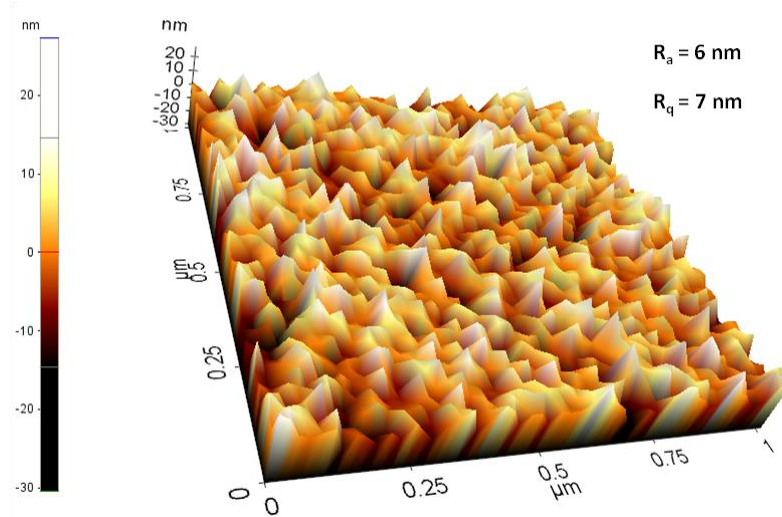
Şekil 8.4. 450 °C’de tavlanan ZnO filmine ait (a) 10x10 μm^2 boyutlu AFM görüntüleri (b) 1x1 μm^2 boyutlu AFM görüntüleri.

Şekil 8.5 (a) ve (b)’de sırasıyla, 500 °C’de tavlanan ZnO filmine ait 10x10 μm^2 ve 1x1 μm^2 boyutlu AFM görüntüleri gösterilmektedir. 10×10 μm^2 alanlı bölgenin taranmasıyla ölçülen R_a ve R_q yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla, 15 ve 21 nm’dir. 1×1 μm^2 alanlı bölgenin taranmasıyla ölçülen R_a ve R_q yüzey pürüzlülük değerleri ise sırasıyla, 6 ve 7 nm’dir. 500 °C’de tavlanan ZnO filmine ait Şekil 8.5.(a) ile gösterilen

$10 \times 10 \mu\text{m}^2$ boyutlu AFM görüntüsü incelendiğinde, filmin bazı bölgelerinde farklı genişlik ve yüksekliklerde, tanelerin üst üste birikmesi sonucu oluştuğunu düşündüğümüz, beyaz renkli oluşumların ve tane boşluklarını gösteren siyah bölgelerin etkisinin hala devam ettiği ancak bu bölgelerin, $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlanan ZnO filme göre biraz daha az olduğu görülmektedir. Şekil 8.5.(b)'deki $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 'lik AFM görüntüsü incelendiğinde ise, iğne tipi büyümenin burada da oluştuğu görülmektedir.



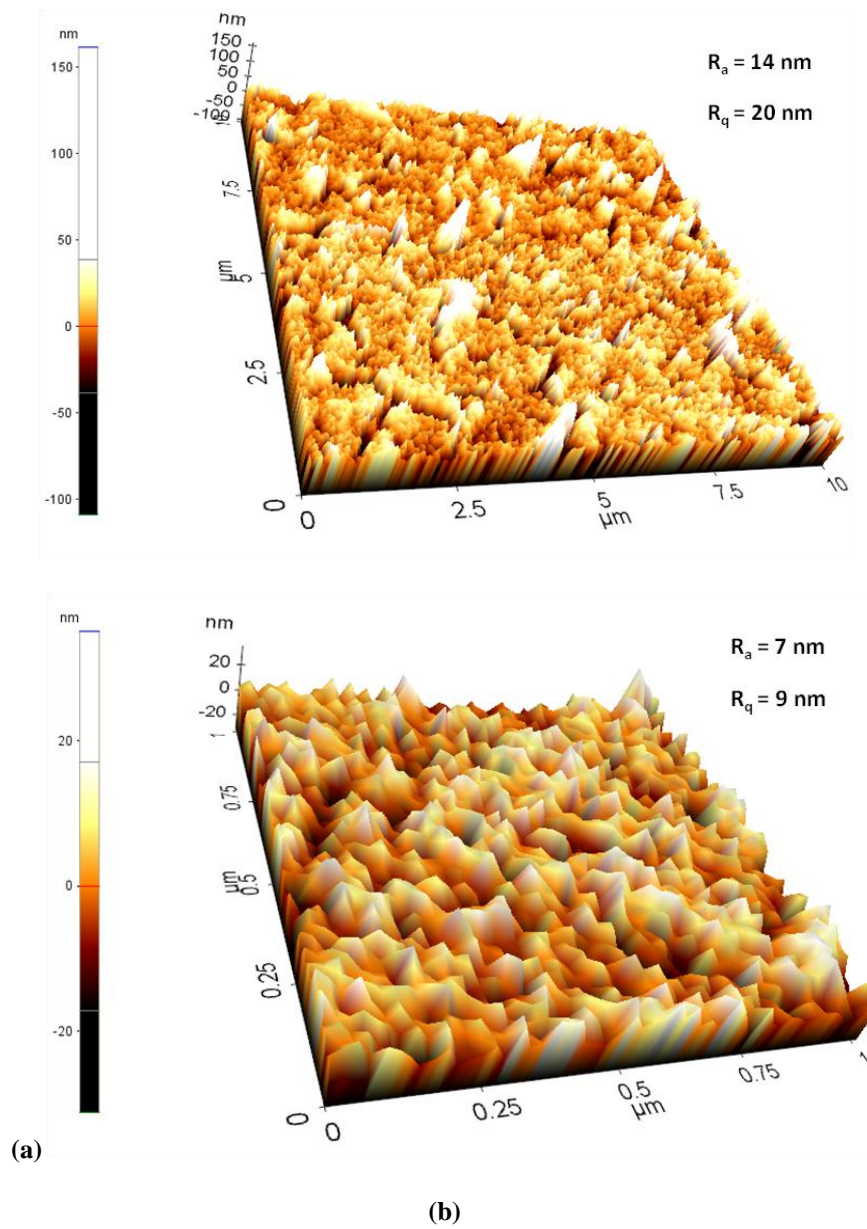
(a)



(b)

Şekil 8.5. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlanan ZnO filmine ait (a) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ boyutlu AFM görüntüleri (b) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ boyutlu AFM görüntüleri.

Şekil 8.6 (a) ve (b)'de sırasıyla, 550 °C'de tavlanan ZnO filmine ait $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ve $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ boyutlu AFM görüntüleri gösterilmektedir. $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ alanlı bölgenin taranmasıyla ölçülen R_a ve R_q yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla, 14 ve 20 nm'dir. $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ alanlı bölgenin taranmasıyla ölçülen R_a ve R_q yüzey pürüzlülük değerleri ise sırasıyla, 7 ve 9 nm'dir.



Şekil 8.6. 550 °C'de tavlanan ZnO filmine ait (a) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ boyutlu AFM görüntüleri (b) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ boyutlu AFM görüntüleri.

550 °C'de tavlanan ZnO filmine ait 10x10 μm^2 boyutlu AFM görüntüsü incelendiğinde, yine siyah ve beyaz bölgelerin oluştuğu, ancak önceki filmlere göre yüzeyde geliş güzel yayılan beyaz renkle görülen keskin yüksekliklerin bu filmde daha da yumuşadığı, yüzeyin genelinde yükseklik dağılımının daha uyumlu olduğu ve pürüzlülüğün azaldığı görülmektedir. Şekil 8.6.(b)'deki 1x1 μm^2 'lik AFM görüntüsü incelendiğinde ise, iğne tipi büyümenin burada da oluştuğu görülmektedir.

Filmlerin AFM görüntüleri incelendiğinde,

Tavllanmış filmlerin AFM görüntüleri ile tavlansmamış filmin AFM görüntüsü karşılaştırıldığında tavlansmış filmlerin kendi aralarında benzerlik gösterdiği görülmektedir. Ancak tavlansmış filmlerin AFM görüntülerinde yığılma bölgelerinin yükseklik farkının tavlama sıcaklığı arttıkça azaldığı görülmektedir.

Tüm filmlerin AFM görüntülerindeki yapılanmanın tabandan yüzeye doğru sivrilme şeklinde olmasının sebebini, filmlerin üretiminde kullandığımız döndürerek kaplama tekniğinin yüksek dönüş hızlarında gerçekleşmesi sonucu oluştuğunu düşünmekteyiz.

AFM cihazının yeteneği ölçüsünde seçilen alanların pürüzlülük değerlerine ve görüntülerine bakıldığında tavlama sıcaklığı arttıkça pürüzlülüğün azaldığını söyleyebiliriz.

BÖLÜM 9

ZnO FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Bir yarıiletkenin elektriksel özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için yarıiletken üzerinde metal elektrotlar yardımıyla metal-yarıiletken kontaklar oluşturulmalıdır. Böylece yarıiletken materyallerin akım voltaj karakteristikleri elde edilebilir.

