

**Ir Katkılı ZnO Filmlerinin Üretilmesi ve
Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi**

Müge Söyleyici

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

OCAK, 2011

**Production and Investigation of Some
Physical Properties of Ir Doped ZnO Films**

Müge Söyleyici

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

JANUARY, 2011

Ir Katkılı ZnO Filmlerinin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Müge Söyleyici

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

Danışman: Doç. Dr. Ferhunde Atay

OCAK, 2011

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Müge SÖYLEYİCİ'nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “**Ir Katkılı ZnO Filmlerinin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ferhunde ATAY

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Ferhunde ATAY

Üye : Prof. Dr. Muhsin ZOR

Üye : Doç. Dr. İdris AKYÜZ

Üye : Doç. Dr. A. Şenol AYBEK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Günümüzde sürekli gelişen ve yenilikler arayan opto-elektronik teknolojisinde saydam iletken oksit malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada n-tipi saydam iletken grubuna ait olan ZnO filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile farklı Ir katkı oranlarında (%4, %8, %12) elde edilmiştir. Üretilen filmlerin yapısal, optiksel, yüzeysel ve elektriksel özellikleri incelenerek, Ir katkı elementinin etkisi araştırılmıştır. ZnO:Ir filmlerinin spektroskopik elipsometre ile kalınlıkları ve bazı optik parametreleri (sönüm katsayısı ve kırılma indisi) belirlenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden, tüm filmlerin polikristal yapıda oluştuğu ve %12 Ir katkı oranının yapısal özellikleri iyileştirmek açısından en iyi katkı oranı olduğu belirlenmiştir. ZnO:Ir filmlerinin optik özellikleri incelenmiş ve 3.19-3.22 eV arasında yasak enerji aralıklarına sahip oldukları saptanmıştır. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile filmlerin üç boyutlu yüzey topografileri ve yüzey pürüzlülükleri incelenmiştir. Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu ile filmlerin yüzey özellikleri incelenmiş ve Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektrometresi ile elemental analizleri yapılmıştır. Filmlerin iletim mekanizmalarını ve özdirenç değerlerini belirlemek amacıyla iki uç metodu kullanılmıştır. Tüm sonuçlar opto-elektronik endüstrisi ve fotovoltaik güneş pili uygulamaları açısından değerlendirilmiş ve Ir katkısının her bir fiziksel özellik üzerinde önemli bir etki yarattığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnO:Ir, Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği, Spektroskopik Elipsometre, X-ışını Kırınımı, Optik Özellikler, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), Elektriksel Özellikler.

Production and Investigation of Some Physical Properties of Ir Doped ZnO Films

SUMMARY

Transparent conducting oxide materials are needed in opto-electronic technology which is developing and searching for novelty day by day. In this work, ZnO films which belong to n-type transparent conducting oxide group have been produced by ultrasonic spray pyrolysis technique at different Ir incorporation rates (4 %, 8 %, 12 %). The effect of Ir incorporation has been searched by investigating the structural, optical, surface and electrical properties of the produced films. Thicknesses and some optical parameters (refractive index and extinction coefficient) have been determined by spectroscopic ellipsometer. It was determined from X-ray diffraction patterns that all of the films are polycrystalline and Ir incorporation at 12 % made the best improvement in point of view of the structural properties. Optical properties have been investigated, and it was determined that ZnO:Ir films have band gap values between 3.19 eV and 3.22 eV. Three dimensional surface topography and surface roughness of the films have been investigated by Atomic Force Microscope. Surface properties of the films have been investigated by Field Emission Scanning Electron Microscope and elemental analyses have been made by Energy Dispersive X-ray Spectrometer. Two-probe method has been used to determine the conduction mechanisms and resistivity values of the films. All of the results have been appreciated in point of view of optoelectronic industry and photovoltaic solar cell applications and it has been concluded that Ir incorporation has a noticeable affect on each physical property.

Keywords: ZnO:Ir, Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique, Spectroscopic Ellipsometer, X-Ray Diffraction, Optical Properties, Atomic Force Microscope, Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), Electrical Properties.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın gerçekleşmesi süresince bilimsel katkılarını gördüğüm, tecrübelerinden yararlandığım ve öğrencisi olmaktan onur duyduğum, gerek maddi gerekse manevi anlamda destek olan ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yakınlığını hissettiren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ferhunde ATAY' a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında bilgi birikimi ve bilimsel deneyimleri ile yardım ve desteklerini esirgemeyerek değerli vakitlerini ayıran, ayrıca bana vermiş olduğu moral ve destek için değerli hocam Sayın Doç. Dr. İdris AKYÜZ' e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince yardımlarını ve desteğini gördüğüm saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE, Arş. Gör. Olcay GENÇYILMAZ' a, doktora öğrencileri Elif KETENCİ ve Meryem POLAT' a teşekkür ederim.

Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği laboratuvarında FESEM görüntülerinin alınmasında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Evren TURAN, Doç. Dr. A. Şenol AYBEK ve Doç. Dr. Metin KUL' a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam esnasında bana her türlü maddi ve manevi destek olan, bana inanan ve bu yolda ilerlemem konusunda güç veren dostlarım, Merve ÇOBAN, Bahar OYTAÇ, Pınar OYTAÇ, Gözde METİN, Serap KÖKTÜRK, Derya ÇİFTÇİ ve Çiğdem ERKAN' a teşekkür ederim.

Hayatımın en zor günlerinde her daim yanımda olan, gücüme güç katan ve en mutlu ve en heyecanlı günlerimde varlığı ile bana güç veren Osman ÇERGEL' e teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde hiç şüphesiz ki en büyük emeği ve katkısı olan; çalışmam esnasında manevi yönde sevgi, destek ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli canım Annem'e ve canım Babam'a sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Yarıiletkenler ve Yarıiletken Filmler	2
1.3. Çinko Oksit Filmleri	6
1.4. Amaç.....	9
2. ZnO:Ir FİLMLEİNİN ÜRETİLMESİ	11
2.1. Giriş.....	11
2.2. Kimyasal Püskürtme Yöntemi ile İnce Film Oluşumu	11
2.3. ZnO:Ir Filmlerinin Üretilmesinde Kullanılan UKP Sistemi.....	14
2.4. ZnO Ir Filmlerinin Üretimi.....	19
2.4.1. Çözeltilerin Hazırlanması	19
2.4.2. Filmlerin Üretimi	20
2.5. Yapılan Analizler ve Kullanılan Ölçüm Cihazları	22
2.6. ZnO:Ir Filmlerinin Kalınlıkları	25
2.7. ZnO:Ir Filmlerinin Elemental Analizleri.....	28

3. ZnO:Ir FİMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ	31
3.1. Giriş.....	31
3.2. Yapısal Özellikler	31
3.3. ZnO:Ir Filmlerinin Yapısal Özellikleri.....	38
4. ZnO: Ir FİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ	46
4.1. Giriş.....	46
4.2. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri.....	46
4.2.1. Yarıiletkenlerde Soğurma Olayları.....	49
4.3. Spektroskopik Elipsometri Tekniği	54
4.4. ZnO:Ir Filmlerinin Optik Özellikleri	59
5. ZnO:Ir FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZDİRENÇLERİ.....	65
5.1. Giriş.....	65
5.2. Bir Yarıiletken Malzemenin Elektriksel Özellikleri.....	65
5.3. Özdirenç Belirleme Teknikleri.....	68
5.4. ZnO:Ir Filmlerinin Elektriksel Özdirençleri.....	72
6. ZnO:Ir FİMLERİNİN YÜZEY ÖZELLİKLERİ.....	77
6.1. Giriş.....	77
6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	78
6.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	83
6.4. ZnO:Ir Filmlerinin Yüzey Özellikleri.....	89
6.4.1. ZnO:Ir Filmlerinin FESEM Görüntüleri.....	89
6.4.2. ZnO:Ir Filmlerinin AFM Görüntüleri.....	94

7. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	99
7.1. Sonuçlar.....	99
7.2. Tartışma ve Öneriler.....	103
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Hegzagonal yapıdaki ZnO bileşiği..... 7
2.1	Kimyasal püskürtme metodunda püskürtülen çözelti damlacıklarının buldukları safhalar 13
2.2	UKP sisteminin şematik diyagramı 15
2.3	Deneyde kullanılan püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi 17
2.4	PHE 102 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı 23
2.5	Shimadzu SolidSpec–2550 UV-VIS-NIR Spectrophotometer cihazının fotoğrafı..... 23
2.6	XE-70 Atomik Kuvvet Mikroskobu 24
2.7	ZnO:Ir filmlerinin deneysel ve teorik Δ spektrumları..... 27
2.8	ZI0 filmlerinin EDS spektrumları..... 28
2.9	ZI1 filmlerinin EDS spektrumları..... 29
2.10	ZI2 filmlerinin EDS spektrumları..... 29
2.11	ZI3 filmlerinin EDS spektrumları..... 30
3.1	X-ışını elde etmede kullanılan X-ışını tüpü..... 33
3.2	Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi..... 34
3.3	X-ışınları toz difraktometresi..... 35
3.4	ZnO:Ir filmlerinin XRD desenleri..... 40
3.5	ZnO:Ir filmlerinin tane boyutu ve dislokasyon yoğunluklarının değişim grafığı..... 45
4.1	Yarıiletkenlerde soğurma spektrumu..... 50
4.2	Eksitonlar tarafından soğurulma olayı..... 52
4.3	Serbest taşıyıcılar tarafından soğurma olayı..... 53
4.4	Safsızlıklar ve bantlar arasındaki geçişler. (a) donör-iletim bandı (b) valans bandı-akseptör (c) valans bandı-donör (d) akseptör-iletim bandı... 54
4.5	Sınır yüzeyinden yansıyan polarize ışın..... 56

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.6 ZnO:Ir filmlerinin geçirgenlik spektrumları.....	60
4.7 ZnO:Ir filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	61
4.8 ZnO:Ir filmlerinin kırılma indisi spektrumları.....	62
4.9 ZnO:Ir filmlerinin sönüm katsayısı spektrumları.....	63
4.10 ZnO:Ir filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri.....	64
5.1 İki uç tekniği ile oluşturulan düzeneğin şematik diyagramı.....	69
5.2 Dikdörtgen şeklinde bir Van der Pauw konfigürasyonu.....	69
5.3 Dört uç tekniği ile özdirenç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi.....	71
5.4 ZI0 filmlerinin I-V karakteristiği.....	73
5.5 ZI1 filmlerinin I-V karakteristiği.....	73
5.6 ZI2 filmlerinin I-V karakteristiği.....	74
5.7 ZI3 filmlerinin I-V karakteristiği.....	74
5.8 ZnO:Ir filmlerinin elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi.....	76
6.1 Yüzey analizinde kullanılan mikroskop çeşitleri.....	77
6.2 Taramalı Elektron Mikroskopunun şematik diyagramı.....	79
6.3 SEM’de gelen elektron demeti ile malzemenin etkileşimi.....	81
6.4 Karakteristik X-ışını oluşumu.....	83
6.5 Atomik Kuvvet Mikroskopunda temel görüntü alma mekanizması.....	86
6.6 Atomik kuvvet mikroskopunda uç-numune etkileşmesi.....	87
6.7 ZI0 filmlerinin FESEM görüntüleri.....	90
6.8 ZI1 filmlerinin FESEM görüntüleri.....	91
6.9 ZI2 filmlerinin FESEM görüntüleri.....	92
6.10 ZI3 filmlerinin FESEM görüntüleri.....	93
6.11 ZI0 filmlerinin AFM görüntüsü.....	95
6.12 ZI1 filmlerinin AFM görüntüsü.....	96

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
6.13	ZI2 filmlerinin AFM görüntüsü.....	96
6.14	ZI3 filmlerinin AFM görüntüsü.....	97
7.1	ZnO:Ir filmlerinin kalite faktörlerinin grafiksel gösterimi.....	103

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Kimyasal çöktürme işlemleri.....	11
2.2 Başlangıç püskürtme çözeltisi içindeki kaynak çözeltilerin hacimleri.....	20
2.3 ZnO:Ir filmlerinin üretim parametreleri.....	21
2.4 Üretilen filmlerin kodları.....	22
2.5 ZnO:Ir filmlerinin kalınlıkları (<i>d</i>) ve modelleme parametreleri.....	27
2.6 ZnO:Ir filmlerinin EDS analizlerinin sonuçları.....	30
3.1 ZnO:Ir filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler.....	41
3.2 ZnO:Ir filmlerinin tercihli yönelimleri ve örgü sabitleri.....	42
3.3 ZnO:Ir filmlerinin yarı pik genişlikleri, tane boyutları, dislokasyon yoğunlukları ve makro gerilmeleri.....	44
5.1 ZnO:Ir filmlerinin geometrik eğim ve iletkenlik değerleri.....	76
6.1 ZnO:Ir filmlerinin R_q ve R_a pürüzlülük değerleri.....	98
7.1 ZnO:Ir filmlerinin kalite faktörleri.....	102

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
a, b, c	Örgü sabiti
A	Soğurma
α	Lineer soğurma katsayısı
Å	Angstrom
A_n, B_n, C_n	Cauchy parametreleri
A_k, B_k	Urbach parametreleri
β	Yarı pik genişliği
°C	Santigrat derece
c	Işık hızı, santimetre
d	Kalınlık, düzlemler arası mesafe
D	Tane boyutu
E_g	Yasak enerji aralığı
eV	Elektron volt
E_d	Donör enerji seviyesi
E_c	İletim bandı alt sınırı
E_v	Valans bandı üst sınırı
$\langle e \rangle$	Makrogerilme
ϵ	Dielektrik sabiti
$\tilde{\epsilon}$	Kompleks dielektrik sabiti
E_i	Safsızlığın iyonizasyon enerjisi
E_{eks}	Eksitonun bağlanma enerjisi
e	Elektronun yükü
E	Elektrik alan
h	Planck sabiti
I	Standart şiddet, akım
I_0	Gözlenen şiddet, gelen ışığın şiddeti

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
I_T	Geçen ışığın şiddeti
I_A	Soğurulan ışığın şiddeti
I_R	Yansıyan ışığın şiddeti
j	Akım yoğunluğu
k	Sönüm katsayısı
λ	Dalgaboyu
meV	Milielektronvolt
m_e, m_p	Elektron ve hol kütlesi
mm	Milimetre
M	Molar
μ	Mobilite
μ_e, μ_p	Elektron ve hol mobilitesi
μm	Mikrometre
N	Newton
N_a, N_d	Akseptör ve donör yoğunluğu
nm	Nanometre
n	Kırılma indisi
\tilde{n}	Kompleks kırılma indisi
n, p	Taşıyıcı yoğunluğu
ψ, Δ	Elipsometrik parametreler
q	Yük
Ωcm	Ohm santimetre
R	Yansıma katsayısı, Yansıma
\tilde{R}	Kompleks yansıma katsayısı
R_q, R_a	Pürüzlülük
ρ	Özdirenç, Yansıma katsayılarının oranı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler

Açıklama

δ	Dislokasyon yoğunluğu
σ	Elektriksel iletkenlik
ν	Frekans
T	Geçirgenlik
τ	Durulma zamanı
θ	Bragg açısı
2θ	Kırınım açısı
V	Voltaj

Kısaltmalar

Açıklama

ALE	Atomic Layer Epitaxy
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ASTM	American Society for Testing Materials
CVD	Kimyasal Buhar Çöktürme
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
EFM	Elektrostatik Kuvvet Mikroskobu
FESEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
(hkl)	Miller indisleri
IR	Infrared (kızılötesi)
ITO	İndiyum kalay oksit
LED	Işık yayan diyot
MFM	Manyetik Kuvvet Mikroskobu
MSE	Mean square error
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
SILAR	Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu
SiO	Saydam İletken Oksit
STM	Taramalı Tünel Mikroskobu
TC	Yapılanma katsayısı
TUM	Taramalı Uç Mikroskobu
UKP	Ultrasonik kimyasal püskürtme
UV	Ultraviyole
VIS	Visible (görünür)
XRD	X-Ray Diffraction
ZI0	ZnO
ZI1	% 4 Ir katkılı ZnO
ZI2	% 8 Ir katkılı ZnO
ZI3	% 12 Ir katkılı ZnO

GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Elektronik teknolojisinde ve günlük hayatımızda önemli bir yeri olan yarıiletken malzemeler transistör, diyot, güneş pili ve detektör gibi pek çok katı hal aygıtın temelini oluşturmaktadır. Yarıiletkenlerin belirtilen aygıt uygulamaları yanında uzay sistemleri, bilgisayarlar ve bilgi işlem donanımlarında da kullanımları söz konusudur. Bilgi görüntüleme sistemleri, bilgi işlem üniteleri ve hava savunma-kontrol birimleri yarıiletken malzemeleri kullanan elektronik donanımlara örnek olarak verilebilir. Gelişen teknoloji ve yarıiletken filmlerin kullanım alanlarının bu denli gelişmesi, yarıiletken filmler üzerine ilginin artmasına neden olmaktadır.