Metal kontaklar olarak, iş fonksiyonları farklı olan gümüş, altın, bakır, indiyum gibi metaller kullanılır. Bu kontak materyallerin iş fonksiyonları değerleri, metal-yarıiletken kontak yapısında önemli bir rol oynamaktadır. İş fonksiyonu, bir metal veya bir yarıiletkenin Fermi enerji seviyesinde bulunan elektronun, vakum seviyesine geçebilmesi için gerekli minimum enerji olarak tanımlanır. İş fonksiyonu, metaller için, $e\phi_m$ ve yarıiletkenler için ise, $e\phi_s$ ile sembolize edilir.

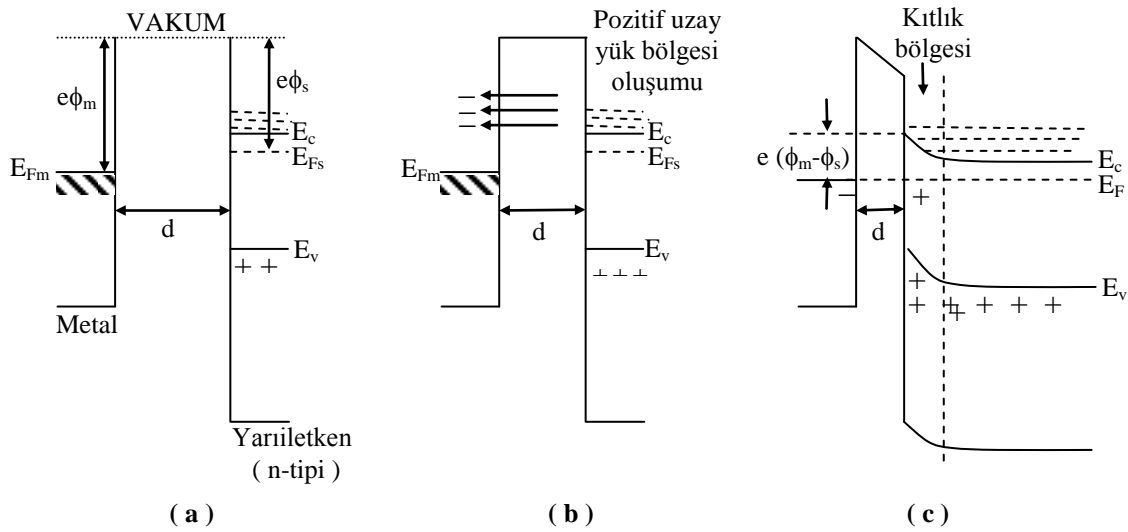
9.1. Metal yarıiletken kontaklar

Metal yarıiletken kontaklar ile ilgili ilk çalışmalar 1874 yılında Braun tarafından yapılmıştır. Bu yıllarda, metal-yarıiletken-metal şeklinde oluşturulan yapıların direncinin uygulanan voltajın polaritesine bağlı olduğu ve yüzey şartlarının da direncin belirlenmesinde etkin olduğu görülmüştür (Sze, 1981).

Metal-yarıiletken kontaklar, yarıiletkenin iş fonksiyonu metalin iş fonksiyonundan büyük veya küçük olmasına göre, iki şekilde oluşturulabilirler. Bu materyaller (metal-yarıiletken) birbirleriyle kontak yapıldıklarında, iş fonksiyonları birbirinden farklı olduğu için, iş fonksiyonu küçük olan materyalden iş fonksiyonu büyük olan materyale doğru bir elektron akışı meydana gelir. Her iki materyalin Fermi

enerji seviyeleri eşitleninceye kadar bu elektron akışı devam eder. Bunun sonucunda, elektron kaybeden materyal tarafı pozitif kutup ve elektron kazanan materyal tarafı ise negatif kutup gibi davranır.

Şekil 9.1'de şematik olarak metal ve n-tipi yarıiletken kontağı gösterilmiştir. Metalin iş fonksiyonu $e\phi_m$, e elektronun yükü olmak üzere, metalde fermi seviyesinden (E_{Fm}) vakum seviyesine bir elektronu uyararak için gerekli enerji miktarı olarak tanımlanır. Yarıiletken iş fonksiyonu $e\phi_s$ ise, yarıiletkende fermi seviyesinden (E_{Fs}) serbest vakum durumuna bir elektronu uyararak için gerekli enerji miktarı olarak tanımlanır. Burada, metalin iş fonksiyonu ($e\phi_m$), yarıiletkenin iş fonksiyonundan ($e\phi_s$) büyüktür ($\phi_m > \phi_s$) (McKelvey, 1966; Sze, 1981; Bar-Lev, 1984; Ferendeci, 1991; Peker, 2000).



Şekil 9.1. Metal-(n-tipi) yarıiletken kontağında enerji-bant diyagramları ($\phi_m > \phi_s$) (Peker, 2000).

Şekil 9.1.(a)'da, iş fonksiyonları farklı iki materyal (metal - n-tipi yarıiletken), kontak edilmek üzere birbirlerine d mesafesi kadar yaklaştırılmışlardır. Bu durumda, metal-(n-tipi) yarıiletken kontağı arasında elektron geçişi olmaz. Çünkü iki materyal

arası uzaklık elektronların tünellemesine izin vermeyecek kadar büyüktür. Metalin iş fonksiyonu yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyük olduğu için, metalin fermi enerji seviyesi yarıiletkenin fermi enerji seviyesinden $e(\phi_m - \phi_s)$ kadar aşağıdadır. Dolayısıyla Fermi enerji seviyeleri çakışmaz. Bu durumda sistem dengede değildir.

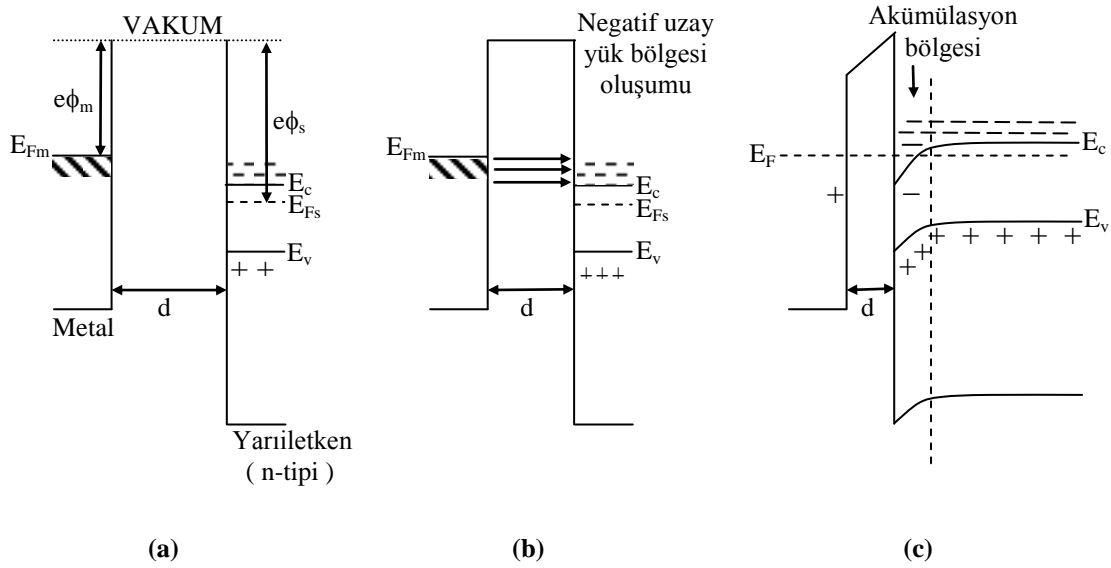
Şekil 9.1.(b)'de, metal-n tipi yarıiletken arasındaki d mesafesi, elektronların yarıiletkenden metale geçmesine yetecek kadar azaltılarak, elektronların yarıiletkenden metale tünelleyerek geçmesi sağlanmıştır. Elektronların bu geçişi metal ve yarıiletkenin Fermi enerji seviyeleri eşitleninceye kadar devam eder. Metaldeki elektron sayısı çok fazla olduğu için elektronların bir kısmının yarıiletkenden metale geçmesi, metalin Fermi enerji seviyesini pek fazla değiştirmez. Ancak, yarıiletken elektron kaybettiği için, yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi aşağıya doğru kayar.

Şekil 9.1.(c)'de, metal - n-tipi yarıiletken kontağının denge hali gösterilmiştir. Fermi enerji seviyeleri dengelendiğinden dolayı iki materyal arasındaki elektron akışı durur ve iki materyal arasındaki kontak potansiyel farkı $(\phi_m - \phi_s)$ büyüklüğünde olur (McKelvey, 1966; Bube, 1970; Sze, 1981). Bu potansiyel farkı sonucu oluşan elektrik alanı yük geçişine engel olacak büyüklüktedir ve ısıl denge sağlanır. Böylece, yarıiletkenin iç kısımlarında, iletim bandının alt sınırında durgun olan bir elektronun potansiyel enerjisi, yüzeydeki bir elektronun potansiyel enerjisinden $e(\phi_m - \phi_s)$ değeri kadar farklı olacaktır. Bu nedenle, yarıiletken yüzeyindeki iletim ve valans bant sınırları, Fermi enerji seviyesine göre, yukarı doğru kavis çizerler. Materyallerin Fermi enerji seviyeleri eşitlendiğinde yarıiletkenin ara yüzeyi yakınında net taşıyıcı yoğunluğu iç kısımlardaki değerine göre azalır. Bu bölgeye uzay-yük bölgesi veya kıtlık bölgesi (depletion region) adı verilir. Metal ve n-tipi yarıiletken arayüzeyleri, sırasıyla, negatif ve pozitif olarak yüklenir.

Şekil 9.2.'de ise, metalin iş fonksiyonunun (ϕ_m) , yarıiletkenin iş fonksiyonundan (ϕ_s) küçük olduğu, metal ve n tipi yarıiletken arasındaki ohmik kontak durumu görülmektedir $(\phi_m < \phi_s)$ (McKelvey, 1966; Sze, 1981; Bar-Lev, 1984; Ferendeci, 1991).

Şekil 9.2.(a)'da metal ve n tipi yarıiletken kontağı arasındaki d mesafesinde elektron geçişi söz konusu değildir. Dolayısıyla iki materyal arasında bir akım meydana gelmez ve bu durumda sistem dengede değildir.

Şekil 9.2.(b)'de ise metal-n tipi yarıiletken arasındaki d mesafesi, elektronların metalden yarıiletkene geçmesine yetecek kadar azaltılarak, elektronların metalden yarıiletkene tünelleyerek geçmesi sağlanmıştır. Böylece metal tarafındaki elektron sayısı azalırken yarıiletken tarafındaki elektron sayısı artar. Metal tarafındaki elektron sayısının azalması, metaldeki elektron sayısının çok büyük olması nedeniyle, metalin Fermi enerjisi seviyesini değiştirmez. Ancak, yarıiletken tarafındaki elektron sayısının artması, Fermi enerjisi seviyesinin yarıiletken tarafında yukarıya doğru kaymasına sebep olur.



Şekil 9.2. Metal-(n-tipi) yarıiletken ohmik kontağında enerji-bant diyagramları ($\phi_m < \phi_s$) (Peker, 2000).

Şekil 9.2.(c)'de şematize edildiği gibi metal ve n-tipi yarıiletken kontak durumuna getirildiğinde, yani materyallerin Fermi enerjisi seviyeleri dengelendiğinde, iki materyal arasında potansiyel farkı (potansiyel engeli) oluşmaz. Metalden yarıiletkene

elektron akışı meydana gelir. Bu elektron geçişi, yarıiletkenin arayüzeyinde, elektron yoğunluğunun fazla olduğu bir yığılma akümülyasyon bölgesi oluşturur. Bu bölge taşıyıcı deposu olarak davranır. Bu durum yarıiletkenin enerji bant yapısında aşağı doğru bant bükülmesi ile sonuçlanır. Akümülyasyon bölgesinden yarıiletkene gerektiği kadar taşıyıcı enjekte edilir. Bu şekilde oluşturulan kontakta, ohmik kontak adı verilir. Çünkü ohmik kontak, serbest taşıyıcılara bir engel teşkil etmeyeceği için, ohmik kontakta geçen taşıyıcılar, uygulanan voltajın büyük bir bölümünde Ohm kanununa uyarlar (Bube, 1970; Peker, 2000).

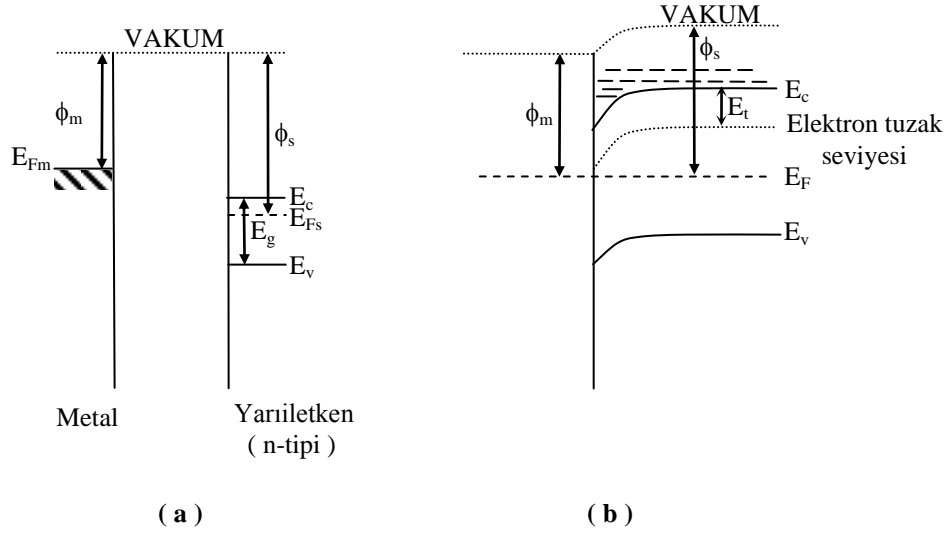
9.2. Metal-Yarıiletken-Metal Yapılarda Space-Charge-Limited Akımı ve Ohmik Akım

Bu çalışmada, metal-yarıiletken-metal yapılarda gözlenen temel iletim olaylarından, space-charge-limited akımı ve ohmik akım ele alınmıştır. Bir yarıiletken materyal için, her iki iletim olayı, belli sıcaklık ve voltaj bölgelerinde baskın olabilir. Bu temel iletim olayları, birbirlerinden tam olarak bağımsız değildir (Sze, 1981; Hogarth and Zor, 1986).

Space-Charge-Limited (SCL) akımı, ohmik kontak özelliği gösteren metal-yarıiletken-metal yapılarda gözlenmektedir ve yarıiletkene yeteri kadar taşıyıcının gönderilmesi (enjekte edilmesi) ile meydana gelir.

Metal-yarıiletken-metal kontakta bir dış elektrik alan uygulandığında, elektrik alanın büyüklüğüne bağlı olarak, akümülyasyon bölgesindeki yüklerin miktarıyla orantılı yeteri kadar elektronun ilettime katılmasıyla bir akım oluşur. Bu akım, SCL akımı olarak adlandırılır. Pratikte SCL akımlarının beklenen değerden küçük çıkması, materyalde bulunan tuzakların SCL iletim olayını etkilediğine atfedilir.

Şekil 9.3'te, ohmik kontaklı bir metal-yarıiletken-metal kontakta elektron tuzak enerji seviyesi görülmektedir.



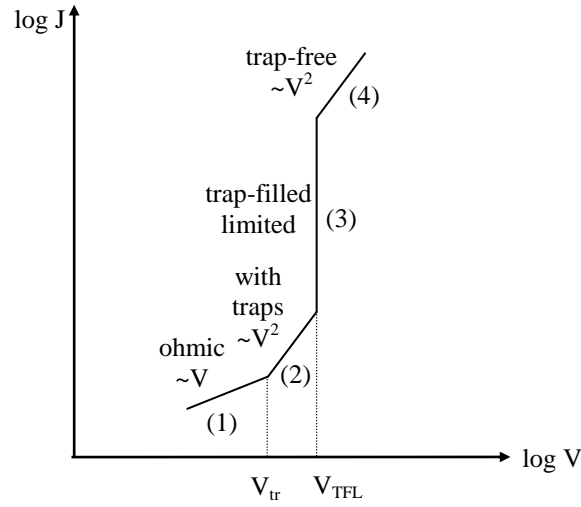
Şekil 9.3. Bir metal ve bir n-tipi yarıiletken arasındaki elektron ohmik kontakta ($\phi_m < \phi_s$) enerji seviye diyagramları ve elektron tuzak enerji seviyesi [(a) kontakta önce, (b) kontakta sonra] (Peker, 2000).

Metal-yarıiletken-metal kontaklar için hesaplanan akım-voltaj karakteristiği,

$$J \sim V^m \quad (9.1)$$

bağıntısı ile belirlenebilir. Burada J, akım yoğunluğunu, V, voltajı, m ise $\log J$ 'ye karşı $\log V$ 'nin eğimini ifade etmektedir. Denklem 9.1'deki m değeri, $m \sim 1$ ise iletim ohmik, $m \sim 2$ ise iletim mekanizması, SCL (space-charge-limited) iletim özelliği gösterir (Peker, 2000).

Şekil 9.4'te sığ (shallow) tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiğinin şematik gösterimi görülmektedir. Birinci bölge ohmik akıma karşılık gelen durumdur. Bu bölgedeki akım ohm yasasına uyar ($J \sim V$). Burada, serbest taşıyıcılar, materyal içerisine enjekte edilen serbest taşıyıcılardan daha fazladır.