Yarıiletken ince filmler 1940' lı yıllardan beri çeşitli yöntemlerle elde edilmektedir. İlk film 1838' de elektroliz yöntemi ile üretilmiştir. Daha sonra sırasıyla Bunsen kimyasal reaksiyon, Grove glow-discharge sputtering (saçtırma), Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma, Nahrword ve Kundt Joule ısıtması yöntemlerini kullanarak ince katı filmler elde etmişlerdir (Zor, 1982; Peker, 2000). Ancak, ince filmler üzerine yapılan bu çalışmalar, vakum cihazlarının gelişmesine kadar laboratuvar çalışmaları olarak kalmışlardır. Günümüzde ise teknolojinin ilerlemesiyle birlikte pek çok ince film üretim tekniği geliştirilmiştir. Araştırma çalışmaları ise yarıiletken malzemelerin hem ekonomik ve basit bir üretim tekniği ile elde edilebilmesi hem de özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi üzerine yoğunlaşmaktadır (Engin, 2006). Günümüzde gelişmiş teknolojik imkânların sağlamış olduğu modern cihazlar kullanılarak üretilen filmlerin kristal yapıları, elektriksel, optiksel ve yüzeysel özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmektedir.

1.2.Yarıiletkenler ve Yarıiletken Filmler

Katılar elektriksel özelliklerine göre yalıtkanlar, yarıiletkenler ve metaller olmak üzere üç grupta toplanırlar. Katıların enerji bant teorisine göre, valans bandı tamamen dolu ve iletim bandı tamamen boş olan katılara “yalıtkan” adı verilir. Yalıtkanlarda bu iki bant arasındaki yasak enerji aralığının geniş olmasından dolayı, oda sıcaklığında elektronların valans bandından iletim bandına geçmeleri olanaksızdır. Valans ve iletim bantları arasındaki yasak enerji aralığı yalıtkanlarda olduğu kadar geniş olmayan katılara da “yarıiletken” adı verilir. Valans bandının yarı dolu olduğu katılara ise “metal” adı verilir. Metallerin oda sıcaklığında özdirenci tipik olarak 10^{-8} - 10^{-6} Ω cm aralığındadır ve normal olarak sıcaklık düştükçe azalır. Saf yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki özdirençleri metallerin özdirencinden çok daha büyüktür ve yarıiletken maddelere uygun miktarlarda safsızlıklar katılarak özdirençleri önemli ölçüde azaltılabilir. Yarıiletkenler çok düşük sıcaklıklarda yalıtkan olma eğilimi gösterirler ve mutlak sıfır sıcaklıkta ($T=0$ K) yalıtkan olarak davranırlar. Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin özdirenci 10^{-3} - 10^9 Ω cm iken, yalıtkanların özdirenci 10^{14} - 10^{22} Ω cm mertebesindedir (Hook, 1999).

Mutlak sıfır sıcaklığında bulunan bir yarıiletkenin sıcaklığı yükseltildiğinde, valans bandındaki bir elektron en az yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük bir termal enerji kazanırsa, valans bandında yerine bir hol bırakarak iletim bandına geçer. İletim bandına geçen elektron iletim elektronu ya da serbest elektron adını alır. Pozitif yüklü olduğu kabul edilen holler valans bandı içerisinde boş kuantum durumlarını meydana getirirler. Valans bandındaki bu boş kuantum durumları komşu atomlardan bir elektron alarak dolarlar ve bu elektronlar geldikleri yerlerde yeni bir hol oluştururlar. Bu durum devam ettiği sürece holler valans bandı içerisinde serbest taşıyıcı gibi hareket ederek iletkenliğe katkıda bulunurlar. Elektronlar ve holler yüklü oldukları için elektrik alandan etkilenirler. Bu iki yükün zıt işaretli olmalarına rağmen meydana getirdikleri akımın yönü her zaman aynı yöndedir. Böylece yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğe hem elektronlar hem de holler katkıda bulunurlar (Köse, 1993).

Yarıiletkenler saflık derecelerine göre has ve katkılı yarıiletkenler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Has yarıiletkenler, yapılarında yabancı atom içermeyen saf yarıiletkenlerdir. Katkılı yarıiletkenler ise katkı atomlarının belirli bir miktarda kristale kontrollü bir şekilde ilave edilmesiyle elde edilir. Böylece yarıiletkenin fiziksel özellikleri katkı elementinin cinsine ve miktarına bağlı olarak değiştirilebilmektedir. Has yarıiletken içerisine 5. grup elementi katkılındığında n-tipi, 3. grup elementi katkılındığında ise p-tipi yarıiletken elde edilir. Ayrıca eklenen katkı elementine göre çoğunluk yük taşıyıcıları, n-tipi yarıiletken için iletim bandındaki elektronlar ve p-tipi yarıiletkenler için de valans bandındaki holler olur (Neamen, 2007). Böylece katkılanan elemente göre katkılı yarıiletkenler n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler olarak ikiye ayrılırlar.

Günümüzde özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletkenler IV. Grupta yer alan Ge ve Si elementlerinden oluşan yarıiletkenlerdir. Yarıiletkenlerin diğer önemli bir bölümünü de yarıiletken bileşikler oluşturur. Örneğin, periyodik tablonun üçüncü ve beşinci grup elementlerinin bir araya gelmesiyle III-V yarıiletken bileşikler (GaAs, InSb, GaP, InAs,...) oluşur. Bu bileşikler kübik yapıda kristallenirler ve bağ yapıları çoğunlukla kovalenttir. Yarıiletken özellik gösteren diğer bir grup ise II-VI bileşikleridir (ZnS, ZnO, CdS, CdSe,...). Bu bileşikler genellikle iyonik veya kovalent bağlı olup, hem kübik hem de hegzagonal yapıda kristalleşebilirler (Neamen, 2003).

Taban olarak kullanılan bir malzeme üzerine kaplanacak malzemenin ince bir tabaka halinde çöktürülmesi ile yarıiletken filmler üretilmektedir. Mikroelektronik ve optoelektronik endüstrilerinin temelini oluşturan ince filmler son zamanlarda yoğun çalışılan konulardan biri olarak teknolojiye önemli bir yer tutmaktadır. Genelde bir taban üzerine kaplanan ince filmler, optik ve elektronik alanda ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca çok katmanlı üretildiklerinde külçe (bulk) özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde yeni yapılar olarak davrandıkları için elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler. Bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları güneş pilleri üretiminde kullanılacak birçok yarıiletken ince film malzemenin düşük maliyetlerde cam, metal, plastik ya da seramik gibi tabakalar üzerinde geniş yüzeylere kaplanabileceğini göstermiştir (Kılıç, 2006).

Yarıiletken filmler tek kristal ve polikristal olmak üzere ikiye ayrılır. Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel filmler tek kristal filmlerdir. Homoepitaksiyel büyütme tek çeşit malzeme ile gerçekleştirilen büyütmedir ve bu filmler aynı malzemedan yapılmış taban ya da film üzerine büyütülerek elde edilirler. Heteroepitaksiyel büyütme birbirinden farklı malzemelerle gerçekleştirilen büyütme işlemidir ve kristal film kendisinden farklı bir taban ya da film kristali üzerine büyütülür. Polikristal filmler geniş yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerine büyütülebilen; uygun elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken foto-detektörler gibi birçok uygulama alanı olan; basit ve farklı tekniklerle elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir (Rudden and Wilson, 1980; Kırmızıgül, 2008). Tek kristal filmler ileri teknoloji ile beraber yüksek maliyet gerektiren tekniklerle üretilirken, polikristal yapıdaki filmler pratik ve düşük maliyetli tekniklerle elde edilmektedirler. Bundan dolayı çalışmalar polikristal yapılar üzerine yoğunlaşmıştır (Peker, 2000; Koelmas, 1971).

Yarıiletken filmler kalınlıklarına göre ince film ve kalın film olarak iki gruba ayrılabilir. Bu filmlerin kullanım alanları; ısıya dayanıklı malzeme kaplama, korumalı giysiler, malzemelerin ömür sürelerinin arttırılması, atmosfer basıncına ve ısıya karşı malzemelerin korunması, güneş pilleri, opto-elektronik devreler ve bilgisayarlarda hafıza bölümleri gibi alanlar olabilmektedir (Eckertova, 1986).

Son yıllarda, gelişmiş elektro-optik özellikleri nedeni ile saydam iletken oksit (SİO) filmler teknolojik kullanımı yaygınlaşan yarıiletken filmler arasına girmişlerdir. Yarıiletken oksitler; işlevsel malzemeler, aygıtlar ve sistemlerin gelişmesinde temel oluştururlar. Oksitlerin, değişken katyon değeri ve ayarlanabilir oksijen eksikliği olmak üzere kendilerine has iki yapısal özelliği vardır. Bu özellikler sayesinde yeni ve ayarlanabilir elektriksel, kimyasal, optiksel ve manyetik özelliklere sahip malzemeler elde edilebilir (Hartnagel, et al., 1995).

Günümüzde malzeme biliminde en önemli konulardan biri SİO uygulamaları ve temel özellikleridir. Bu tür kaplamaların karakteristik özelliği, düşük elektriksel öz dirence ve görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip olmalarıdır. İlk SİO malzeme

olan CdO filmi 1907'li yılların başında elde edilmiştir. Fakat bu filmler üzerindeki asıl bilimsel ilgi ve teknolojik ilerleme 1940' lardan sonra olmuştur. SiO₂' ların teknolojik olarak ilgi çekmesinin başlıca sebebi bu filmlerin endüstrideki potansiyel uygulamalarıdır. Bu tür filmlerden uçak endüstrisinde ön camlarda buzlanmayı önlemek amacı ile şeffaf elektriksel ısıtıcılar olarak yararlanılmıştır. Ayrıca SiO₂ bileşikler ince film transistörler, gösterim cihazları, güneş pilleri, fotodirençler, detektörler, ledler, gaz sensörleri gibi birçok aygıtta kullanım potansiyeline sahiptir.

Kadmiyum oksit, kalay oksit ve indiyum oksit gibi şeffaf ve iletken bazı metal oksitler uzun zamandır bilinmektedir. Au, Ag, Cu ve Fe gibi metallerin ince filmleri de benzer özellikler göstermektedir, ancak bu filmler genellikle kararlı değildir ve özellikleri zamanla değişir. Diğer yandan yarıiletken filmlerin kararlılığı ve sertliği metal ince filmlerden daha iyidir. Pratik uygulamalar için bu filmlerin en önemli temel özellikleri; yapısı, morfolojisi, elektriksel öz direnci ve optik geçirgenliğidir. Elektrik ve optik özellikler mikroyapıya, stokiyometriye ve yapısındaki kirliliğe güçlü bir şekilde bağlı olduğundan kaplama tekniği önemli bir rol oynar. Bu kaplamaların güneş pilleri, güneş ısı kolektörleri, gaz sensörleri gibi elektronik devrelerde ve endüstride geniş uygulama alanları olması, bu malzemelerin üretilmesi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur. SiO₂ filmleri, görünür bölgede yüksek geçirgenlikleri ve infrared bölgede yüksek yansıtıcılıklarından dolayı, şeffaf ısı yansıtıcı malzeme olarak da kullanılabilir. Spektral olarak böyle seçici filmler, pencere yalıtımlarında ve lambalarda termal yalıtımda geniş uygulama alanına sahiptir. Bu ana uygulamalara ek olarak, SiO₂ filmler şu anda birçok farklı alanda da kendine yer bulmaktadır. Örneğin donma veya sislenmeye karşı araçların ön camlarını korumada ısıtıcı tabaka olarak, optoelektronik cihazların geliştirilmesinde ışık geçirgen elektrot olarak, elektro-optik modülatörlere dayanan optik frekans yönlendiricisi olarak, fotoelektrokimyasal hücrelerde fotokatot olarak, uydularda ısı kontrol kaplamalarında antistatik yüzey tabakası olarak ve elektrolüminesans uygulamalarda yüzey tabakası olarak kullanılmaktadır (Hartnagel, et al., 1995).

SİO olarak kalay oksit (SnO_2), indiyum oksit (In_2O_3) ve indiyum kalay oksit (ITO) filmleri çok sık tercih edilmektedir. Ancak bu filmler gibi, yüksek geçirgenlik ve iletkenlik gösteren, düşük sıcaklıklarda ve sabit tabanlar üzerinde homojen kalınlığa sahip alternatif filmler üretmek amacı ile yapılan çalışmalar ZnO ve CdO gibi filmleri gündeme getirmiştir (Streetman, 1980).

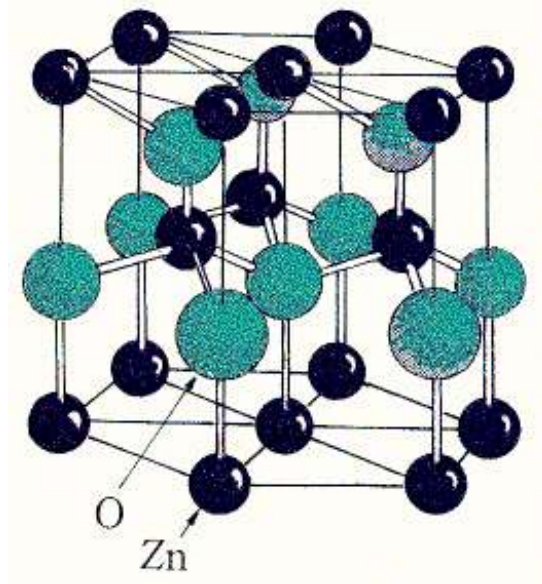
1.3. Çinko Oksit Filmleri

SİO grubuna ait olan çinko oksit (ZnO) II-VI grup bileşiği olup, yüksek elektriksel iletkenliğe ve oda sıcaklığında yaklaşık 3.3 eV' luk yasak enerji aralığına sahip direk bant geçişli bir yarıiletkenidir (Bourgine, et al., 2002). Elektromanyetik spektrumun geniş bir aralığında yüksek geçirgenliğinden dolayı şeffaf malzeme olarak davranış gösterir ve keskin bir UV soğurma bölgesine sahiptir. ZnO bileşiğinin optiksel geçirgenliği görünür bölgede yaklaşık %80-%90 civarındadır ve elektriksel özdirenci 10^{-3} - $10^2 \Omega\text{cm}$ aralığındadır. Serbest taşıyıcı yoğunluğu 5×10^{17} - $3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$, mobilitesi $180 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, eksiton bağlanma enerjisi ~60 meV ve kırılma indisi 1.95-2.1 arasındadır (Major, et al., 1983; Gould and Rahman, 1981). Ayrıca ZnO filmlerinin elektriksel özellikleri ısı ile işleme veya uygun katkı ile önemli ölçüde değiştirilebilmektedir (Sanchez-Juarez, et al., 1998; Goyal, et al., 1992). ZnO filmleri, belirtilen özellikleri yanında ucuzluğu, sağlığa zararlı olmaması ve diğer şeffaf iletken malzemelere alternatif olma potansiyelinden dolayı son yıllarda yaygın olarak çalışılmaktadır.

Son zamanlarda ZnO ince filmleri şeffaf yarıiletken malzemeler olarak büyük ilgi uyandırmaktadır. Günümüzde hala ITO mükemmel özelliklerinden dolayı optoelektronik cihazlar için yaygın olarak kullanılmasına rağmen, ana dezavantajı indiyum kaynak malzemesinin pahalı olmasıdır. ZnO filmleri ise çinkonun ucuz ve bol miktarda bulunmasından dolayı, uygulamalarda yaygın olarak kullanılan kalay oksit ve ITO'ya göre daha ucuza üretilmektedir (Hartnagel, 1995). Bu durum ZnO ince

filmlerinin şeffaf, iletken ve IR-yansıtıcı kaplamalarda diğer SiO malzemelere alternatif olarak araştırılmasına neden olmuştur. Ayrıca ZnO filmlerinin uygun optik ve elektriksel özellikleri yanında yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip olmaları da uygulamalarda kullanım potansiyellerini arttırmıştır (Ashour, et al., 2005).

ZnO, hegzagonal wurtzite yapı, kübik çinko sülfür yapı ve nadiren kübik kaya tuzu yapıda kristalleşir. Ancak genellikle Şekil 1.1'de verilen hegzagonal yapıda oluşur ve örgü sabitleri $a=3.24982 \text{ \AA}$ ve $c = 5.20661 \text{ \AA}$ 'dur (Hardnegel, et al., 1985).



Şekil 1.1. Hegzagonal yapıdaki ZnO bileşiği.