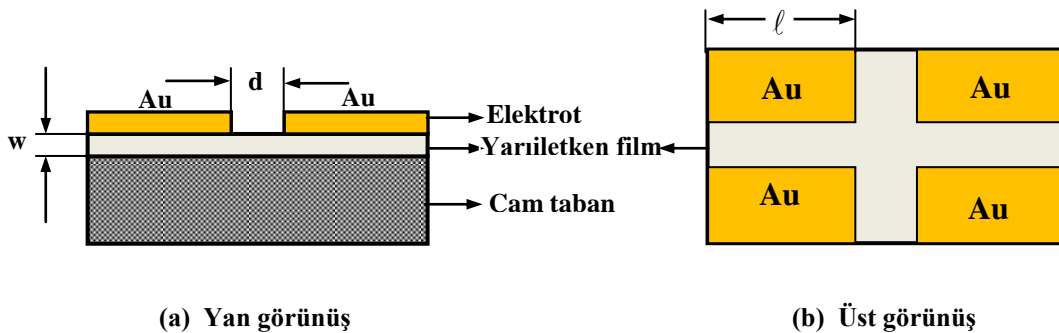
Şekil 9.4. Sığ (shallow) tuzaklı SCL iletimi için akım-voltaj karakteristiği.

Şekil 9.4'ün ikinci bölgesinde, enjekte edilen taşıyıcıların hareketi daha baskındır. Birinci bölgeden ikinci bölgeye geçiş voltajı (V_{tr}) olarak adlandırılır. Bu bölgede tuzaklar etkili olup, serbest taşıyıcılar boş tuzaklar tarafından yakalanmaktadır. Ohmik bölgede akım V değeriyle değişirken ikinci bölgede akım V^2 değeri ile değişmektedir. Uygulanan voltajın artmasıyla, SCL akımındaki artışla beraber tuzaklar dolmaya başlar. Uygulanan voltaj öyle bir değere ulaşır ki, bütün tuzaklar doldurulur. Dolayısıyla, bu bölgede ölçülecek maksimum akım, Şekil 9.4'ün üçüncü bölgesine karşılık gelen tuzakların tamamının dolduğu V_{TFL} (Trap-Filled-Limited) voltajında gözlenmektedir. V_{TFL} voltajından itibaren, akım yoğunluğunda, keskin bir artış gözlenir. Akım değerindeki bu hızlı artıştan sonra, akım, Şekil 9.4'teki akım-voltaj karakteristiğinin dördüncü bölgesinde görüldüğü gibi, trap-free square law'a uyar. Bu nedenle, yasak enerji aralığında bulunan tuzakların dağılımı, akım-voltaj karakteristiğini etkileyecektir. Yasak enerji aralığı içinde bulunan tuzak seviyeleri, Fermi enerji seviyesinin üstünde ise sığ tuzak (shallow trap), Fermi enerji seviyesinde veya altında ise derin tuzak (deep trap) adını alırlar. Tuzak enerji seviyeleri derin ise, ohmik bölgeden sonra, tuzakların tamamen dolduğu TFL bölgesi gelir. Tuzakların dolması sonucunda, Fermi enerji seviyesi iletim bandına yaklaşır ve akım trap-free square yasasına uyar (Aybek, 1996).

9.3. ZnO Yapısındaki Filmlerde Metal-Yarıiletken-Metal Yapıların Oluşturulması

Döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen ZnO yarıiletken filmlerin elektriksel özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için metal-yarıiletken-metal yapıların oluşturulmasına ihtiyaç vardır. Filmler üzerindeki metal-ZnO-metal yapılar Şekil 9.5'te gösterildiği gibi düzlemsel formda oluşturulmuştur.

Bu çalışmada, ZnO filmlerin metal-yarıiletken-metal yapılarını oluşturmak amacıyla, ilk önce iki metal kontak arasında kalacak olan yarıiletken bölge, alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Metal kontak olacak diğer bölgeler ise, kaplanacak olan metalin (altın) oluşması için açıkta bırakılmışlardır. Daha sonra, alüminyum folyo ile kapatılmayan, açıkta bırakılan kısımlara, Leybold Heraus 300 Univex cihazı kullanılarak vakumda buhar depolama yöntemi ile, yaklaşık 10^{-5} torr basınçta ve 1000 \AA kalınlığında altın buharlaştırılmıştır. Böylece vakumda buhar depolama yöntemi ile altın kaplanan filmlerin, Au-yarıiletken-Au yapıları oluşturulmuştur. Şekil 9.5'te düzlemsel formda oluşturulan Au-ZnO-Au metal-yarıiletken-metal yapıda, d elektrotlar arası uzaklığı, ℓ elektrot boyunu ve w yarıiletken filmin kalınlığını göstermektedir. Bu kontaklardan ölçü aletlerine bağlantı sağlayabilmek için, altın elektrotlar üzerine silver paste (gümüş yapıştırıcı) ile bakır teller tutturulmuştur. Böylece, üretilen numuneler elektriksel ölçümler için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 9.5. Düzlemsel formda oluşturulan metal-yarıiletken-metal (Au-ZnO-Au) yapıların şematik görünüşleri.

Çizelge 9.1’de düzlemsel formda oluşturulan Au-ZnO-Au yapısındaki filmlerin elektrot boyları (ℓ) ve metal kontaklar arası uzaklıkları (d) verilmiştir.

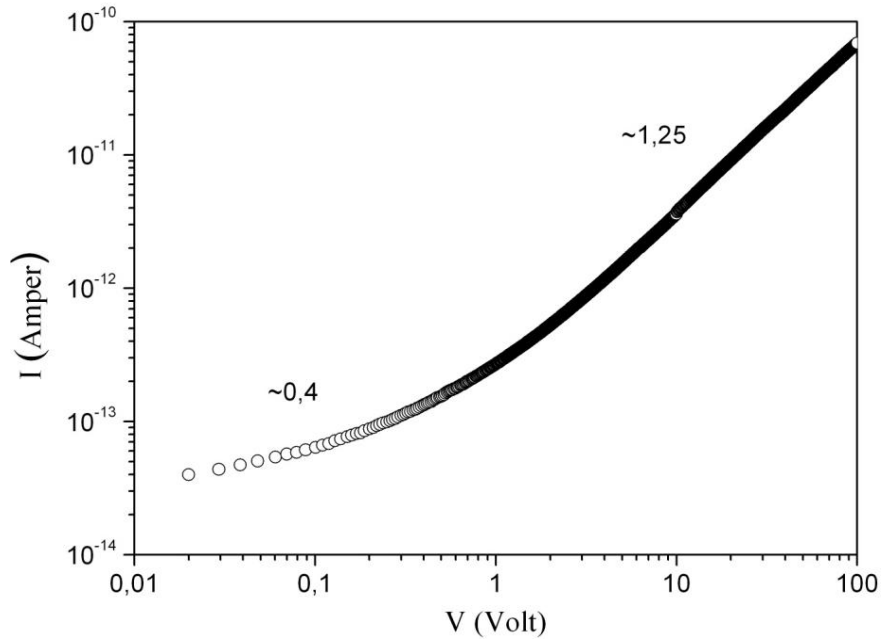
Çizelge 9.1. Düzlemsel formda oluşturulan metal-ZnO-metal yapısındaki filmlerin ℓ ve d değerleri.

Materyal	Tavlama Sıcaklığı	Metal Kontaklar	ℓ (mm)	d (mm)
ZnO	Tavlınmamış	Au-Au	4,545	4,090
	450 °C	Au-Au	5	4,14
	500 °C	Au-Au	5,55	4,88
	550 °C	Au-Au	4,72	3,38

Au-ZnO-Au yapısındaki filmlerin akım-voltaj değerleri, Hewlett Packard 4140B model pA Meter / DC Voltage Source ölçüm cihazında, iki uç tekniği kullanılarak, karanlıkta ve oda sıcaklığında elde edilmiştir. İki uç tekniğinde, iki metal kontakta sahip yarıiletken malzeme, güç kaynağı ve ampermetreden oluşan basit bir elektronik devresi ile, kontaklar arasına uygulanan voltaja karşılık akım değerleri belirlenir. Çalışmamızda Au-ZnO-Au yapısında hazırladığımız her bir numune için 0,01 V’dan 100 V’a kadar, uygulanan voltaj 0,01 V basamaklar ile arttırılarak akım-voltaj değerleri VEE One Lab bilgisayar programı yardımıyla bilgisayarda depo edilmiştir. Elde edilen ölçüm sonuçlarından faydalanarak her bir materyal için akım-voltaj (I-V) grafikleri çizilmiştir. Uygulanan voltajın artması ile akım değerlerinde de bir artma olduğu görülmüştür. Filmlerin öz direnç ve iletkenliklerinin hesaplanmasında da bu grafiklerden yararlanılmıştır.

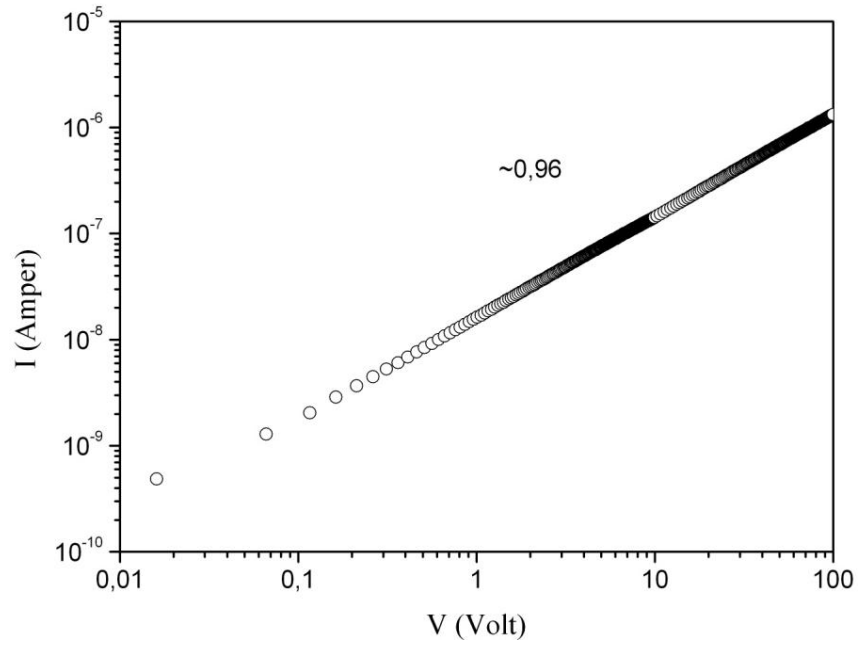
Şekil 9.6’da, tavlınmamış ZnO filmi için yapılan Au-ZnO-Au metal-yarıiletken-metal yapısındaki materyalin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Artan voltaj değerlerine göre akım değerleri incelendiğinde, 0,01-1 V arası bölgede akım-voltaj değişiminin $I \sim V^{0,4}$ olması sebebiyle iletimin düşük olduğu görülmektedir. 1-100 V arasındaki

bölgede ise akım-voltaj değişimi $I \sim V^{1,25}$ şeklindedir. Bu nedenle, 1-100 V aralığındaki bölgede akım voltaj değişiminin Ohm yasasına uygun olduğu söylenebilir ve materyal bu bölgede, ohmik iletim özelliğinde kabul edilebilir. Ohmik bölgede yarıiletken filmlerin serbest taşıyıcıları materyal içerisine enjekte edilen taşıyıcılardan daha fazladır. Bu nedenle, filmdeki iletimi, serbest yükler oluşturmakta ve enjekte edilen yüklerin katkısı daha az olmaktadır. 0,01-100 V aralığında I-V grafiğinde SCL iletim bölgesine rastlanmamıştır.



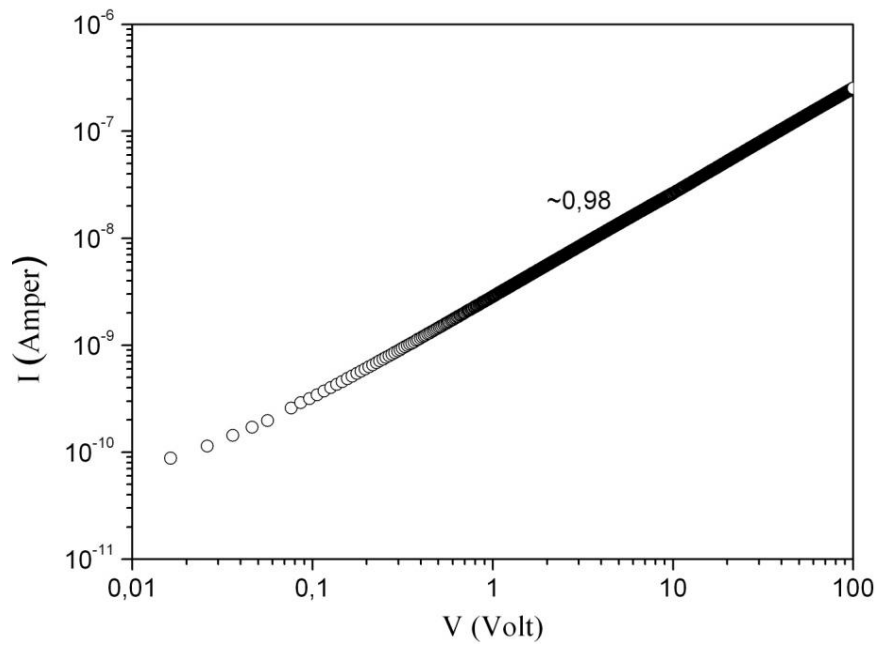
Şekil 9.6. Tavlanmamış Au-ZnO-Au yapısındaki materyalin akım-voltaj grafiği.

Şekil 9.7'de, 450 °C'de tavlanmış ZnO filmi için yapılan Au-ZnO-Au metal-yarıiletken-metal yapısındaki materyalin akım-voltaj grafiği görülmektedir. Bu grafikte de, materyale uygulanan artan voltaj değerlerine karşılık gelen akım değerleri gösterilmiştir. Artan voltaj değerlerine göre akım değerleri incelendiğinde, 0,01-100 V arasındaki bölgede akım-voltaj değişimi $I \sim V^{0,96}$ olması sebebiyle bu bölgede materyal ohmik iletim özelliği gösterir. Bu nedenle, filmdeki iletimi, serbest yükler oluşturmakta ve enjekte edilen yüklerin katkısı daha az olmaktadır. 0,01-100 V aralığında I-V grafiğinde SCL iletim bölgesine rastlanmamıştır.



Şekil 9.7. $T=450^{\circ}\text{C}$ 'de tavllanmış Au-ZnO-Au yapısındaki materyalin akım-voltaj grafiği.

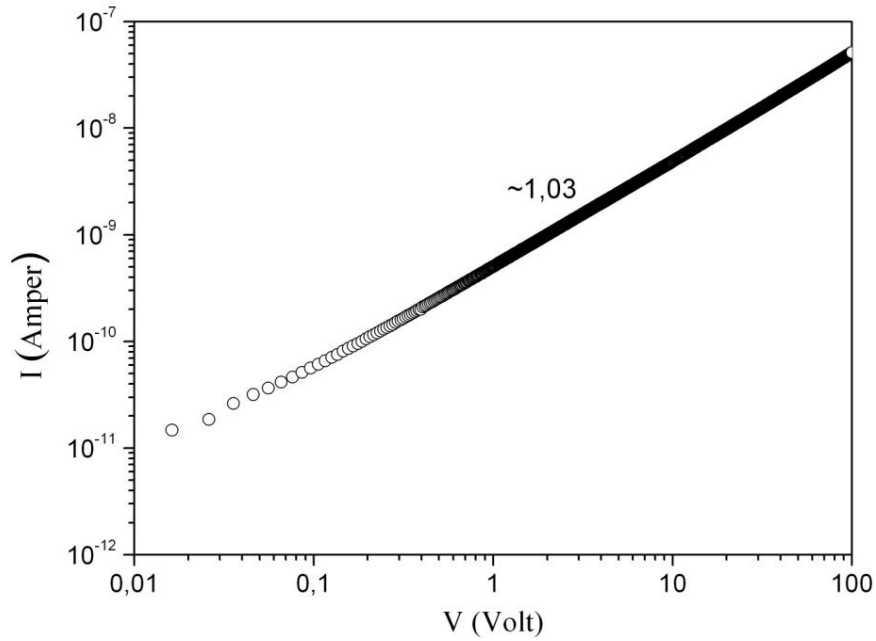
Şekil 9.8'de, 500°C 'de tavllanmış ZnO filmi için yapılan Au-ZnO-Au metal-yarıiletken-metal yapısındaki materyalin akım-voltaj grafiği görülmektedir.



Şekil 9.8. $T=500^{\circ}\text{C}$ 'de tavllanmış Au-ZnO-Au yapısındaki materyalin akım-voltaj grafiği.

Şekil 9.8’de de, materyale uygulanan artan voltaj değerlerine karşılık gelen akım değerleri gösterilmiştir. Artan voltaj değerlerine göre akım değerleri incelendiğinde, 0,01-100 V arasındaki bölgede akım-voltaj değişimi $I \sim V^{0,98}$ olması sebebiyle bu bölgede materyal ohmik iletim özelliği gösterir. Bu nedenle, filmdeki iletimi, serbest yükler oluşturmakta ve enjekte edilen yüklerin katkısı daha az olmaktadır. 0,01-100 V aralığında I-V grafiğinde SCL iletim bölgesine rastlanmamıştır.