ZnO filmleri kendi doğalarından kaynaklanan stokiyometriden sapmadan dolayı n-tipi iletkenlik gösterirler. Araya sıkışmış oksijen ve çinko eksiklikleri olası akseptör düzeyleri yaratabilir, ancak serbest yük taşıyıcıları oksijen boşlukları ve ara durum çinko atomları ile bağlantılı olarak oluşan donör düzeylerinden kaynaklanır. Ancak son zamanlarda p-tipi ZnO filmlerini üretmek amacıyla özellikle N-Al katkılı ZnO filmleri üzerine yapılan çalışmalar da göze çarpmaktadır (Zhang, et al., 2007 a; Xiaodan, et al., 2007; Zhang, 2007; Zhang, et al., 2007 b). p-tipi yarıiletken filmler optoelektronik

aygıtlarda kullanım açısından oldukça önem taşımaktadırlar. Şüphesiz ki kaliteli p-tipi ZnO ince filmlerinin üretilmesi optoelektronik aygıtların gelişimine katkıda bulunacaktır.

Yarıiletken kaplamaların optoelektronik cihazlarda yaygın uygulama alanları bulması, ZnO filmlerinin üretilmesi ve elektrik, optik, yapısal ve yüzey özelliklerinin incelenmesi üzerine yapılan çalışmaları arttırmıştır. Bu malzemelerin kızıl ötesinde yüksek yansıtıcılık özelliklerinin yanı sıra güneş spektrumunda yüksek oranda saydam oluşları, ZnO filmlerini ısı yansıtan malzemeler olarak oldukça çekici kılmaktadır. Bu türden özel olarak seçilen filmler cam ve lambalarda termal izolasyonda tercih edilmektedir (Kamerski, et al., 1980). Ayrıca, ZnO filmleri güneş pilleri, güneş ısı kolektörleri, gaz sensörleri gibi optoelektronik aygıtlarda da büyük ilgi görmektedir. Bu uygulama alanlarına ilaveten ZnO' in farklı kullanım alanları da mevcuttur. Örneğin cep telefonları gibi cihazlarda voltaj dalgalanmalarını engellemek amacıyla varistor olarak, boyalarda renk veren madde olarak, bir çok yiyecek maddesi içinde çinko kaynağı olarak, kauçuk ve lastik tipi malzemelerde dolgu maddesi olarak kullanılabilirdiği gibi, UV ışığı soğurma özelliği nedeniyle güneş yanıklarına karşı önlem olarak güneş kremlerinin içerisinde de bulunmaktadır (Demirselçuk, 2010). Ayrıca radyasyona karşı göstermiş olduğu dayanıklılık ZnO' in uzay uygulamalarında da kullanılabilir olmasını sağlamaktadır (Kucheyev, 2003).

ZnO filmlerinin üretiminde yaygın olarak püskürtme ve saçırma teknikleri kullanılmaktadır (Messaouidi, et al., 1995; Oktik vd, 1996). Literatürde radyo frekans magnetron saçırma (Choi, et al., 2007), kimyasal buhar çöktürme (Chao, et al., 1999), sol-gel (Özgür vd, 2005), darbeli lazer çöktürme (Van, et al., 2008), metal organik kimyasal buhar çöktürme (Zukova, et al., 2007) ve kimyasal püskürtme (Bacaksız, et al., 2008) gibi çeşitli üretim teknikleri ile ZnO filmlerinin elde edilmesi ve karakterizasyonu üzerine yapılmış pek çok çalışma vardır.

ZnO ve katkılı ZnO filmleri üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Literatür incelemelerine göre, son yıllarda ZnO filmlerinin fiziksel özelliklerini değiştirmek amacı ile katkı elementi olarak Al, Fe, Co, In ve Mn kullanılmıştır (Yoshino, et al.,

2008; Singh, et al., 2009; Wienke and Boiji, 2009; Belghazi, et al., 2009; Bacaksız, 2010; Sournahoro, et al., 2010; Prasada Rao and Santhosh Kumar, 2010; Zhu, et al., 2011).

Son yıllarda oda sıcaklığında ferromanyetik davranış sergileyen seyreltik manyetik yarıiletkenlere olan ilgi hızla artmaktadır. Seyreltik manyetik yarıiletkenler spin dalgaları, manyetik sensörler, spin ışık yayan diyotlar ve kalıcı hafıza gibi spintronik aygıtlarda kullanım alanlarına sahiplerdir. Bu malzemeler arasında ZnO, 3d metal iyonları ile katkılandığında hem yarıiletken hem de 300 K Curie sıcaklığında ferromanyetik davranış göstermesinden dolayı yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Şu ana kadar yapılan çalışmalarda daha çok Co, Fe, Mn gibi geçiş elementleri katkı elementleri olarak tercih edilmiştir (Bacaksız, et al., 2008; Chaudhary, et al., 2009; Belghazi, et al., 2009; Sournahara, et al., 2010; Jayaram, et al., 2001).

1.4 Amaç

Bilindiği gibi doğalarında bulunan mükemmel elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik özellikleri ile saydam iletken oksit grubuna ait olan ZnO filmleri fotovoltaik güneş pilleri, gaz sensörleri, saydam elektrotlar ve diğer opto-elektronik aygıtlar gibi önemli potansiyel uygulamalarının bulunmasından dolayı büyük ilgi görmektedir. Ayrıca son yıllarda ZnO filmlerinin oda sıcaklığında ferromanyetik davranış göstermesi, bu filmlere olan ilginin artmasına sebep olmuş ve geleceğin teknolojisi olan spintronik aygıtlarda seyreltik manyetik yarıiletken olarak yeni bir uygulama alanının ortaya çıkmasını sağlamıştır. ZnO filmlerinin manyetik özelliklerini iyileştirmek amacı ile literatürde genellikle Co, Fe, Mn gibi geçiş elementleri katkı elementleri olarak tercih edilmiştir. Buradan yola çıkarak bu çalışmada ZnO filmlerine katkı elementi olarak daha önce hiç denenmemiş olan ve Co ile aynı grupta yer alan Ir elementi seçilmiştir. Bu çalışmada amacımız ZnO filmleri içerisine farklı oranlarda (%4, %8 ve %12) Ir elementini katkılayarak, ZnO:Ir filmlerini üretmektir. Gelecekte ZnO filmlerinin manyetik uygulamaları ile ilgili çalışmalara alt yapı oluşturması amacı ile bu

çalışmada ZnO:Ir filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri incelenerek, Ir katkısının etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada diğer bir amacımız ise ZnO:Ir yarıiletken filmlerini, araştırma/geliştirme çalışmaları için uygun ve diğer üretim teknikleri arasında ekonomik ve geniş yüzeylere uygulamasının kolay olmasıyla dikkat çeken Ultrasonik Kimyasal Püskürtme tekniği ile üreterek maliyeti düşürmektir.

2. ZnO:Ir FİLMLERİNİN ÜRETİLMESİ

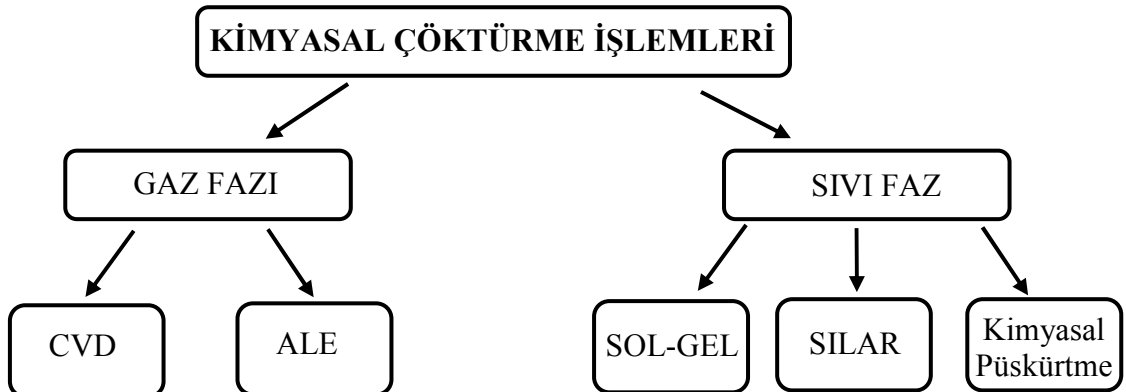
2.1 Giriş

Bu çalışmada katkısız ve farklı oranlarda Ir katkılı ZnO filmleri 340 ± 5 °C taban sıcaklığında Ultrasonik Kimyasal Püskürtme (UKP) tekniği ile üretilmiştir.

2.2. Kimyasal Püskürtme Yöntemi ile İnce Film Oluşumu

Katı hal aygıtlarının ince film şeklinde üretilen malzemelerden oluşturulması, gelişen teknolojiye bağlı olarak farklı üretim tekniklerinin geliştirilmesine neden olmuştur. İnce film üretim teknikleri temel olarak fiziksel ve kimyasal süreçlere dayanır. Buharlaştırma ve saçırma teknikleri fiziksel çöktürme tekniklerine örnek olarak verilebilir. Kimyasal püskürtme (spray pyrolysis) tekniğinin de yer aldığı kimyasal çöktürme işlemleri ise Çizelge 2.1’ de verilmektedir. Kullanılan tekniğe göre üretim parametreleri ve katkılama işlemi yarıiletken ince filmlerin elektriksel, yapısal, yüzeysel ve optiksel özelliklerini önemli ölçüde etkiler.

Çizelge 2.1. Kimyasal çöktürme işlemleri.



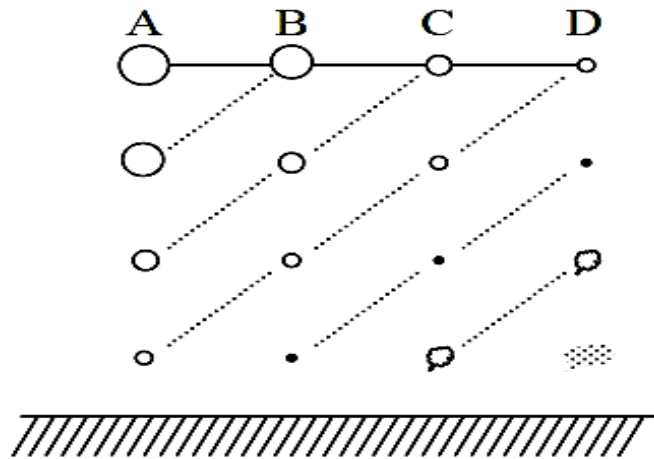
Kimyasal püskürtme tekniği çözeltili püskürtme veya sıcak püskürtme yöntemi olarak da bilinen bir üretim tekniğidir (Pamplin, 1979). Bu yöntem, hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak tabanlar üzerine azot gazı veya hava yardımıyla atomize edilerek püskürtülmesi esasına dayanır (Atay, 2001).

Püskürtme metodu, ince ve kalın film hazırlama, seramik kaplama ve toz halde film elde etmek için araştırmalarda kullanılan bir tekniktir. Diğer birçok film hazırlama tekniklerinden farklı olarak, püskürtme metodu hem uygulanabilirlik olarak basit hem de malzeme fiyatları açısından maliyeti düşük olan bir tekniktir. Bu metot, herhangi bir bileşimde film üretmek için oldukça kolay bir işlem sunar. Püskürtme metodu, yüksek kalitede taban veya kimyasal gerektirmez. Bu teknik kullanılarak çok tabakalı filmler de üretilmektedir (Perednis and Gauckler, 2005). Ayrıca, oksit filmlerin, I-VI, II-VI, III-VI, IV-VI, V-VI, VIII-VI gibi ikili grup bileşik filmlerin ve I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI gibi üçlü grup bileşik filmlerin elde edilmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda son yıllarda süperiletken ince film üretiminde, cam endüstrisinde ve güneş pili uygulamalarında da bu teknik başarıyla uygulanmaktadır (Patil, 1999).

Tipik bir püskürtme sistemi püskürtme başlığı, başlangıç püskürtme çözeltisi, taban ısıtıcısı ve sıcaklık kontrolcüsünden oluşmaktadır. Genellikle kimyasal püskürtme tekniğinde kullanılan püskürtme başlıkları şöyledir: Sıvının hava akımına maruz bırakıldığı sistem (air blast), sıvının daha iyi atomizasyonunu sağlamak için gerekli kısa dalgaboylarını üreten osilatörlü sistem (ultrasonik) ve sıvının yüksek bir elektrik alanına maruz bırakıldığı sistem (elektrostatik) (Balkenende, et al., 1996; Chen, et al., 1996; Perednis, et al., 2004).

Püskürtme metodu kullanılarak ince film oluşumu, ısıtılmış bir taban üzerine metal bir tuz çözeltilisinin püskürtülmesi işleminden ibarettir. Plaka şeklinde bir bloğun üzerine yerleştirilen ve önceden ısıtılan tabanların yüzeyine püskürtülen damlacıklar termal ayrışmaya maruz kalırlar. Oluşumun büyüklüğü ve şekli damlacıkların geliş hızına ve yayılım hacmine bağlıdır. (Bohac and Gauckler, 2000).

Kimyasal püskürtme tekniğinde çözelti damlacıklarının film oluşturulacak tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaştırılmış olması ideal taşınma olarak tanımlanır. Bununla beraber damlacıkların oluşumunda düzgün (uniform) bir damlacık boyutu elde edilemeyebilir. Herhangi bir nedenle damlacığın tabana ulaşamaması onların kütlelerine bağlıdır. Kimyasal püskürtme metodunda püskürtülen çözelti damlacıklarının buldukları safhalar Şekil 2.1’ de verilmektedir. A sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu çok büyüktür. Çevresinden soğurduğu ısı da çok büyük olur. Ancak, bu soğurulan ısı, damlacıkların tabana ulaşmaya kadar buharlaşması için yeterli değildir. Böylece damlacık tabana çarptığında kuru bir çökelti bırakarak buharlaşır. Bu süreçte tabanın sıcaklığı düşer ve kötü bir film oluşur. B sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu A sürecine göre daha küçüktür. Tabana ulaşan parçacıkların bir bölümü buharlaşır ve bir bölümü de yoğunlaşır. Bu süreçte de film yüzeyinde delikler ve çatlaklar ortaya çıkar. C sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu A ve B süreçindekilere göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir. Damlacıklar tabana ulaşmadan içerisindeki su buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir ve tabana yapışır. D sürecinde ise damlacıkların boyutları çok küçük olduğundan tabana ulaşmadan buharlaşırlar. Moleküller tabana toz halinde tutunduğundan film oluşumunu bozarlar (Siefert, 1984). Bu dört sürecin hepsinde de polikristal film elde edilir, fakat en ideal film C sürecinde elde edilir.



Şekil 2.1. Kimyasal püskürtme metodunda püskürtülen çözelti damlacıklarının buldukları safhalar (Siefert, 1984).

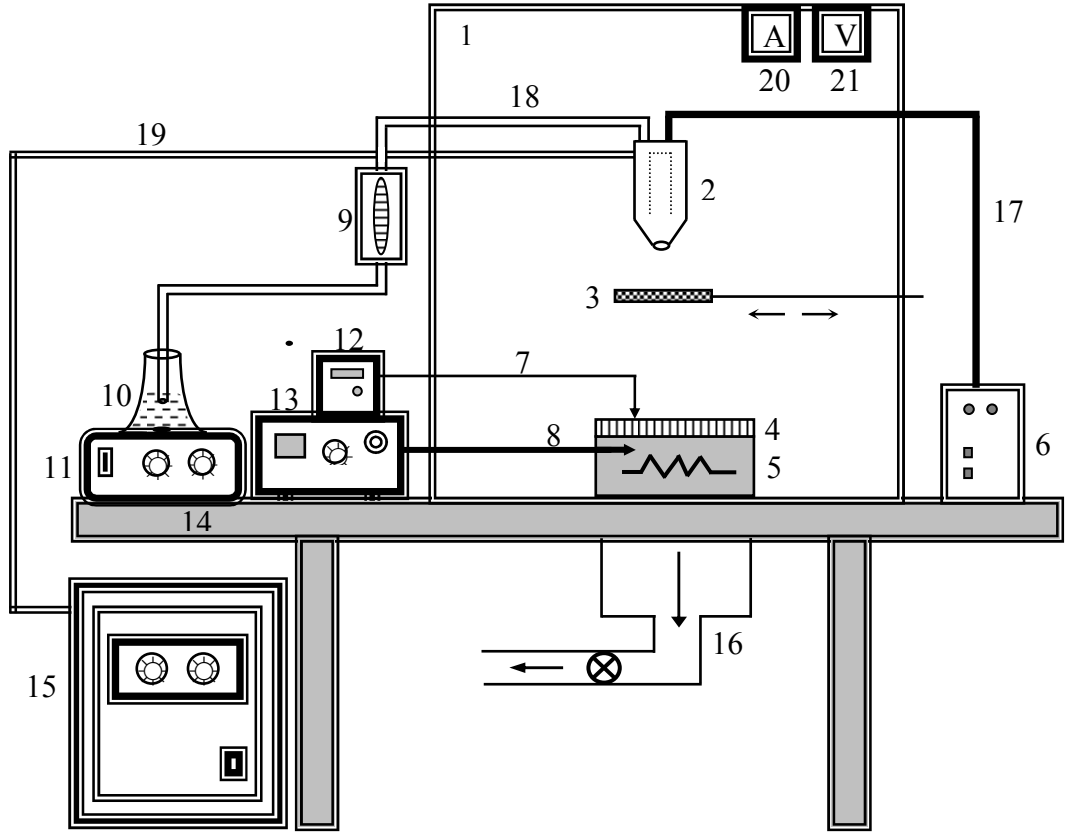
Kimyasal püskürtme tekniğinin bazı avantaj ve dezavantajları vardır. En önemli avantajları; basit ve ekonomik olması, düşük enerji tüketimi sağlaması, katkılama işleminin basit olması ve vakum gerektirmemesidir. Ayrıca bu teknik, geniş yüzeylere uygulanabilirliği açısından da ayrıcalıklıdır (Ajayi, et al., 1994; Akyüz, et al., 2000). Metal ve tek kristal ince filmlerin elde edilememesi bu tekniğin dezavantajlarından biridir. Bu teknik ile düzgün kalınlıklı ve homojen filmlerin üretilmesi zordur. Ancak sisteme ultrasonik püskürtme başlıklı bir parça eklenerek daha homojen filmlerin elde edilmesi sağlanabilir. Bu durumda teknik, Ultrasonik Kimyasal Püskürtme (UKP) tekniği olarak adlandırılır (Ketenci, 2010).