Şekil 9.9’da, 550 °C’de tavllanmış ZnO filmi için yapılan Au-ZnO-Au metal-yarıiletken-metal yapısındaki materyalin akım-voltaj grafiği görülmektedir.



Şekil 9.9. T=550°C’de tavllanmış Au-ZnO-Au yapısındaki materyalin akım-voltaj grafiği.

Bu grafikte de, materyale uygulanan artan voltaj değerlerine karşılık gelen akım değerleri gösterilmiştir. Artan voltaj değerlerine göre akım değerleri incelendiğinde, 0,01-100 V arasındaki bölgede akım-voltaj değişimi $I \sim V^{1,03}$ olması sebebiyle bu bölgede materyal ohmik iletim özelliği gösterir. Bu nedenle, filmdeki

iletimi, serbest yükler oluşturmakta ve enjekte edilen yüklerin katkısı daha az olmaktadır. 0,01-100 V aralığında I-V grafiğinde SCL iletim bölgesine rastlanmamıştır.

Tavlanmamış, 450 °C, 500 °C ve 550 °C’de tavlanmış ZnO filmlerin akım-voltaj grafikleri incelendiğinde, tavlanmış ZnO filmlerine uygulanan voltaja karşılık akım değerlerinin, tavlanmamış filme göre daha büyük değerde olduğu görülmektedir. Tavlanmış filmler kendi aralarında incelendiğinde ise, değerlerin birbirine çok yakın olduğu, bu filmler arasında da en yüksek akım değerinin 450 °C’de tavlanan filme ait olduğu görülmektedir.

ZnO filmlerinin akım-voltaj grafiklerindeki eğim ve Şekil 9.5’te gösterilen parametreler kullanılarak, elde edilen ZnO filmlerinin öz direnç değerleri, denklem (9.2) ile verilen bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{\Delta V}{\Delta I} \times \frac{w \cdot \ell}{d} \quad (9.2)$$

bu ifadede ΔV ve ΔI sırasıyla voltaj ve akım değişimlerini, w ; cam taban üzerine kaplanan yarıiletken filmin kalınlığını, ℓ ; elektrot boyunu ve d ise; metal kontaklar arası uzaklığı göstermektedir.

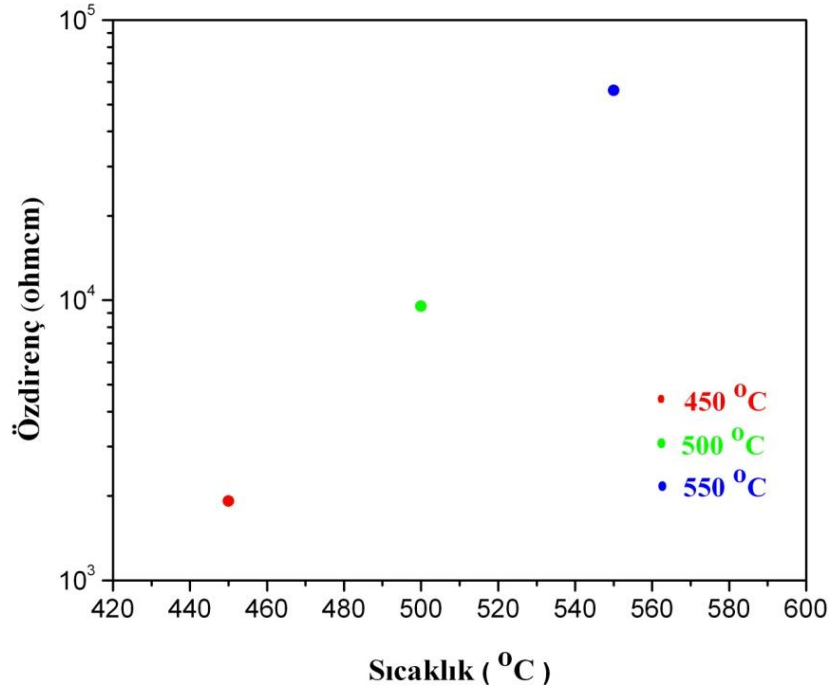
Döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen tüm ZnO filmlerin hesaplanan öz direnç ve iletkenlik değerleri Çizelge 9.2’de verilmektedir.

Çizelge 9.2 incelendiğinde, tavlanmamış (100 °C’de kurutulan) filmin öz direnç değeri, ZnO yapısı henüz oluşmadığı için (XRD analizi ile belirlendi) çok yüksektir. 450 °C, 500 °C ve 550 °C’lerde tavlanmış filmlerin öz direnç değerlerinin ise, tavlama sıcaklığının artmasıyla biraz arttığı dolayısıyla iletkenlik değerlerinin de biraz azaldığını söyleyebiliriz.

Çizelge 9.2. ZnO filmlerinin hesaplanan özdirenç ve iletkenlik değerleri.

	Özdirenç (Ωcm)	İletkenlik (Ωcm) ⁻¹
Tavlanmamış	$4,226 \times 10^7$	$2,36 \times 10^{-8}$
450 °C	$1,918 \times 10^3$	$5,21 \times 10^{-4}$
500 °C	$9,530 \times 10^3$	$1,04 \times 10^{-4}$
550 °C	$56,068 \times 10^3$	$0,178 \times 10^{-4}$

Tavlanmış filmler için bulunan özdirenç değerlerindeki farklılıkların, tavlama sıcaklığının artmasının yapıdaki taşıyıcı yoğunluğunu azaltması sebebiyle oluştuğunu düşünmekteyiz. ZnO filmlerin özdirenç değerlerinin tavlama sıcaklığına bağlı değişim grafiği Şekil 9.10'da gösterilmektedir.



Şekil 9.10. ZnO filmlerinin tavlama sıcaklığına göre özdirenç değişimi grafiği.

Ayrıca bu çalışmada elde edilen ZnO yarıiletken filmlerin iletkenlik tiplerinin n tipi olduğu, sıcak- uç (hot-probe) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

BÖLÜM 10

SONUÇ

Süregelen teknolojik çalışmalar içerisinde ZnO yarıiletken filmler yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinden dolayı çok çalışılan bir materyaldir.

Bu çalışmada, cam tabanlar üzerine, döndürerek kaplama yöntemiyle, ince film olarak çöktürülen ZnO hazırlama çözeltisi, farklı tavlama sıcaklıklarında (450 °C, 500 °C ve 550 °C), tavlansarak ZnO yarıiletken filmler elde edilmiş ve bu filmlerin yapısal, optiksel, yüzeysel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Üretilen malzemelerin yapısal özellikleri, XRD cihazı ile belirlenmiştir. Cihazın verdiği x ışını kırınım desenlerinden alınan; kırınım açısı (2θ), düzlemler arası mesafe (d) değerleri kullanılarak; örgü sabitleri (a ve c), yarı pik genişlikleri (β), tane boyutları (D), dislokasyon yoğunlukları (δ) ve makro gerilmeleri ($\langle e \rangle$) hesaplanmıştır. Yapılan XRD analizlerinden, tavlansmamış filmde kristallenme oluşmadığı ancak, tavlansmış (450 °C, 500 °C ve 550 °C) tüm ZnO yarıiletken filmlerde, (100), (002), (101) ve (110) düzlemlerine ait 4 adet kırınım pikinin oluştuğu belirlenmiştir. Bu düzlemler JCPDS kart no 036-1451 ile kıyaslandığında oluşan tüm piklerin ZnO bileşimine ait olduğu tespit edilmiştir. Bu kırınım desenleri üzerindeki farklı şiddet ve genişliklere sahip olan piklerin varlığı tüm tavlansmış ZnO filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca tavlansmış bütün ZnO filmler, hegzagonal (wurtzite) kristal örgüsüne sahiptir. Hesaplanan örgü sabitleri (a ve c), yarı pik genişlikleri (β), tane boyutları (D), dislokasyon yoğunlukları (δ), makro gerilmeler ($\langle e \rangle$) gibi yapısal parametrelerde dikkate alınarak, tavlansan ZnO filmler içerisinde kristallenmenin en iyi olduğu tavlama sıcaklığının, 550 °C olduğu belirlenmiştir.

Filmlerin kalınlıkları spektroskopik elipsometri tekniği ile belirlenmiştir. Alınan ölçümlerden, filmlerin kalınlıklarının artan tavlama sıcaklığı ile birlikte azaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeninin, çalıştığımız tavlama sıcaklığı bölgesinde sıcaklık arttıka atomlar arası mesafenin azalması sebebiyle olduğu düşünölmüştür. Dolayısıyla 550°C’de tavlanan filmin en ince film olduğu belirlenmiştir.