Püskürtme metodu ile üretilen filmler güneş pilleri, algılayıcılar (sensörler) ve katı oksitli yakıt pilleri gibi çeşitli aygıtlarda kullanılmaktadır. Oluşturulan filmlerin kalitesi belirtilen katı hal aygıtların verimliliği üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir ve genellikle filmin kalitesi taban sıcaklığı, püskürtme miktarı, püskürtme süresi, çözelti molaritesi ve pH değeri, püskürtme başlığının çapı, püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklık, katkı elementi cinsi ve miktarı gibi üretim şartlarına bağlı olarak değişir (Agashe, et al., 1988). Örneğin taban sıcaklığı filmin yüzeyinin pürüzlenmesini, çatlamasını, parçalanmasını ve kristalleşmesini etkilerken, film oluşumu için kullanılan başlangıç püskürtme çözeltisi filmin yapısını doğrudan ilgilendirir. Ayrıca filmin kalınlığı da teknolojik uygulamalarda önemli bir etkiye sahiptir.

2.3. ZnO:Ir Filmlerinin Üretilmesinde Kullanılan UKP Sistemi

Bu çalışmada ZnO:Ir filmlerini üretmek için kullanılan UKP sisteminin şematik diyagramı Şekil 2.2' de verilmektedir. Bu şematik diyagramda (1) püskürtme kabini, (2) ultrasonik püskürtme başlığı, (3) hareketli tava, (4) cam tabanlar, (5) gömme rezistanslı bronz blok, (6) osilatör, (7) 1. termoçift, (8) 2. termoçift, (9) akış hızı ölçer, (10) çözelti kabı, (11) ısıtıcı-magnetik karıştırıcı, (12) yüzey sıcaklık göstergesi, (13) gömme rezistanslı bronz bloğun ısı kontrol edici düzeneği, (14) masa, (15) kompresör, (16) fan,

(17) osilatör kablosu, (18) çözelti akış hortumu, (19) hava hortumu, (20) ac ampermetre ve (21) ac voltmetreyi göstermektedir.



Şekil 2.2 UKP sisteminin şematik diyagramı.

UKP sisteminde bulunan önemli parçalar ve film kalitesini etkileyen bazı parametreler aşağıda verilmektedir:

Püskürtme Kabini: UKP tekniğinde deneysel düzeneğin ana parçasını kapalı kutu şeklinde olan püskürtme kabini oluşturmaktadır. Kabinin kapalı kutu şeklinde yapılmasının iki nedeni vardır. Birincisi püskürtme anında açığa çıkan zehirli gazlardan korunmak, ikincisi kabin içerisinde sürekli simetrik bir hava akışı sağlamaktır. Püskürtme kabini $100 \times 100 \text{ cm}^2$ ebadında çift katlı paslanmaz çelikten yapılmıştır ve yine paslanmaz çelikten yapılmış bir masa üzerine sabitlenmiştir. Püskürtme başlığına

giden kablo, hava gazı hortumu, çözeltili akışını sağlayan hortum ve aydınlatmayı sağlayan düzeneğin kablosu kabinin tavanından içeri girmektedir. Püskürtme kabininin yan tarafında kontrol edilebilen sürgülü kap istenmeyen durumlarda püskürtme işlemini kesmekte kullanılmaktadır. Kabinin iç yüzeyi dışarıya olan ısı kaybını azaltmak ve kabinin içerisinde oluşan olumsuz etkilerden korumak için alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

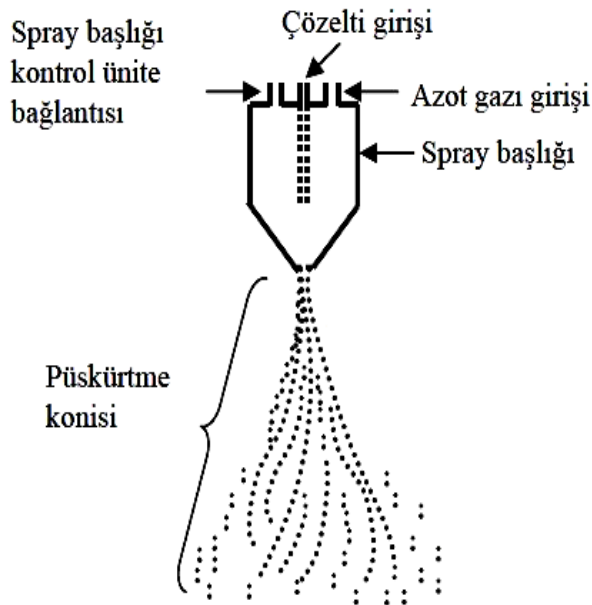
Isıtıcı ve Taban Sıcaklığı: Kimyasal püskürtme tekniği eş zamanlı veya ardışık olarak gerçekleşen bir takım işlemler içerir. Bu işlemlerden en önemlisi, aerosol oluşumu ve taşınımı, çözücü buharlaşması, atomize edilen parçacıkların yüzeye çarpması ve ön maddenin (precursor) ayrışmasıdır. Film çöktürme sıcaklığı, aerosol üretimi hariç belirtilen bütün işlemlerde etkilidir. Böylece, taban yüzey sıcaklığı film morfolojisini ve özelliklerini belirleyen ana parametredir. Taban sıcaklığının yüksek veya düşük olmasına bağlı olarak parçacıkların cam yüzeylerine tutunması zayıf veya kuvvetli olabilir. Sıcaklık artırılarak, çatlaklar içeren bir morfolojiden gözenekli mikroyapıya geçiş olabilir. Ayrıca düşük taban sıcaklığı filmlerin kalın olmasına ve yüksek taban sıcaklığı ise filmlerin daha ince olmasına sebep olmaktadır. Birçok çalışmada, taban sıcaklığı en önemli püskürtme parametresi olarak verilmektedir (Perednis, 2005). Çöktürülen filmlerin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzey özellikleri çöktürme sıcaklığı değiştirilerek değiştirilebilir ve böylece kontrol edilebilir.

Bu çalışmada taban sıcaklığını sağlamak için 5 kW gücünde elektrik ısıtıcı kullanılmıştır. Cam tabanlara ısı transferini sağlayan gömme rezistanslı bronz blok 15x15x2 cm³ ebadındadır. Taban olarak kullanılan payreks cam tabanların yüzey sıcaklığı demir-konstantan termoçift ile ölçülmüştür. Cam tabanlar ile termoçift arasındaki ısı teması ise indiyum (In) ile sağlanmıştır.

ZnO filmlerini kimyasal püskürtme tekniği ile üretmek için genellikle yüksek taban sıcaklıkları ile çalışılmaktadır (Studenikin, et al., 1998; Ashour, et al., 2005; Kaid and Ashour 2007). Bu çalışmada katkısız ve Ir katkılı ZnO filmleri 340±5 °C taban sıcaklığında elde edilmiştir.

Püskürtme Başlığı: Püskürtme başlığı kimyasal püskürtme tekniğinin en önemli parçalarından biridir ve püskürtme başlığının aerodinamiği Şekil 2.3’de verilmektedir. Püskürtme başlıkları genellikle payreks camdan veya paslanmaz çelikten yapılmaktadır. Payreks camdan yapılan püskürtme başlıklarının çıkış kısmı düzgün olmalıdır. Ancak zamanla aşınmadan dolayı püskürtme konisi bozulabilir ve böyle bir püskürtme başlığının kullanılması filmlerin oluşumunu ve fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Bu yüzden püskürtme başlığı ara sıra değiştirilmelidir. Bir osilatör yardımı ile damlacıkların daha iyi atomize olmasını sağlayan ultrasonik püskürtme başlığının ağız kısmının geometrisi cam püskürtme başlığına göre çok daha düzgündür. Böylece ultrasonik püskürtme başlığı kullanılarak elde edilen filmlerin kalitesi artmaktadır.

Bu çalışmada katkısız ve Ir katkılı ZnO filmlerini üretmek için ultrasonik titreşim frekansı 100 kHz ve ortalama damlacık boyutu 20 μ m olan paslanmaz çelikten yapılmış ultrasonik püskürtme başlığı kullanılmıştır.



Şekil 2.3 Deneyde kullanılan püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi (Arabacı, 2001).

Püskürtme Başlığı ile Taban Arasındaki Uzaklık: Kimyasal püskürtme tekniğinde üretilen filmlerin fiziksel özellikleri püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklığa da bağlıdır. Literatürde ve bizim kullandığımız sistemde bu uzaklık genellikle 35-40 cm arasındadır. Bu mesafe daha küçük olduğunda kalın filmler oluşabilir veya bir takım tortular taban üzerinde birikebilir. Yüksek taban sıcaklıklarında erken buharlaşmadan dolayı tabana ulaşan atomize edilmiş damlacıkların sayısı azalacağı için, püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklığın daha kısa tutulması gerekir. Bu çalışmada ZnO ve ZnO:Ir yarıiletken filmleri elde edilirken, püskürtme başlığı ile sıcak taban arasındaki mesafe 38 cm olarak ayarlanmıştır.

Püskürtme Basıncının Etkisi: Kimyasal püskürtme tekniğinde taşıyıcı gaz olarak azot gazı veya sıkıştırılmış hava kullanılır. Taşıyıcı gazın basıncı da filmlerin oluşumunu ve fiziksel özelliklerini etkiler. Basıncın yüksek olması tabanların hızlı soğumasına ve taban sıcaklığının kontrolünün zorlaşmasına neden olmaktadır. Basınç değerlerinin düşük olması ise püskürtülen çözeltinin atomize edilemeyerek bozuk film oluşumuna sebep olmaktadır.

Bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak hava kullanılmıştır. Hava basıncı, kompresör üzerinde el ile kontrol edilebilen 0-9 bar aralıklı bir manometre yardımı ile 1 bar olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Püskürtme Hızı ve Zamanı: Çözelti akış hızı elde edilecek filmlerin kalitesi açısından oldukça önemlidir. Çözelti akış hızının uygun değerden yüksek olması gözenekli filmlerin oluşmasına veya film yüzeylerinde tortuların oluşmasına neden olabilir. Ayrıca çok hızlı püskürtme taban sıcaklığının kontrolünü de zorlaştırmaktadır. Püskürtme hızı akış hızı ölçer ile ölçülür veya püskürtülen toplam çözelti miktarının püskürtme zamanına oranı hesaplanarak belirlenir. Bu çalışmada katkısız ve Ir katkılı ZnO filmlerinin üretilmesinde püskürtme hızı akış hızı ölçer (1-20 ml/dk) ile ölçülmüştür ve uygun akış hızı 5 ml/dk olarak belirlenmiştir.

Kimyasal püskürtme tekniğinde püskürtme zamanı da önemli bir parametredir. Püskürtme zamanının uzun veya kısa olmasına bağlı olarak film kalınlıkları değişir.

Böylece püskürtme zamanı filmlerin elektrik, optik ve yapısal özelliklerini etkiler. Bu çalışmada püskürtme zamanı bir kronometre ile ölçülmüştür ve ~40 dk püskürtme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Püskürtme Çözeltisinin Etkisi: Başlangıç püskürtme çözeltisi kimyasal püskürtme tekniği için diğer bir önemli üretim parametresidir. Çözücü, tuzun tipi, çözelti konsantrasyonu, pH değeri ve diğer ek kimyasallar başlangıç püskürtme çözeltisinin özelliklerini etkiler. Böylece üretilen filmlerin oluşumunu ve fiziksel özelliklerini kontrol etmek veya değiştirmek için çözelti parametreleriyle oynanabilir.

2.4. ZnO:Ir Filmlerinin Üretimi

2.4.1 Çözeltilerin Hazırlanması

Katkısız ve Ir katkılı ZnO filmlerini üretmek için Zn, O ve Ir elementlerini içeren kimyasal maddelerin çözeltileri belirli molaritelerde ve hacimlerde çözücü olarak deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır.

Zn ve O kaynağı olarak molekül ağırlığı 219.49 g/mol olan %98'lik saflıkta $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Merck) tozu kullanılmıştır. $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ suda kolay çözünen bir kimyasal bileşiktir. 0.1 M konsantrasyonunda ve 1000 ml' lik deiyonize suda 21.94 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ çözdürülüp çözelti hazırlanmıştır.

Ir kaynağı olarak, molekül ağırlığı 349.6 g/mol olan \geq %99'luk saflıkta $IrCl_3 \cdot 2H_2O$ (Alfa) tuzu kullanılmıştır. 0.01 M konsantrasyonunda 50 ml' lik deiyonize su içerisinde 0.17 g $IrCl_3 \cdot 2H_2O$ tuzu çözdürülüp Ir kaynağının sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Ayrıca çözeltinin daha iyi çözünebilmesi için 2-3 damla hidroklorik asit damlatılmıştır.

Katkısız ve Ir katkılı ZnO filmlerini elde etmek için ilk aşamada üretilecek filme göre hazırlanan kaynak çözeltilerden uygun hacimlerde alınarak toplam 200 ml olacak şekilde başlangıç püskürtme çözeltisi hazırlanmıştır. ZnO filmlerini üretmek için sadece $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi kullanılmıştır ve başlangıç püskürtme çözeltisi içerisinde %4, %8 ve %12 oranlarında $\text{IrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi eklenerek de Ir katkılı ZnO filmleri üretilmiştir. Hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltileri hem üretim öncesinde (~ 1 saat) hem de üretim esnasında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Katkısız ve Ir katkılı ZnO filmlerini üretmek için hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltisi içindeki kaynak çözeltilerin hacimleri Çizelge 2.2' de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Başlangıç püskürtme çözeltisi içindeki kaynak çözeltilerin hacimleri.

Malzeme	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ml)	$\text{IrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ml)
ZnO	200	-
ZnO:Ir (%4)	192	8
ZnO:Ir (%8)	184	16
ZnO:Ir (%12)	176	24

2.4.2 Filmlerin Üretimi

Katkısız ve Ir katkılı ZnO filmlerini üretmek için $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ebatlarında kesilmiş ve temizlenmiş cam tabanlar bronz blok üzerine yerleştirilmiştir. Cam tabanlar ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe ~38 cm olarak sabitlenmiştir. Termoçift ile cam tabanlar arasındaki ısı teması sağlamak için cam taban üzerine az miktarda In konulmuştur. Cam tabanlar elektrik ısıtıcı ile ısıtılmış ve taban sıcaklığı $360 \pm 5^\circ\text{C}$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra 1 bar basınçlı hava yaklaşık 15 dk gönderilerek taban

sıcaklığının $340\pm 5^{\circ}\text{C}$ ' de sabitlenmesi sağlanmış ve demir konstantan termoçift vasıtası ile sıcaklık göstergesinden sürekli olarak takip edilmiştir. Taban sıcaklığı sağlandıktan sonra önceden hazırlanmış ve karıştırılmakta olan başlangıç püskürtme çözeltisi, akış hızı ~ 5 ml/dk olacak şekilde akış hızı ölçer ile ayarlanarak hava yardımı ile ultrasonik püskürtme başlığından ısıtılmış tabanlar üzerine gönderilmiştir. Çözelti bu şekilde ~ 40 dk püskürtülmüştür. Üretim tamamlandıktan sonra çözelti vanası kapatılmış ve yüksek sıcaklık etkisi ile filmlerin yüzeylerinin değişmemesi için hava akışı yaklaşık 5 dk devam ettirilmiştir. Daha sonra filmler püskürtme kabini içerisinde kendi kendine 10-15 saat soğumaya bırakılmıştır. Soğutulmuş filmler içerisinde seçilen filmler ölçümler için saklama kapları içerisine konulmuştur.