Filmlerin optik özelliklerini belirlemek için, filmlerin geçirgenlik ve absorpsiyon spektrumları alınmış ve spektroskopik elipsometri tekniği ile kırılma indisi, sönüm katsayısı spektrumları belirlenmiştir. Elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak, tavlammamış ve 450 °C, 500 °C, 550 °C’de tavlammamış ZnO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim hv$ değişim grafikleri çizilmiştir. Çizilen bu grafiklerden, filmlerin direk bant geçişli oldukları ve yasak enerji aralıklarının 3,25 eV ile 3,34 eV arasında değiştiği belirlenmiştir. Tavlama sıcaklığı artışının filmlerin yasak enerji aralığı değerlerinde önemli bir değişim yaratmadığı tespit edilmiştir. Elde edilen yasak enerji aralığı değerleri literatürde yer alan çalışmalardaki değerler ile uyum içindedir. Ayrıca tavlammamış ve tavlammamış filmlerin dalgaboyuna karşı geçirgenliklerinin grafiği çizildiğinde, filmlerin geçirgenliklerinin 580-1400 nm dalgaboyu aralığında %90’ın üzerinde olduğu görölmektedir. Yüksek geçirgenliğe sahip olan bu filmler, güneş hücreleri teknolojisinde saydam pencereler olarak kullanılabilirler. Kırılma indisi spektrumlarından, tavlammayan filmin ve 450 °C, 500 °C, 550 °C’de tavlammamış ZnO filmlerin hepsinde, 1200-1400 nm arasındaki dalgaboylarında, artan dalgaboyuna bağlı olarak kırılma indislerinin hafif bir şekilde azaldığı, hatta bu azalışın çok az olmasından dolayı hemen hemen sabit kaldığı görölmüştür. Artan dalga boyuna bağlı olarak kırılma indisinin azalması normal dispersiyon olayının gerçekleştiğini göstermektedir. Sönüm katsayısı spektrumlarından tavlammayan filmin ve 450 °C, 500 °C, 550 °C’de tavlammamış ZnO filmlerin sönüm katsayılarının 1200-1400 nm daga boyu arasında, artan dalgaboyuna bağlı olarak azaldığı görölmektedir.

Filmlerin yüzey morfolojisinin analizi ve elemental analizleri ayrı ayrı FESEM mikroskobu ve FESEM’e bağlı bulunan EDS tekniği ile gerçekleştirilmiştir. FESEM görüntülerinden tavlammamış filmde kristal oluşumlarının olmadığı görölmüştür. Bu

sonucu, XRD cihazı ile elde edilen analiz sonuçları desteklemektedir. 450 °C, 500 °C ve 550 °C’de tavllanmış filmlerde ise kristal oluşumları görülmüştür. EDS ölçümlerinden tavlınmamış ve tavlınmış filmlerin hepsinde Zn ve O elementlerinin yapıda bulunduğu belirlenmiştir. Ancak tavlınmamış filmde, XRD analiz sonucunda desteklediği gibi kristal oluşumu yoktur. Ayrıca tavlınmamış ve tavlınmış bütün filmlerin yapısında Zn ve O elementlerinin yanı sıra; Au, C, Si, Mg gibi elementlerin bulunduğu tespit edilmiştir. Analizde bulunan Au elementinin FESEM cihazı ile ölçüm yapılmadan önce filmlerin altın ile kaplanmış olmasından, C elementinin çözelti hazırlanması esnasında kullanılan $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzundan, Si ve Mg elementlerinin ise kullanılan cam tabandan gelmiş olabileceği düşünülmektedir.

Filmlerin yüzey topografileri ve yüzey pürüzlülüklerini incelemek için, AFM mikroskobu ile görüntüleri alınmıştır. AFM görüntüleri incelendiğinde, filmlerin hepsinde, üst üste yığılmış tanelerin kümeleşmesiyle oluşan beyaz bölgelerin ve tane boşluklarını gösteren siyah bölgelerin oluştuğu görülmüştür. AFM cihazının yeteneği ölçüsünde seçilen alanların pürüzlülük değerlerine ve görüntülerine bakıldığında tavlama sıcaklığı arttıkça pürüzlülüğün azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca $1 \times 1 \mu m^2$ ’lik görüntülerden, yığılmış taneleri gösteren beyaz bölgelerin, tabandan yüzeye doğru sivrilerek oluştuğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin, filmlerin üretiminde kullandığımız döndürerek kaplama tekniğinin yüksek dönüş hızlarında gerçekleşmesi sonucu oluştuğunu düşünmekteyiz.

Bütün filmlerin elektriksel iletim türünün, sıcak-uç (hot-probe) yöntemi kullanılarak, n-tipi olduğu belirlenmiştir. Filmlerin iletim mekanizmalarını, elektriksel iletkenlik ve özdirenç değerlerini belirlemek için iki uç metodu kullanılmıştır. Akım voltaj karakteristiklerinden bütün filmlerde ohmik iletim mekanizması saptanmıştır. Tavlınmamış filmin özdirenç değeri XRD analizinden görüldüğü gibi kristallenme oluşmadığı için çok yüksektir. 450 °C, 500 °C ve 550 °C’lerde tavlınmış filmlerin özdirenç değerlerinin ise, tavlama sıcaklığının artmasıyla biraz arttığı dolayısıyla iletkenlik değerlerinin de biraz azaldığını söyleyebiliriz. Tavlınmış ZnO filmler için bulunan özdirenç değerlerindeki farklılıkların, tavlama sıcaklığının artmasının yapıdaki taşıyıcı yoğunluğunu azaltması sebebiyle oluştuğunu düşünmekteyiz.