Katkısız ve Ir katkılı ZnO filmlerinin üretilmesinde taban sıcaklığı, püskürtme hızı, püskürtme zamanı, püskürtülen toplam çözelti miktarı ve soğuma süresi gibi üretim parametrelerinin aynı olmasına özen gösterilmiştir. Üretilen filmlerin üretim parametreleri ve numune kodları Çizelge 2.3 ve Çizelge 2.4' de verilmektedir.

Çizelge 2.3. ZnO:Ir filmlerinin üretim parametreleri.

Malzeme	ZnO:Ir
Katkı Miktarı	%4, %8,%12
Kullanılan Çözeltiler ve Molariteleri	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O ve 0.1 M IrCl ₃ .2H ₂ O ve 0.01 M
Taban Sıcaklığı	340±5 °C
Püskürtme Hızı	~ 5 ml/dk
Püskürtme Zamanı	~ 40 dk
Toplam Çözelti Miktarı	~ 200 ml
Taşıyıcı Gaz	Basıncılı hava (~ 1 bar)

Çizelge 2.4 Üretilen filmlerin kodları.

Malzeme	Kodu
ZnO	ZI0
ZnO:Ir (%4)	ZI1
ZnO:Ir (%8)	ZI2
ZnO:Ir (%12)	ZI3

2.5. Yapılan Analizler ve Kullanılan Ölçüm Cihazları

Teknolojik uygulamalarda kullanılacak olan yarıiletken ince filmlerin basit ve ekonomik tekniklerle üretilmelerinin yanında fiziksel özelliklerinin analiz edilmesi de oldukça önemlidir. Bu çalışmada UKP tekniği ile üretilen katkısız ve Ir katkılı ZnO filmlerinin özelliklerini incelemek için aşağıda verilen ölçüm cihazları kullanılmıştır.

Tüm filmlerin kalınlıklarını ve optik özelliklerini belirlemek için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunan “PHE 102 Spektroskopik Elipsometre (250-2300 nm)” ve “Shimadzu SolidSpec-2550 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (200-900 nm)” cihazları kullanılmıştır. Belirtilen cihazların fotoğrafları sırası ile Şekil 2.4 ve Şekil 2.5’de verilmektedir. Filmlerin kalınlıkları (d), Delta (Δ) parametreleri, kırılma indisleri (n) ve sönüm katsayıları (k) Spektroskopik Elipsometre cihazı; geçirgenlik (T) ve absorbans (A) spektrumları ise UV-VIS-NIR Spectrophotometer cihazı kullanılarak alınmıştır. Ayrıca optik metot ile tüm filmlerin yasak enerji aralıkları (E_g) belirlenmiştir.

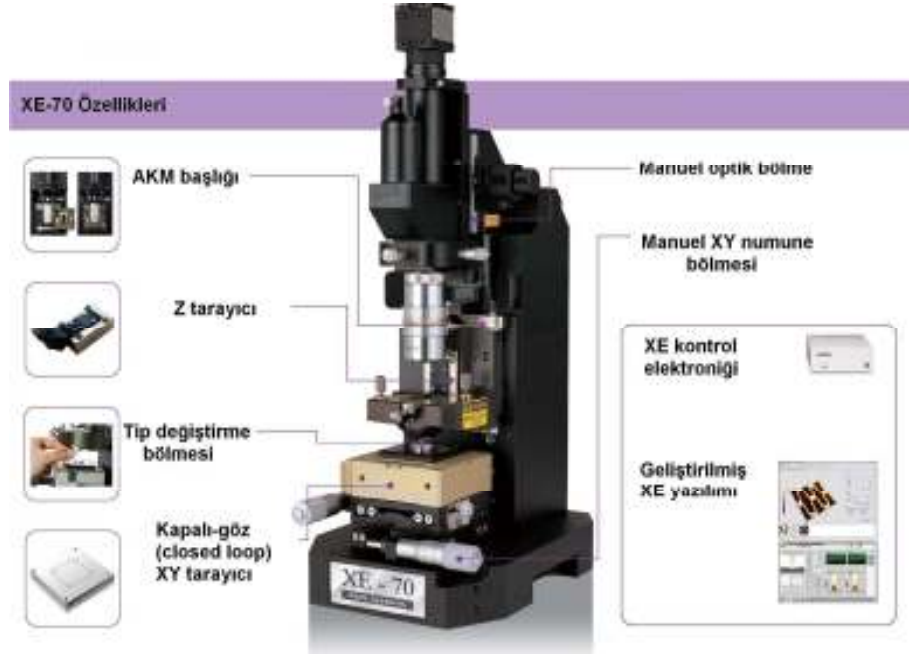


Şekil 2.4 PHE 102 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı.



Şekil 2.5 Shimadzu SolidSpec-2550 UV-VIS-NIR Spectrophotometer cihazının fotoğrafı.

Üretilen filmlerin topografi ve faz görüntüleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarında bulunan ve Şekil 2.6’da verilen “Park System XE 70 model” Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile “non-contact” modda yaklaşık 300 kHz titreşim frekansında ve 0.65 Hz tarama hızında, hava ortamında, oda sıcaklığında alınmıştır. Yay ve uç Si’den yapılmıştır ve yay sabiti 40 N/m’dir. Ayrıca rms (R_q) ve ortalama (R_a) pürüzlülük değerleri “XEI version 1.7.1” yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Tüm filmler için görüntüler $5 \times 5 \mu m^2$ alanlı bölgeler taranarak alınmıştır ve pürüzlülük değerleri de tüm taranan bölge üzerinden belirlenmiştir. Ayrıca ZnO:Ir filmlerinin yüzey özelliklerini incelemek ve elemental analizlerini yapmak için Zeiss Ultra Plus Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.6 XE-70 Atomik Kuvvet Mikroskobu.

Filmlerin yapısal özelliklerini incelemek için XRD desenleri Rigaku X-Ray Diffractometer cihazında $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ dalga boylu CuK_α ışını kullanılarak toz metodu ile $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanarak filmlerin yapısal özellikleri analiz edilmiştir. Bu amaçla, XRD desenlerinden alınan kırınım açısı (2θ), düzlemler arası mesafe (d) ve yarı pik genişliği (β) değerleri kullanılarak; örgü sabitleri (a , b , c), tane boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu (δ), makro gerilmeler ($\langle e \rangle$) ve yapılanma katsayısı (TC) değerleri hesaplanmış ve bu değerler yardımıyla yapısal özellikleri analiz edilmiştir.

ZnO:Ir filmlerinin oda sıcaklığında ve karanlıkta “Model 3521 Dual Power Supply” güç kaynağı ve “Thurlby 1503 digital multimeter” cihazları kullanılarak akım-voltaj (I-V) ölçümleri alınmış ve I-V karakteristikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden üretilen filmlerin iletim mekanizmaları incelenmiş ve iki uç tekniği ile elektriksel öz direnç ve iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

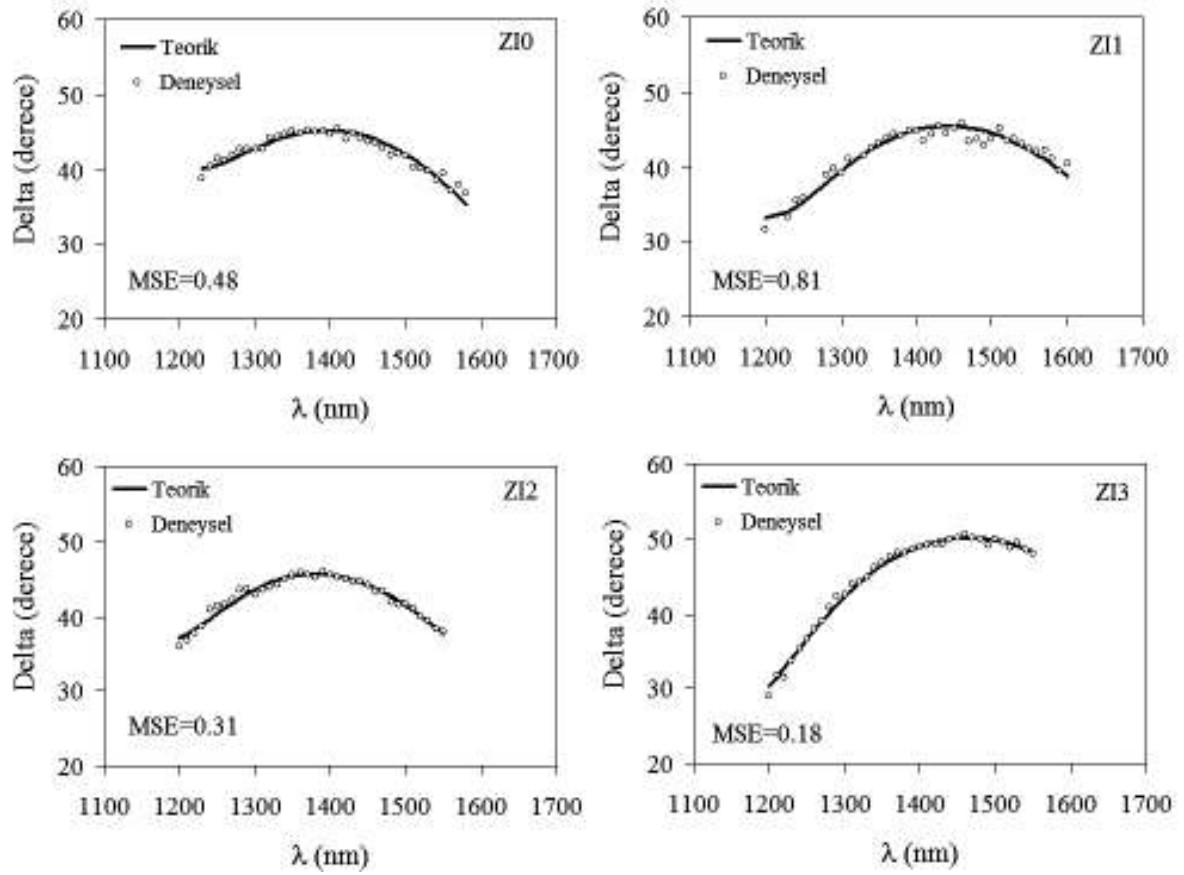
2.6. ZnO:Ir Filmlerinin Kalınlıkları

Üretilen ZnO:Ir filmlerinin kalınlıklarını belirlemek için spektroskopik elipsometre cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz ve tekniği ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 4.3’ de verilmektedir.

ZnO:Ir filmlerinin kalınlıklarını belirlemek amacı ile Cauchy-Urbach modeli kullanılmıştır. Bu model, soğurma katsayısının küçük olduğu bölgelerde sağlıklı sonuçlar vermektedir. Bu nedenle filmlerin soğurma ve geçirgenlik spektrumları da göz önüne alınarak her numune için soğurma katsayısının düşük olduğu uygun bir standart aralık 1200-1600 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca elipsometrik verilerin alınmasında numunelerin depolarizasyon etkilerinden dolayı gelme açısının da etkisi büyüktür. Bu durum, numune yüzeyinden yansıyan ve analizöre ulaşan ışığın şiddet ve fazını etkilemektedir. Bu çalışmada ZnO:Ir filmleri üzerine 50° , 55° , 60° , 65° , 70° ve 75° lik

gelme açılarında 1200-1600 nm dalga boyu aralığında polarize ışın gönderilerek Δ spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar değerlendirilerek katkısız ve Ir katkılı ZnO filmleri için en uygun gelme açısı 70° olarak saptanmıştır. Daha sonra en uygun gelme açısında ölçülen spektroskopik Δ değerlerinin, Cauchy-Urbach modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen Δ değerleri ile en iyi uyumu sağlanarak (fitting) tüm filmlerin kalınlıkları hassas bir şekilde belirlenmiştir.

ZnO:Ir filmlerinin deneysel ve teorik Δ spektrumları Şekil 2.7.' de verilmektedir. Tüm filmlerin Δ spektrumlarından, teorik model ile deneysel veri arasındaki uyumun iyi ve MSE (mean square error) değerlerinin küçük olduğu görülmektedir. Ancak deneysel ve teorik Δ değerlerinde bazı sapmalar olduğu da göze çarpmaktadır. UKP tekniği ile üretilen filmler tam olarak düzgün ve homojen olarak elde edilememektedir ve yüzeyleri pürüzlüdür. Bundan dolayı Δ değerlerindeki sapmaların; filmlerin elde edilmesinde kullanılan üretim tekniğinden, yüzeylerindeki pürüzlülüğünden, yüzey etkilerinden, tane sınırlarından ve yüzey morfolojilerinden kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz. Ayrıca, filmlerin bant aralığının altındaki enerjilerde gelen fotonlar için filmlerin pürüzlü yüzeyleri, tane sınırları ve morfolojileri gelen ışığın yansımalarını etkileyerek yansıyan ışığın polarizasyon durumunda değişikliğe sebep olmaktadır. Bu durum ise deneysel olarak ölçülen Δ değerlerindeki sapmaların diğer bir nedenidir. Ölçülen Δ değerlerinde sapmalara neden olan diğer bir durum ise taban olarak kullanılan geçirgen cam tabanlardan geri yansımalarıdır. ZnO:Ir filmlerin kalınlıkları (d) ile modelleme parametreleri Çizelge 2.5.' de verilmektedir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi ZnO filmlerinin kalınlık değerleri Ir katkı oranına bağlı olarak önemli bir değişim göstermemiştir.



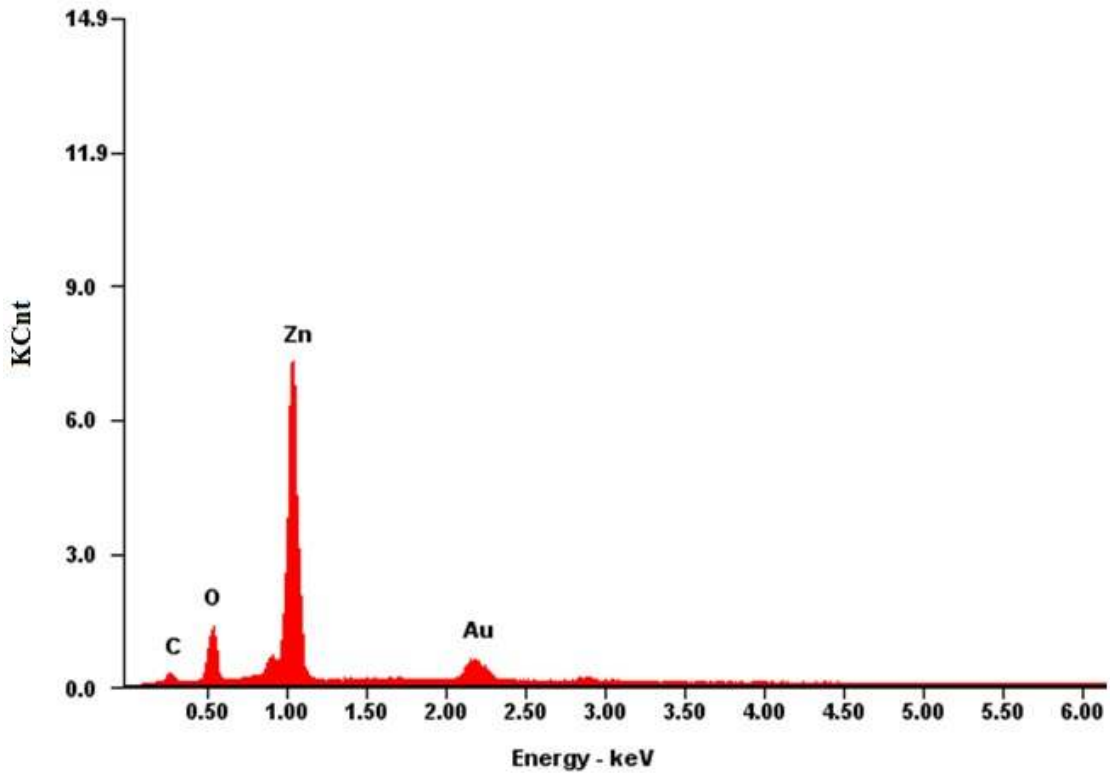
Şekil 2.7. ZnO:Ir filmlerinin deneysel ve teorik Δ spektrumları.

Çizelge 2.5. ZnO:Ir filmlerinin kalınlıkları (d) ve modelleme parametreleri.