Yapılan bu incelemeler sonucunda, elde edilen ZnO yapısındaki filmlerin yapısal, optiksel, yüzeysel ve elektriksel özelliklerinin, tavlama sıcaklığına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akyüz, İ., 2005, CdO Filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 119s.
- Alivov, Y.I., Özgür, Ü., Doğan, S., Johnstone, D., Avrutin, V., Onojima, N., Liu, C., Xie, J., Fan, Q., Morkoç, H. and Ruterana, P., 2005, High efficiency n-ZnO/p-SiC heterostructure photodiodes grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy, *Superlattices and Microstructures*, 38, 439–445.
- Arabacı, E., 2001, ZnS yarıiletken bileşiğinin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 80s.
- Ashour, M.A., Kaid, N.Z., El-Sayed and Ibrahim, A.A., 2005, Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science*, In press.
- Askeland, D.R., 1998, Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri, (Çev. M. Erdoğan), Cut 2, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti., Ankara, 712 s.
- Atay B., 2008, Nanofilm fotokromik kaplamalar, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 63s.
- Aybek, A.Ş., 1996, Zn (In₂S₃) S yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 102 s.
- Ayouchi, R., Leinen, D., Martin, F., Gabas, M., Dalchiale, E. and Ramos-Barrado, J.R., 2003, Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 426, 68–77.
- Bahşi, Z.B. and Oral, A.Y., 2007, Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films, *Optical Materials*, 29, 672–678.
- Bakalova, S., Gong, Y., Cobet, C., Esser, N., Zhang, Y., Edgar, J.H., Zhang, Y., Dudley, M. and Kuball, M., 2010, Energy band structure and optical response function of icosahedral B₁₂As₂: A spectroscopic ellipsometry and first-principles calculational study, *Physical Review B*, 81, 075114.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Bar-Lev, A., 1984, Semiconductors and electronic devices, 2nd edition, Prentice-Hall International, Inc., London, 468 p.
- Benelmadjat, H., Touka, N., Harieche, B., Boudine, B., Halimi, O. and Sebais, M., 2010, Study of structural and optical properties of Sb doped ZnO thin films deposited by spin coating method, *Optical Materials*, 32, 764–767.
- Bube, R. H., 1970, Photoconductivity of solids, John Wiley & Sons, Inc., London, 461 p.
- Büget U., 1984, PN eklemi (kristal diyot ve tranzistörler), Meteksan yayınları, Ankara.
- Chen, J.T., Wang, J., Zhang, F., Zhang, G.A., Wu, Z.G. and Yan, P.X., 2008, The effect of La doping concentration on the properties of zinc oxide films prepared by the sol–gel method, *Journal of Crystal Growth*, 310, 2627–2632.
- Clark, B.J., Frost, T. and Russell, M.A., 1993, UV spectroscopy: techniques, instrumentation, data handling (Techniques in visible and ultraviolet spectrometry volume 4), Published by Chapman & Hall, 146 p.
- Cullity, B.D., 1966, X-ışınlarının difraksiyonu, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 546 s.
- Dikici, M., 1993, Katıhal Fiziğine Giriş, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, Türkiye.
- Durlu, T.N., 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye.
- Elshaer, A., 2008, Molecular Beam Epitaxy Growth and Characterization of ZnO-based layers and Heterostructures, Cuvillier Verlag, Göttingen, 144 s.
- Goca, N., 2000, Optik, (Çev. C. Çakır), Aktif yayınevi, Erzurum, 468s.
- Gündüz, E., 1999, Modern fiziğe giriş, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi No:110, İzmir, Türkiye.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Ferendeci, A.M., 1991, Physical foundations of solid state and electron devices, McGraw-Hill, Inc., New-York, 443 p.
- Fujihara, S., Sasaki, C. and Kimura, T., 2001, Crystallization behavior and origin of c-axis orientation in sol-gel derived ZnO:Li thin films on glass substrates, Applied Surface Science, 180, 341-350.
- Hogarth, C.A. and Zor, M., 1986, Observations of the anomalous Poole-Frenkel effect in Al-polyethylene-Al thin film structures, Phys. Stat. Sol. (A), 98, 611-616.
- Hook, J.R. and Hall, H.E., 1999, Katılmal Fiziği, (Çev. F. Köksal, M. Altunbaş, M. Dinçer, E. Başaran), Literatür yayıncılık.
- Hwang, K.S., Kang, B.A., Jeong, J.H., Jeon, Y.S. and Kim, B.H., 2007, Spin coating-pyrolysis derived highly c-axis-oriented ZnO layers pre-fired at various temperatures, Current Applied Physics, 7, 421-425.
- Ivanova, T., Harizanova, A., Koutzarova, T. and Vertruyen, B., 2010, Study of ZnO sol-gel films: Effect of annealing, Materials Letters, 64, 1147-1149.
- Khoshman, J.M. and Kordesch, M.E., 2005, Optical characterization of sputtered amorphous aluminum nitride thin films by spectroscopic ellipsometry, Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 3334-3340.
- Kim, Y. and Tai, W., 2007, Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process, Applied Surface Science, 253, 4911-4916.
- Kim, Y.S., Tai, W.P. and Shu S.J., 2005, Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process, Thin Solid Films, 491, 153-160.
- Kittel, C., 1996, Katılmal fiziğine giriş, (Çev. B. Karaoğlu), Bilgi Tek Yayınları, İstanbul, 434 s.
- Kul, M., 1996, Cd (In₂S₃) S yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 125 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Lau, K.K.S., Caulfield, J.A. and Gleason, K.K., 2000, Variable angle spectroscopic ellipsometry of fluorocarbon films from hot filament chemical vapor deposition, *J. Vac. Sci. Technol.*, 18, 5.
- Mandal, S., Goswami, M.L.N., Das, K., Dhar, A. and Ray, S.K., 2008, Temperature dependent photoluminescence characteristics of nanocrystalline ZnO films grown by sol-gel technique, *Thin Solid Films*, 516, 8702–8706.
- McKelvey, J.P., 1966, *Solid state and semiconductor physics*, Harper & Row Ltd., London, 512 p.
- Mott, N.F. and Davis, E.A., 1971, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, London, 437 p.
- Mridha, S. and Basak, D., 2007, Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films, *Materials Research Bulletin*, 42, 875–882.
- Mülazımoğlu, İ.E., 2008, Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli flavonoid türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 159s.
- Natsume, Y. and Sakata, H., 2000, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, *Thin Solid Films*, 372, 30-36.
- O'Brien, S., Koh, L.H.K. and Crean, G.M., 2008, ZnO thin films prepared by a single step sol-gel process, *Thin Solid Films*, 516, 1391–1395.
- Ohyama, M., Kozuka, H. and Yoko, T., 1997, Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution, *Thin Solid Films*, 306, 78-85.
- Omar, M.A., 1975, *Elementary solid state physics: Principles and Applications*, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 669p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Özalp, M.R., 2006, TeO₂ esaslı bazı lazer camlarında Tm⁺³ iyonunun konsantrasyon sönümü ile cam matrisin kristallenme kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 86s.
- Özaydın, C., 2007, Bakır ve Kobalt içeren bazı metal komplekslerinin optik özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, 56s.
- Öznülür, T., 2007, Yeni bir elektrokimyasal kodepozisyon yöntemi ile Au(111) elektrodu üzerinde PbS, PbSe ve PbTe ince filmlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 196s.
- Paul, G.K., Bandyopadhyay, S., Sen, S.K. and Sen, S., 2003, Structural, optical and electrical studies on sol-gel deposited Zr doped ZnO films, Materials Chemistry and Physics, 79, 71–75.
- Peker, D., 1999, CuAl_xIn_{1-x}S₂ yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 169 s.
- Peker, M., 2000, Ultrasonik spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen Cd_{1-x}Sn_xS filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 142 s.
- Phan, T., Yu, S.C., Vincent, R., Dan, N.H. and Shi, W.S., 2010, Photoluminescence properties of various CVD-grown ZnO nanostructures, Journal of Luminescence, 130, 1142–1146.
- Rose, R.M., Shepard, L.A. and Wulff, J., 1986, Malzemelerin yapı ve özellikleri, cilt IV, (Çev. K. Onaran ve S. Altıntaş), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 288 s.
- Serway, R.A., 1996, Fen ve mühendislikler için fizik 3 (Modern fizik ilaveli), (Çev. K. Çolakoğlu), Palme yayıncılık, Ankara.
- Serway, R.A. and Beichner, R.J., 2002, Fen ve mühendislik için fizik-2 (elektrik ve manyetizma-ışık ve optik), (Çev. K. Çolakoğlu), Palme yayıncılık, Ankara, 1243 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Shan, F.K. and Yu, Y.S., 2004, Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films, Journal of the European Ceramic Society, 24, 869–1872.
- Singh J, 1994, Semiconductor devices an introduction Mcgraw- Hill Inc. p87, 88.
- Singh, R.G., Singh, F., Kumar, V. and Mehra, R.M., 2011, Growth kinetics of ZnO nanocrystallites: structural, optical and photoluminescence properties tuned by thermal annealing, Current Applied Physics, 11, 624-630.
- Smith, D.L., 1995, Thin-film deposition: principles and practice, McGraw-Hill Professional, 616 s.
- Solymar, L. and Walsh, D., 1970, Lectures on the electrical properties of materials, Oxford, 350 p.
- Srinivasan, G., Kumar, R.T.R. and Kumar, J., 2007, Influence of Al dopant on microstructure and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel spin coating method, Optical Materials, 30, 314–317.
- Steiner, T., 2004, Nanostructures for Optoelectronic Applications, Artech House Inc., London.
- Sze, S.M., 1981, Physics of semiconductor devices, John Wiley and Sons, Inc., Canada, 868 p.
- Taylor, J.R. and Zafaritos, C.D., 1996, Fizik ve mühendislikte modern fizik, (Çev. B. Karaoğlu), Arte Güven yayıncılık, 434s.
- Tsay, C., Cheng, H., Tung, Y., Tuan, W. and Lin, C., 2008, Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method, Thin Solid Films, 517, 1032–1036.
- Tsay, C., Cheng, H., Chen, C., Yang, K. and Lin, C., 2009, The properties of transparent semiconductor $Zn_{1-x}Ti_xO$ thin films prepared by the sol–gel method, Thin Solid Films, 518, 1603–1606.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Tsay, C., Fan, K., Chen, S. and Tsai, C., 2010, Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol–gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 495, 126–130.
- Turton, R., 2005, *Katıların Fiziği*, (Çev. Y.K. Yoğurtçu), Aktif Yayınevi, Erzurum, 436 s.
- Uhlmann, D.R., Suratwala, T., Davidson, K., Boulton, J.M. and Teowee, G., 1997, Sol-gel derived coatings on glass, *Journal of Non- Crystalline Solids*, 218, 113-122.
- Valle, G.G., Hammer, P., Pulcinelli, S.H. and Santilli, C.V., 2004, Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 1009–1013.
- Xu, Z.Q., Deng, H., Li, Y., Guo, Q.H. and Li, Y.R., 2006, Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol–gel method, *Materials Research Bulletin*, 41, 354–358.
- Xue, S.W., Zu, X.T., Zhou, W.L., Deng, H.X., Xiang, X., Zhang, L. and Deng, H., 2008, Effects of post-thermal annealing on the optical constants of ZnO thin film, *Journal of Alloys and Compounds*, 448, 21–26.
- Yu, X., Ma, J., Ji, F., Wang, Y., Zhang, X., Cheng, C. and Ma, H., 2005, Preparation and properties of ZnO:Ga films prepared by r.f. magnetron sputtering at low temperature, *Applied Surface Science*, 239, 222–226.
- Yuonesi, M. and Pakdel, A., 2010, Effect of low concentration of nickel on structural and optical properties of ZnO nanofilms, *Physica B*, 405, 2083–2087.
- Zor, M., 1982, Spray pyrolysis ile elde edilen AgInS₂ bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri, Doçentlik tezi, Ankara, 66 s.
- <http://hammaddeleransiklopedisi.com/hammaddeler/cinko-oksit-hammaddeler-ansiklopedisi.html>.
- <http://web.sakarya.edu.tr/~toplan/amorf3.pdf>.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

<http://www.ttellipsometer.com/ellipsometryt.html>.

http://areeweb.polito.it/ricerca/carbongroup/fac_fesem.html.

<http://ehs.virginia.edu/ehs/ehs.rs/rs.rpeelectronmicroscope.html>.

<http://nanoturkiye.blogspot.com/2008/04/nano-101-atomik-kuvvet-mikroskopu.html>.