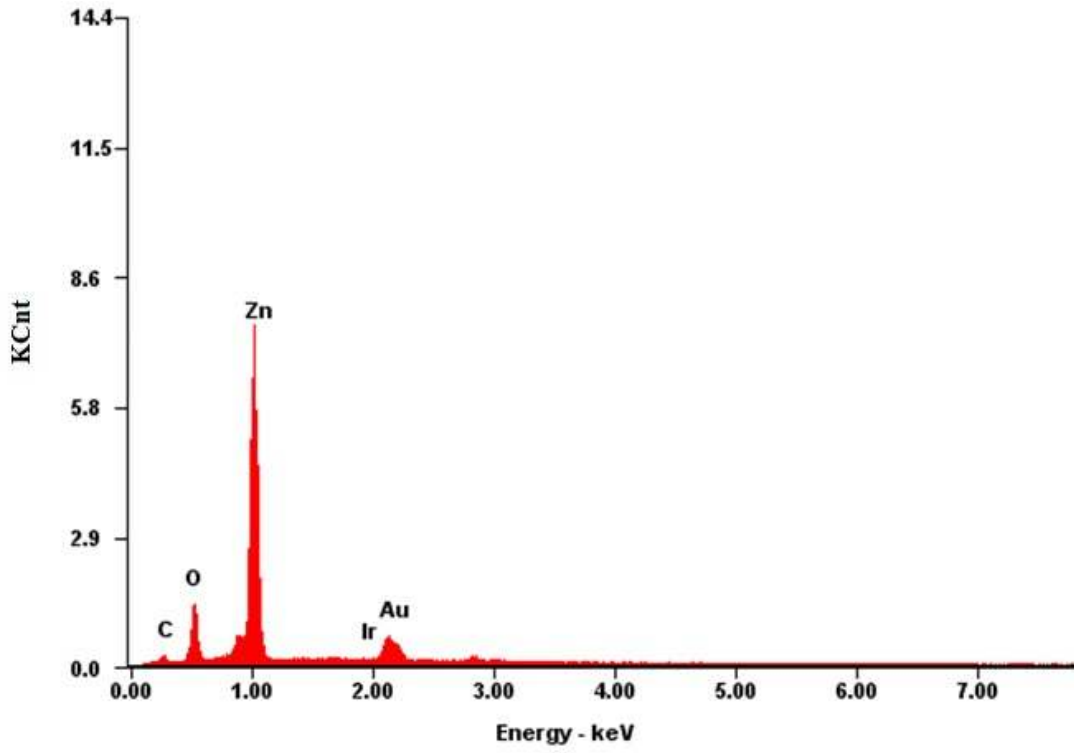
Malzeme	d (nm)	A_n	B_n (nm) ²	C_n (nm) ⁴	A_k	B_k (eV) ⁻¹	MSE
ZI0	269	1.51	0.94	0.08	1.33	4.62	0.48
ZI1	278	1.50	0.93	0.31	1.28	3.28	0.81
ZI2	267	1.45	0.93	0.31	1.28	3.22	0.31
ZI3	268	1.55	0.93	0.30	1.08	1.95	0.18

2.7. ZnO: Ir Filmlerinin Elemental Analizleri

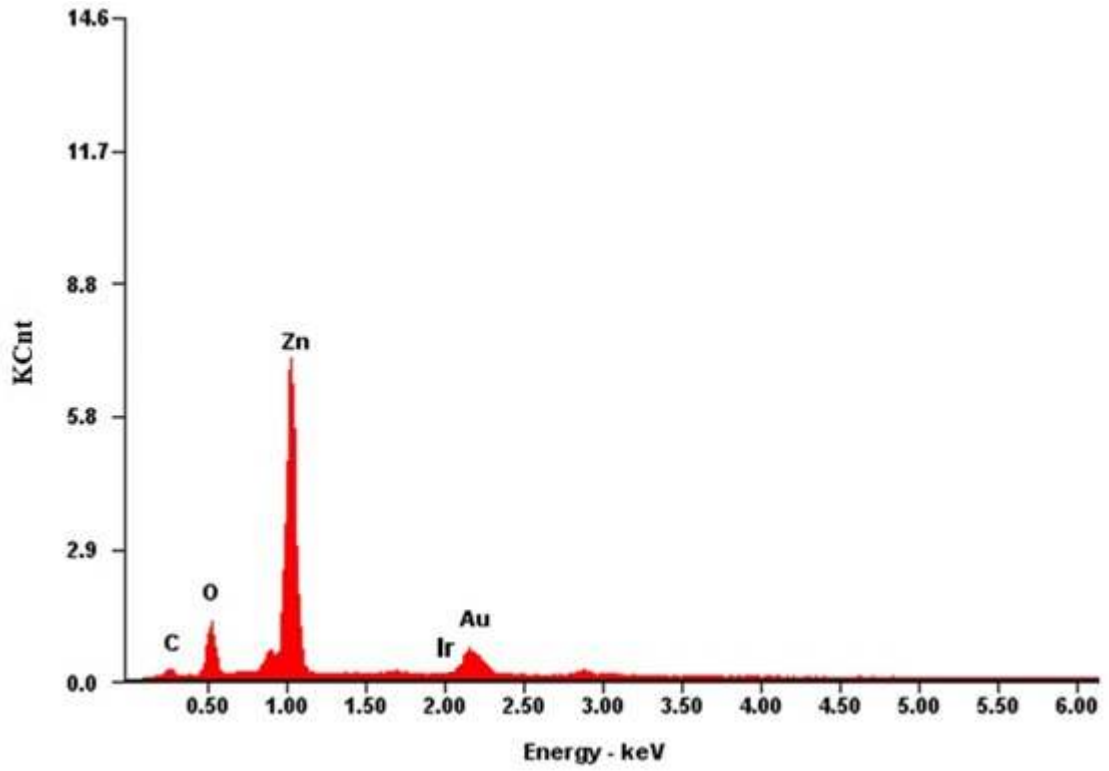
ZnO:Ir filmlerinin EDS (Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi) spektrumları Şekil 2.8-2.11' de, ağırlık ve atom yüzdeleri Çizelge 2.6' da verilmektedir. Filmlerin EDS analizleri sonucunda katı filmler içerisinde beklenen Zn, O ve Ir elementlerinin yapıda bulunduğu, ancak Ir elementinin beklenilenden düşük oranlarda yapıya girdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, SiO bir malzeme olan ZnO filmlerinde genellikle oksijen eksikliği ve Zn fazlalığı görünmesine rağmen; bu çalışmada üretilen ZnO:Ir filmlerinde bu durum söz konusu değildir. Bütün filmler hemen hemen stikoyometrik olarak elde edilmiştir. Ayrıca EDS analizlerinden filmlerde C ve Au elementlerinin de bulunduğu belirlenmiştir. Bu beklenmeyen elementlerden Au' nun FESEM ölçümleri öncesinde film üzerine yapılan altın kaplamalarından ve C' un ise Zn kaynağı olarak kullanılan $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ çözeltisinden ya da çevreden gelebileceğini düşünmekteyiz.



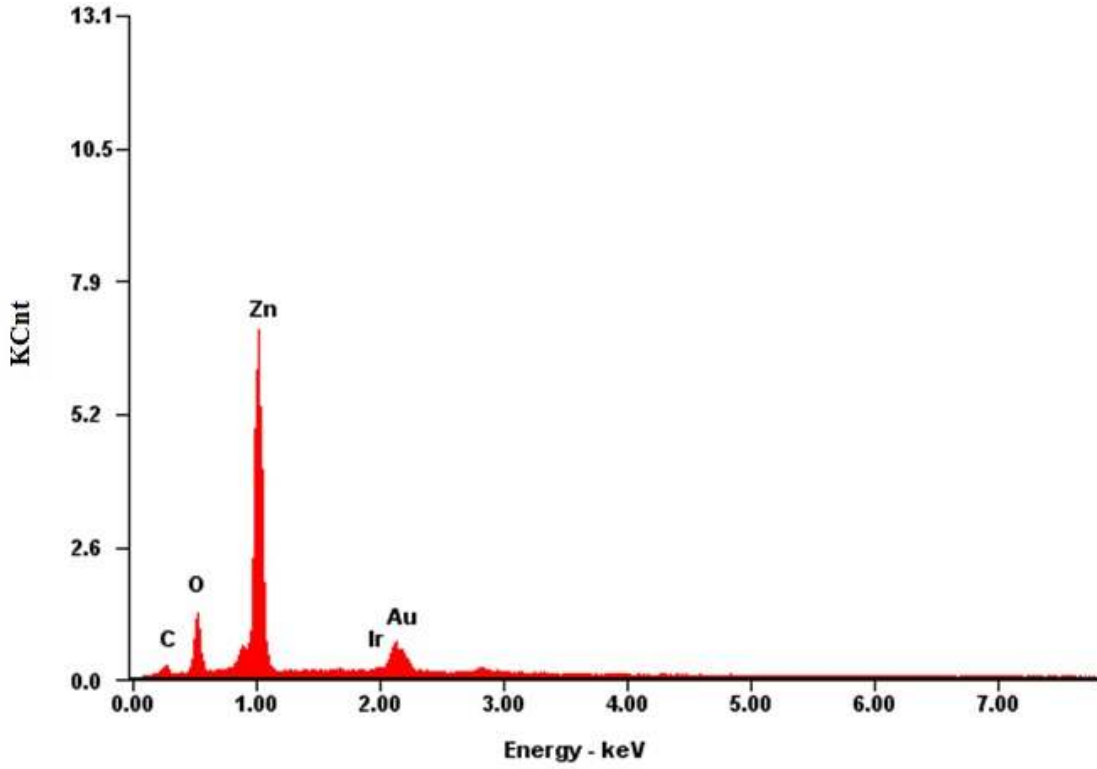
Şekil 2.8. ZIO filmlerinin EDS spektrumları.



Şekil 2.9. ZI1 filmlerinin EDS spektrumları.



Şekil 2.10. ZI2 filmlerinin EDS spektrumları.



Şekil 2.11. ZI3 filmlerinin EDS spektrumları.

Çizelge 2.6. ZnO:Ir filmlerinin EDS analizlerinin sonuçları.

Malzeme	Zn		O		Ir	
	Ağ. %	Atomik %	Ağ. %	Atomik %	Ağ. %	Atomik %
ZI0	81.80	51.41	18.20	48.59	-	-
ZI1	80.44	51.46	18.48	48.29	1.08	0.25
ZI2	78.39	50.91	18.39	48.47	3.22	0.62
ZI3	76.45	50.73	17.68	47.94	5.87	1.33

3. ZnO:Ir FİMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

3.1 Giriş

Yarıiletken malzemelerin teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyelini araştırmada belirleyici olan diğer bir özellik malzemelerin yapısal özellikleridir. Bu yüzden çeşitli üretim teknikleri ile üretilen yarıiletken malzemelerin yapılarının incelenmesi ve özelliklerinin belirlenmesi için uygun kırınım teknikleri kullanılarak yapısal analizlerinin yapılması oldukça önemlidir.

Bu bölümde ZnO filmlerinin yapısal özellikleri üzerine Ir katkı elementinin etkisini görmek amacı ile tüm filmlerin kristalleşme seviyeleri $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ dalga boyulu CuK_α ışını kullanılarak toz metodu ile $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında alınan X-ışını kırınım (XRD) desenleri yardımı ile araştırılmış ve bazı yapısal parametreleri hesaplanarak yapısal özellikleri incelenmiştir.

3.2 Yapısal Özellikler

Bir katının atomlarının düzenli bir şekilde dizilmeleri sonucunda oluşan yapıya kristal yapı denir. Düzenli diziliş tekrarlı karakterdedir. Katı bir maddenin karakteristik örgü yapısının özelliğinde olan en küçük atom topluluğuna birim hücre denir. Böylece kristal yapı birim hücrenin tekrarlanması ile meydana gelir (Cullity, 1978; Durlu, 1996).

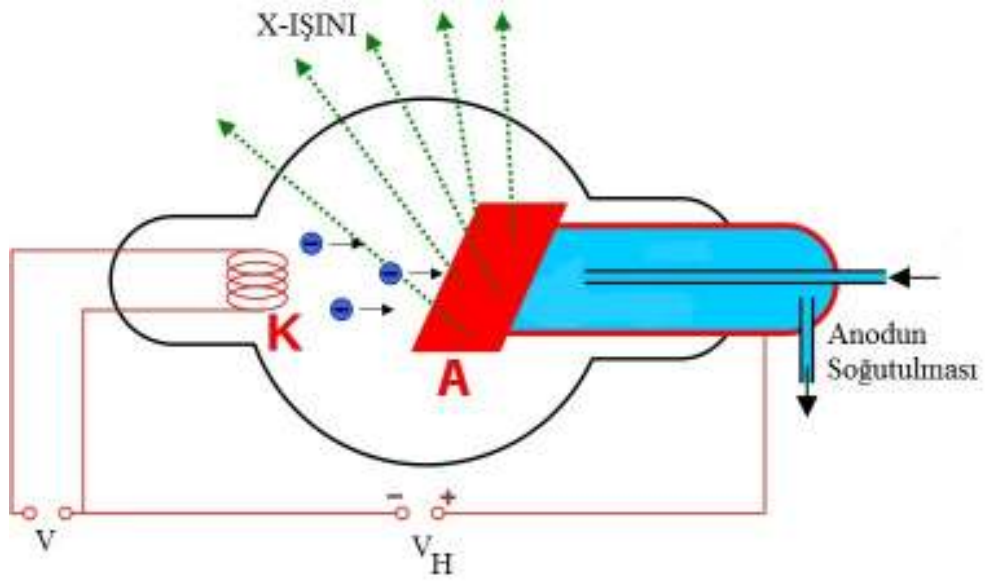
Görünür ışık kullanarak kristalin içyapısı hakkında bilgiler elde edilemez. Çünkü görünür ışığın dalga boyu, kristalde atomlar arası uzaklıkla kıyaslandığında oldukça büyüktür. Kristal yapıları inceleyebilmek için dalga boyları görünür ışığa göre çok daha küçük olan ve atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir olan elektromanyetik dalgalara ve madde dalgalarına ihtiyaç vardır (Blakemore, 1985; Kittel, 1996). X-

ışınları, dalga boyları 0.1-100 Å olan elektromanyetik dalgalarıdır. Dalga boylarının atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir olması kristal hakkında bilgi edinmeyi sağlamaktadır. Ayrıca dalga boyu X-ışınının dalga boyu kadar küçük olan nötronlar veya elektronlar kullanılarak da kristalin yapısı hakkında bilgi edinilebilir (Blakemore, 1985; Durlu, 1996).

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Ancak bu tarihte sahip olduğu özellikler bilinmediği için bu elektromanyetik dalgalar “X-ışınları” olarak isimlendirilmiştir (Cullity, 1978). 1912 yılında X-ışınlarının dalga boylarını ölçmek için bir metot geliştirilmiştir. Max Von Laue, X-ışınları için öngörülen dalga boylarının kristallerdeki iki komşu atom arasındaki uzaklıkla kıyaslanabilir mertebede olduğunu ve örgüleri üç boyutlu kırınım ağı gibi davranacak olan kristallerin X-ışınlarını kırınımına uğratmak için kullanılabileceğini önermiştir. Laue’ nun hipotezleri ilk defa bakır sülfat kristali üzerinde denenmiş ve bu deneyin sonucunda kristal yapıların periyodikliğe sahip oldukları gösterilmiştir (Cullity, 1978). W.L. Bragg ise örgü noktalarından saçılan ışınların yapıcı girişim oluşturabilme koşulunun basit ve net bir ifadesi olan Bragg yasasını bulmuştur. X-ışınlarının kristallerden kırınımının keşfedilmesiyle birlikte hem X-ışınlarının dalga tabiatında olduğu gösterilmiş hem de katıların yapısını tetkik için X-ışını kırınım tekniği olarak bilinen yeni bir teknik elde edilmiştir. Kırınım tekniğinin üstünlüğü; büyüklüğü 10^{-8} cm mertebesinde olan iç yapının detaylarını dolaylı olarak ortaya çıkarabilmesidir. Kırınım tekniği başta fizik, kimya gibi temel bilimler olmak üzere metalürjide ve pek çok mühendislik alanlarında da kullanılmaktadır (Özyetiş, 2005).

X-ışınlarını elde etmek için X- ışını tüpleri kullanılmaktadır. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi ısıtılan bir tungsten filamandan yayımlanan elektronlar, metal hedef ile katot arasına yüksek hızlandırma gerilimi uygulanarak oluşan elektrik alan içinde hızlandırılırlar. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demetinin bir anota (bakır gibi) çarparak aniden yavaşlamaları sonucunda sürekli X-ışınları elde edilir. Ancak hızlandırma gerilimi hedef metal için karakteristik olan bir gerilim değerinin üzerine çıktığında oldukça yüksek hızlara sahip olan elektronlar hedef metalin

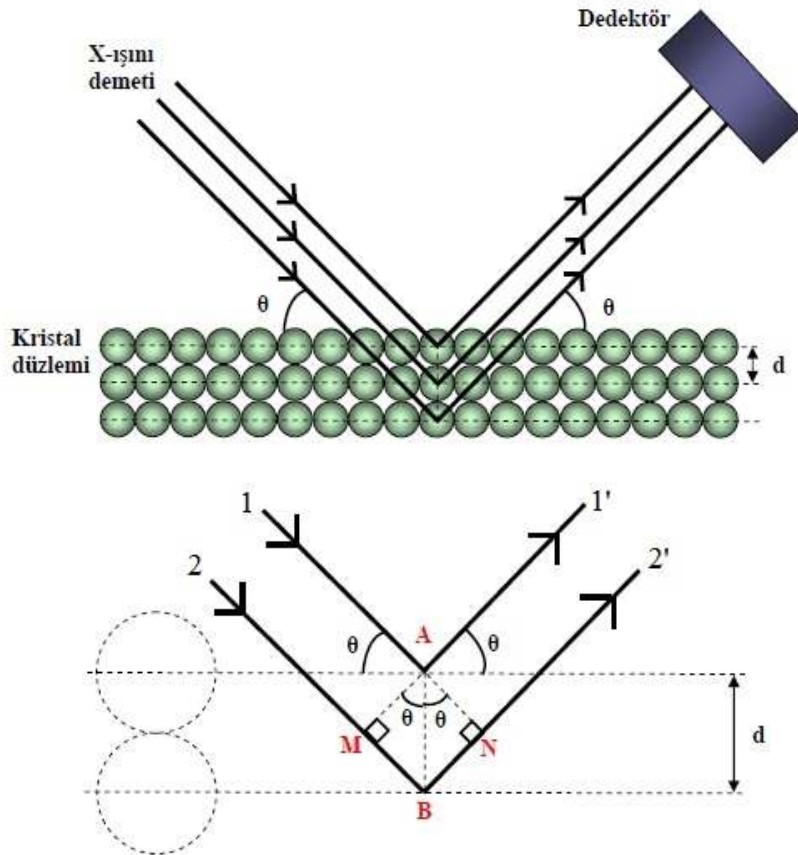
elektron kabuklarına girerler (Skoog, et al., 1998). Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu söktüğünde, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik X-ışını fotonu olarak yayınlanır.



Şekil 3.1. X-ışını elde etmede kullanılan X-ışını tüpü.

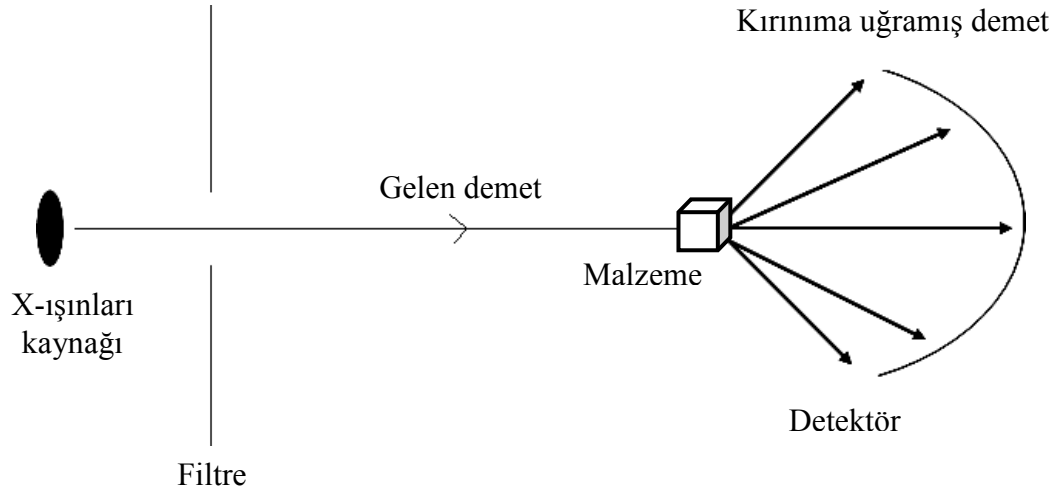
X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen X-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansması olayından çok farklıdır. Kırınım olayında, gelen X-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Bir kristal üzerine gelen X-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları arasında faz farkı oluşursa, bu ışınlar birbirlerini yok ederler. Bunun sonucu olarak da herhangi bir kırınım piki gözlenmez. Bu yüzden kırınım olabilmesi için yapıcı girişim şartının sağlanması gerekir.

Bir kristalden kırınım olayının açıklanması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Kırınım olayı Şekil 3.2 'de gösterildiği gibi, kristaldeki atomların oluşturduğu farklı düzlemlerden yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur. Yansıma düzlemleri kristalin yüzeyini oluşturan düzlemlerden tamamen farklı olabilir (Kittel, 1996). Kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelen tek dalga boylu X-ışınları paralel düzlemlerden θ açısı yaparak yansıyacaktır. Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkilerler. Girişim yapıcı ise 1 nolu ve 2 nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşittir (Cullity, 1978; Dikici, 1993). Bu durumun olabilmesi için Şekil 3.2' ye göre, $2d\sin\theta=n\lambda$ olmalıdır. Burada d , düzlemler arasındaki uzaklıktır ve n ise bir tam sayı olup yansımanın mertebesini verir. Bu eşitlik Bragg Yasası olarak adlandırılır (Hook and Hall, 1999).



Şekil 3.2. Bir kristalde X-ışını kırınımının meydana gelişi (Şişman, 2006).

Şekil 3.3’de görüldüğü gibi modern X-ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısı 2θ ’nın, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren X-ışını kırınım (XRD) deseni elde edilir. XRD ile malzeme analizinde incelenecek malzeme tahrip olmaz ve XRD desenleri malzemelerin karakteristik özelliğini ortaya koyar. Polikristal yapıların incelenmesinde toz kırınım metodu kullanılır.



Şekil 3.3. X-ışınları toz difraktometresi.

Filmlerin XRD desenleri kullanılarak kimyasal bileşim, kristalleşme seviyesi, tek kristal ya da polikristal durum, kristalografik yönelim, örgü parametreleri ve tane boyutu gibi yapısal özellikler belirlenebilir. XRD desenlerinden filmlerin kristalleşmelerinin iyi ya da kötü olduğunun anlaşılabilmesi için piklerin şiddetlerine ve genişliklerine bakılır. Eğer piklerin genişliği dar ve şiddetleri büyük yani pikler keskin ise filmlerin kristalleşmelerinin iyi olduğu, piklerin genişliği büyük ve şiddetleri küçük ise yani pikler yayvan ise filmlerin kristalleşmesinin kötü olduğu anlaşılır (Culity, 1978). Ayrıca zemin şiddeti de kristalleşmesi seviyesi hakkında bilgi verir.

Pek çok katı malzemenin mikroyapıları, birçok taneden meydana gelir. Tane, içerisinde atom dizilmelerinin özdeş olduğu malzemenin bir kısmıdır. Buna karşın atomların diziliş yönelimi her bitişik tane için farklıdır. Tanelerin büyüklüklerinin ve yönelimlerinin; malzemenin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Tane sınırları, aynı kristal yapı içinde fakat değişik doğrultulardaki kristal bölgeleri birbirinden ayıran ve atomların düzgün yerleşmediği yüzeysel kusurlardır. Tane büyüklüğünün küçülmesi tane sayısının ve tane sınırlarının artmasına sebep olur. Bu durumda, herhangi bir çizgisel kusur, bir tane sınırı ile karşılaşmadan önce kısa bir mesafe hareket eder. Böylece malzemenin sertliği ve dayanımı artar. Ticari metallerde ve alaşımlarda, tane büyüklükleri 10^{-1} cm'den 10^{-4} cm'ye kadar değişir. Fakat bu sınırlar oldukça uç değerleri temsil ederler. Tipik değerler daha dar bir sınır içinde (10^{-2} - 10^{-3} cm) kalırlar. X-ışını kırınım deseninden yararlanarak tane boyutlarının belirlenmesinde aşağıda verilen Scherrer formülü kullanılır (Kaelble, 1967).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (3.1)$$

Burada D tane boyutu, β ilgili kristal yönü için radyan olarak yarı pik genişliği, θ_B Bragg açısı ve λ kullanılan X-ışınının dalga boyudur. Bir malzemedeki tanelerin boyutları ne kadar küçülürse X-ışını kırınım desenindeki piklerde de buna bağlı olarak bir genişleme söz konusu olur.

Polikristal malzemelerde tanelerin yöneliminin baskın olduğu doğrultular “tercihli yönelim” olarak adlandırılırlar. X-ışınları kırınımı verilerinden yararlanılarak farklı kristalografik yönelimler belirlenebilir. Kristalin tercihli yönelimini belirlemek için yapılanma katsayısı TC (Texture coefficient) kullanılır. Bu çalışmada tercihli yönelimleri belirlemek amacıyla yapılanma katsayısı TC için aşağıda verilen ifade kullanılarak Haris analizi gerçekleştirilmiştir.

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

Burada $I_o(h_i k_i l_i)$, $(h_i k_i l_i)$ düzleminin standart şiddetini, $I(h_i k_i l_i)$ ise aynı düzlemin gözlenen şiddeti ve n ise kırınım deseni üzerindeki piklerin toplam sayısını ifade eder. Tercihli bir yönelme için $TC(h_i k_i l_i)$ değeri birden büyük olmalıdır (Nasser, et al., 1988; Nair, et al., 1998; Moon, et al., 2000; Kaneko, et al., 2001; Connoly, 2003).

Bir malzeme için hesaplanan örgü sabiti değerleri ASTM (American Society for Testing Materials) kartındaki değerlerle kıyaslandığında arada bir fark olması, malzemede bir deformasyon olduğunu gösterir. Bu durum kusurlardan veya amorf taban tarafından oluşturulan gerilmelerden kaynaklanabilir (Vigil, et al., 2000). Bir malzemedeki deformasyon iki tip kırınım etkisine neden olabilir. Eğer deformasyon düzgün ise makro gerilme olarak adlandırılır ve makro gerilme örgü parametrelerini değiştirerek piklerde kaymalara neden olur. Bu durumda birim hücre mesafeleri daha büyük ya da daha küçük olacaktır. Mikro gerilmeler çekme ve sıkışma kuvvetlerinin bir dağılımı ile oluşur ve kırınım piklerinde genişlemeye neden olur. Tanelerdeki mikro gerilme dislokasyonlar, boşluklar ve kesilmiş düzlemlerden kaynaklanabilir. Bu etki, gerilme olmamış pik pozisyonu etrafında dağılmış pikler ve kırınım desenindeki piklerde bir genişleme şeklinde görülür.

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

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (3.3)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanabilir (Williamson, et al., 1956). Minimum δ değeri için $n=1$ alınır. Küçük δ değerleri malzemenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir (Zhao, et al., 2002).

X-ışını kırınım desenlerinde gözlenen piklerin pozisyonlarındaki hafif kaymalar sıkışmış veya genişlemiş örgü düzlemlerine sahip tanelerin bulunduğunu gösterir (Joseph, et al., 1999). Bu durum aşağıdaki denklem ile verilir:

$$\langle e \rangle = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (3.4)$$

Burada $\langle e \rangle$ malzemedeki makro gerilmeleri, d deformasyon halinde düzlemler arası mesafeyi ve d_0 ise deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arasındaki mesafeyi göstermektedir (Vigil, et al., 2001).

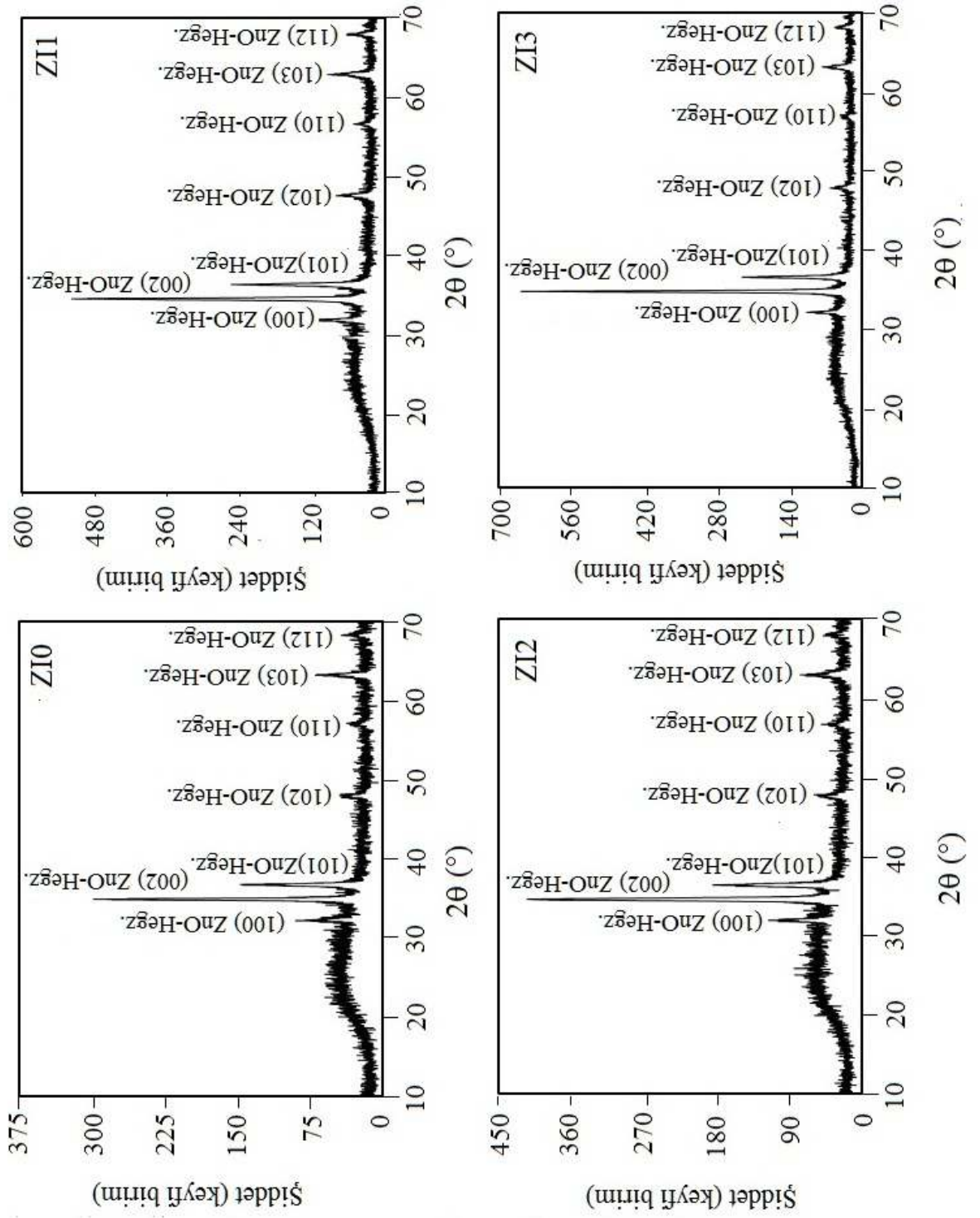
3.3. ZnO:Ir Filmlerinin Yapısal Özellikleri

ZnO:Ir filmlerinin XRD desenleri Şekil 3.4.' de verilmektedir. Bu desenler üzerinde farklı şiddet ve genişliklere sahip olan piklerin varlığı tüm filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir. Bu piklere ait kırınım açıları (2θ), düzlemler arası uzaklıkları (d), şiddet oranları (I/I_0), miller indisleri (hkl), kristal sistemleri ve yapılanma katsayıları Çizelge 3.1'de verilmektedir. Şekil 3.4 ve Çizelge 3.1 incelendiğinde, ZnO:Ir filmlerinin hegzagonal ZnO fazında oluştukları belirlenmiştir. Ir katkılı ZI1, ZI2 ve ZI3 filmlerinde Ir elementine veya onun oksitlerine ait herhangi bir faz gözlenmemiştir. Ancak Ir katkı elementinin etkisi 2θ ve d değerlerinde kayma şeklinde kendini göstermektedir.

ZI0 filmlerinin XRD deseni incelendiğinde piklerin keskin ve yarı pik genişliklerinin dar olduğu görülmektedir. Buna göre katkısız ZnO filmlerinin kristalleşme seviyelerinin iyi olduğu söylenebilir. Yapıya Ir elementinin girmesi ile birlikte özellikle %4 ve %12 katkı oranlarında pik şiddetlerinin arttığı ve yarı pik genişliklerinin de azaldığı göze çarpmaktadır. Bu durum Ir katkısı ile ZnO filmlerinin

kristalleşme seviyelerindeki iyileşmeyi göstermektedir. Bu çalışmada seçilen katkı oranları içinde %12 katkı oranının kristalleşme seviyesi üzerinde en iyi etkiyi yarattığını ve böylece ZI3 filmlerinin en iyi kristalleşmeye sahip olduğunu düşünmekteyiz.

ZnO:Ir filmlerinin tercihli yönelimlerini araştırmak amacı ile XRD desenleri üzerinde görülen her bir pik için TC yapılanma katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplanan yapılanma katsayısı değerleri yapısal özellikler ile ilgili bazı önemli bilgilere ulaşılmasını sağlar: (i) Yapılanma katsayısı değeri tercihli yönelimi belirlemek için birden büyük olmalıdır (ii) XRD desenlerinde gözlenen tüm (hkl) düzlemleri için $TC \approx 1$ ise, filmler rastgele yönelimlere sahiptir (iii) Birden büyük olan TC değerleri verilen (hkl) yönlerinde tanelerin çokluğunu gösterir (iv) $0 < TC (hkl) < 1$ değerleri verilen doğrultuda yönelmiş tanelerin az olduğunu gösterir (Kose, et al., 2008). ZnO:Ir filmlerinin Çizelge 3.1' de verilen yapılanma katsayısı değerleri incelendiğinde, (002) ZnO piki için değerin birden büyük olduğu görülmektedir. Buradan tüm filmlerin (002) ZnO yönünde bir büyüme ve tercihli yönelim gösterdiği ve belirtilen yönde tanelerin çok olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 3.4. ZnO:Ir filmlerinin XRD desenleri.

Çizelge 3.1. ZnO:Ir filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler.

Malzeme	2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀	(hkl)	Kristal Sistemi	TC
ZI0	32.18	2.779	57	(100)	ZnO- Hegz	0.54
	34.87	2.570	44	(002)	ZnO- Hegz	4.02
	36.68	2.448	100	(101)	ZnO- Hegz	0.72
	47.98	1.894	23	(102)	ZnO- Hegz	0.70
	57.04	1.613	32	(110)	ZnO- Hegz	0.34
	62.98	1.474	29	(103)	ZnO- Hegz	0.63
	68.30	1.372	23	(112)	ZnO- Hegz	0.62
ZI1	31.86	2.806	57	(100)	ZnO- Hegz	0.36
	34.44	2.601	44	(002)	ZnO- Hegz	3.73
	36.27	2.474	100	(101)	ZnO- Hegz	0.75
	47.52	1.911	23	(102)	ZnO- Hegz	0.81
	56.61	1.624	32	(110)	ZnO- Hegz	0.28
	62.88	1.476	29	(103)	ZnO- Hegz	0.82
	68.02	1.377	23	(112)	ZnO- Hegz	0.62
ZI2	31.93	2.799	57	(100)	ZnO- Hegz	0.40
	34.50	2.597	44	(002)	ZnO- Hegz	3.84
	36.34	2.470	100	(101)	ZnO- Hegz	0.64
	47.54	1.911	23	(102)	ZnO- Hegz	0.49
	57.79	1.616	32	(110)	ZnO- Hegz	0.38
	62.88	1.476	29	(103)	ZnO- Hegz	0.65
	68.12	1.375	23	(112)	ZnO- Hegz	0.44
ZI3	32.11	2.784	57	(100)	ZnO- Hegz	0.35
	34.74	2.580	44	(002)	ZnO- Hegz	5.17
	36.54	2.457	100	(101)	ZnO- Hegz	0.71
	47.85	1.899	23	(102)	ZnO- Hegz	0.55
	56.66	1.623	32	(110)	ZnO- Hegz	0.12
	63.00	1.474	29	(103)	ZnO- Hegz	0.45
	68.08	1.376	23	(112)	ZnO- Hegz	0.43

Üretilen hegzagonal yapıdaki ZnO:Ir filmlerinin örgü sabitleri,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.5)$$

olarak verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır ve ASTM (00-036-1451) kartlarında verilen değerler ile kıyaslanmıştır. Bu değerler Çizelge 3.2.' de verilmektedir. Bu çizelgeden örgü sabitlerinin ve c/a oranlarının birbirleri ile uyum içinde oldukları söylenebilir.

Çizelge 3.2. ZnO:Ir filmlerinin tercihli yönelimleri ve örgü sabitleri.

Malzeme	HESAPLANAN DEĞERLER			ASTM KART DEĞERLERİ		
	a (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)	c (Å)	c/a
ZI0	3.2093	5.1404	1.6017	3.2498	5.2066	1.6021
ZI1	3.2406	5.2038	1.6058	3.2498	5.2066	1.6021
ZI2	3.2329	5.1952	1.6070	3.2498	5.2066	1.6021
ZI3	3.2152	5.1604	1.6050	3.2498	5.2066	1.6021

ZnO:Ir filmlerinin yapısal özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi elde edebilmek ve kusurların etkisini görebilmek için filmlerin XRD desenlerinden elde edilen veriler

kullanılarak; tane boyutları (D), dislokasyon yoğunlukları (δ) ve makro gerilmeleri ($\langle e \rangle$) hesaplanmış ve bu değerler yardımıyla yapısal özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır.

ZnO:Ir filmlerinin tercihli yönelimleri için Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan tane büyüklükleri Çizelge 3.3' de verilmektedir. %8 Ir katkılı ZI2 filmleri için tane boyutlarının küçülmesi yüzeysel kusur olarak davranan tane sınırlarının artması anlamına geldiğinden, bu katkı oranında üretilen filmlerin diğer Ir katkılı ZnO filmlerine göre kristalleşme seviyelerinin bozulduğunu söyleyebiliriz. Bu durum Şekil 3.1'de verilen XRD desenlerinden de açıkça görülmektedir.

Kristalin birim hacmindeki dislokasyon çizgilerinin uzunluğunu temsil eden dislokasyon yoğunluğu (δ) değerine bakılarak da kristalleşme seviyesi hakkında fikir edinilebilir. Küçük δ değeri filmlerin kristalleşmelerinin iyi olduğu anlamına gelir. Çizelge 3.3.'de ZnO:Ir filmlerinin tercihli yönelimleri için dislokasyon yoğunluğu değerleri verilmektedir. Çizelge 3.3. incelendiğinde %12 oranında Ir katkısı ile dislokasyon yoğunluğu değerinde bir azalma olduğu göze çarpmaktadır. Buna göre belirtilen katkı oranının çizgisel kusurları azaltma yönünde olumlu bir etki yarattığı söylenebilir.

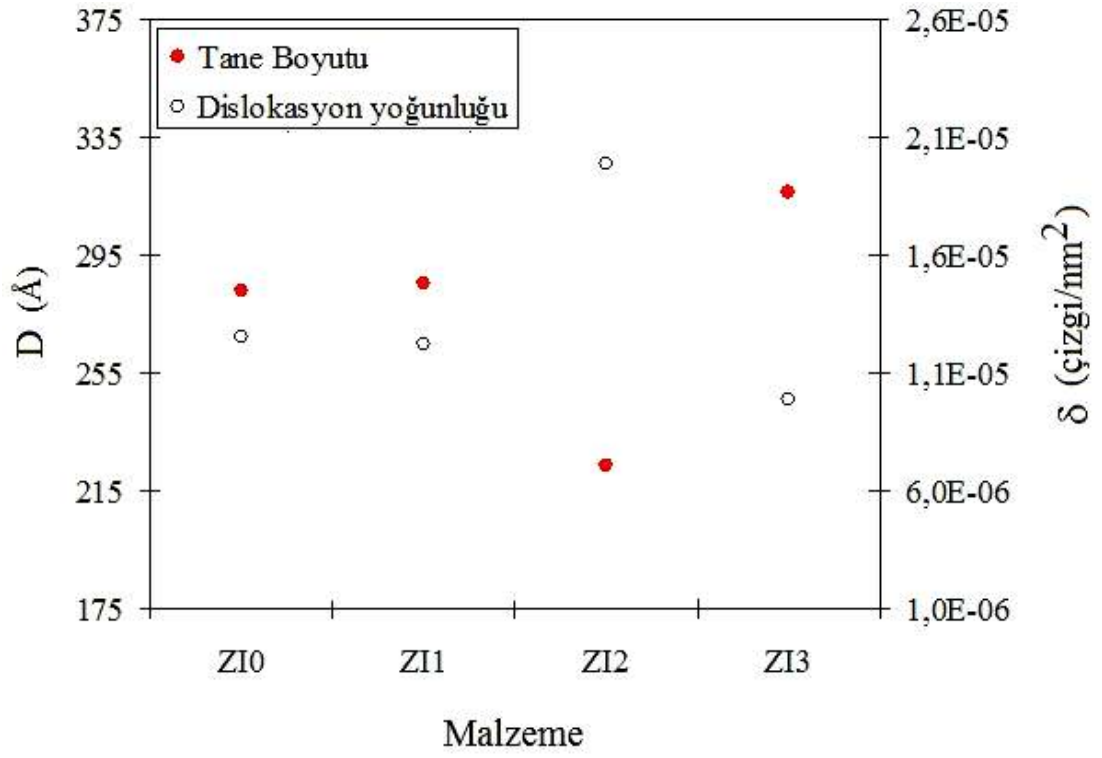
Ayrıca bir kristalde piklerin pozisyonlarında kaymalar olduğunu gösteren makro gerilmeler ($\langle e \rangle$) de kristal yapı üzerinde önemli etkiye sahiptir. Küçük makro gerilme değerleri kristalde deformasyonun az olduğunun bir göstergesidir. Çizelge 3.3.'de ZnO:Ir filmlerinin tercihli yönelimleri için makro gerilme değerleri verilmektedir. Bu çizelgede ilk olarak negatif değerler göze çarpmaktadır. Makro gerilme değerinin negatif olması sıkışmış örgü düzlemlerinin varlığını gösterir. Ayrıca katkısız ZI0 filmlerinin makro gerilme değerinin yüksek olduğu ve Ir elementinin yapıya girmesi ile birlikte bu değerde bir azalma olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum

Ir katkılı ZnO filmlerinde piklerin pozisyonlarında olan kaymaların küçük olduğunu ve deformasyonun azaldığını göstermektedir.

Çizelge 3.3. ZnO:Ir filmlerinin yarı pik genişlikleri, tane boyutları, dislokasyon yoğunlukları ve makro gerilmeleri.

Malzeme	Tercihli Yönelim	$\beta \times 10^{-3}$ (radyan)	D(nm)	$\delta \times 10^{-5}$ (çizgi/nm ²)	$\langle e \rangle \times 10^{-3}$
ZI0	(002)-ZnO	5.17	28	1.25	-12.71
ZI1	(002)-ZnO	5.09	29	1.22	-0.53
ZI2	(002)-ZnO	6.49	22	1.99	-2.18
ZI3	(002)-ZnO	4.59	32	0.99	-8.87

Şekil 3.5' de ZnO:Ir filmlerinin tane boyutu ve dislokasyon yoğunluklarının değişim grafiği verilmektedir. Şekil 3.5' den en iyi kristalleşme seviyesine sahip olan ZI3 filmlerinin, en küçük dislokasyon yoğunluğuna ve en büyük tane boyutu değerine sahip olduğu görülmektedir. Buradan katkısız ZnO filmlerinin yapısal özellikleri üzerine en olumlu etkinin %12 oranında Ir elementinin katkılanması ile elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.5. ZnO:Ir filmlerinin tane boyutu ve dislokasyon yoğunluklarının değişim grafiği.

4. ZnO: Ir FİLMLEİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

4.1. Giriş

Optoelektronik cihazların kullanımı ve teknolojisi geliştikçe yarıiletken malzemelerin optik özelliklerinin incelenmesi önem kazanmaktadır. Optoelektronik cihazların çalışma prensibi yarıiletkenin elektronları ile ışığın etkileşmesi sonucunda yarıiletken içerisinde serbest yük taşıyıcılarının oluşturulması olayına dayanır. Bu yüzden elektronların fotonlar ile etkileşmesini incelemek yarıiletkenlerin pratikte yaygın olarak uygulanması açısından önem kazanmaktadır (Singh, 1995). Fotovoltaik güneş pillerinde ve optoelektronik aygıtlarda kullanılacak olan yarıiletken malzemelerin uygun optik özelliklere sahip olması istenir. Bu yüzden üretilen yarıiletken malzemelerin optik özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekir. Buradan yola çıkarak bu bölümde ZnO:Ir filmlerinin fotovoltaik güneş pillerinde ve optoelektronik aygıtlarda kullanım potansiyelini belirlemek için UV spektrofotometre ve spektroskopik elipsometre cihazları kullanılarak alınan ölçümlerden optik özellikleri incelenmiş ve Ir katkı oranının etkisi araştırılmıştır.

4.2. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

λ dalga boylu I_0 şiddetli bir ışık d kalınlıklı bir yarıiletken üzerine geldiğinde, bu ışığın bir kısmı yarıiletkeni geçer, bir kısmı soğurulur ve bir kısmı da yarıiletken tarafından yansıtılır. Yarıiletken yüzeyine gelen ışığın şiddeti I_0 ; geçen, soğurulan ve yansıyan demetlerin I_T , I_A ve I_R şiddetlerinin toplamına eşit olur.

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (4.1)$$

Bu eşitlik teoride geçirgenlik (T), absorpsiyon (A) ve yansıma (R) cinsinden,

$$T + A + R = 1 \quad (4.2)$$

şeklinde de ifade edilebilir.

Yarıiletken malzeme üzerine gönderilen bir foton, yarıiletkenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit veya daha büyük bir enerjiye sahipse, bu durumda valans bandındaki bir elektron uyarılarak iletim bandına geçer ve bu olay “soğurma olayı” olarak bilinir. Malzeme üzerine gönderilen ışığın şiddeti I_0 , geçen ışığın şiddeti I ve malzemenin kalınlığı d ise, lineer soğurma katsayısı α ;

$$\alpha = 2.303 \frac{\log_{10} (I_0/I)}{d} \quad (4.3)$$

denklemleri ile verilir. Lineer soğurma katsayısı; malzemenin yoğunluğuna, gelen ışığın dalga boyuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir (Smith, 1990).

Malzeme üzerine gönderilen fotonlar, bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyararak için yeterli enerjiye sahip değillerse, soğurulma yerine geçirilirler ve malzeme saydam olarak davranır. Geçirgenlik, geçen ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı olarak tanımlanır ve T ile temsil edilir. Bir fotonun soğurulması veya geçirilmesi; fotonun enerjisine, yarıiletkenin yasak enerji aralığına ve atomların dizilişine bağlıdır.

Malzeme ile fotonların etkileşmesi sonucu meydana gelen diğer bir optik olay da yansımadır. Yansıma, malzeme yüzeyinden yansıyan ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı olarak tanımlanır ve R ile temsil edilir. Malzemenin yüzeyi düzgünse ve gelen fotonlar düşük bir enerjiye sahipse, fotonların bir kısmı malzeme yüzeyinden yansıtılır.

Kalınlığı d olan bir malzemeye gelen ışıktaki yansıma ve soğurma yoluyla olan kayıplar da dikkate alınarak malzemedeki geçen ışığın şiddeti (I),

$$I = (1 - R)^2 (I_0 e^{-\alpha d}) \quad (4.4)$$

olarak yazılabilir. (Benramdane, et al., 1997). Bu ifade, malzemenin üst ve alt yüzeylerindeki yansımaların eşit olduğu durum için geçerlidir. Yansıma ve soğurmada kaynaklanan kayıpların yanında malzeme içerisinde saçılma yoluyla da ışık kaybı olabilir.

Işık bir malzemedan geçerken enerjisinin bir kısmını kaybeder. Bu enerji kaybı ışığın hızını azaltacağı için ışık demeti yön değiştirir ve kırılmaya uğrar. Işığın boşluktaki hızının malzeme içindeki hızına oranı malzemenin kırılma indisi olarak tanımlanır ve yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi;

$$\tilde{n} = n_0 - ik \quad (4.5)$$

denklemleri ile ifade edilir. Denklem (4.5)'in gerçel kısmı kırılma indisini verir ve

$$n_0 = \frac{1 + R}{1 - R} + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - k^2} \quad (4.6)$$

şeklinde ifade edilir. Sanal kısmı ise

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (4.7)$$

ile verilir ve k "sönüm (extinction) katsayısı" olarak tanımlanır. Burada λ gelen ışığın dalga boyudur. Kompleks kırılma indisinin gerçel kısmı (n_0) ışığın malzemede kırılmasını, sanal kısmı (k) ise malzemede soğurmaya karakterize eder. Malzemelerin kırılma indisi, dalga boyunun veya frekansın bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Yüksek kırılma indisine sahip malzemeler düşük kırılma indisine sahip malzemelerden daha yüksek bir yansıma sahiptir. Malzemenin yapısında daha yüksek atom numarasına sahip atomların bulunması durumunda elektron sayısı artacağı için kırılma

indisi de artar. Aynı zamanda, malzemedeki elektronların polarizasyon kabiliyeti yüksek olduğunda, fotonlarla daha çok etkileşirler ve daha fazla kırılmaya sebep olurlar. Ayrıca, malzemenin kırılma indisi ile dielektrik sabiti arasında bir ilişki vardır. Yarıiletken bir malzeme için kompleks dielektrik sabiti ($\tilde{\epsilon}$); $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ ve $\epsilon_2 = 2nk$ olmak üzere;

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (4.8)$$

denklemi ile verilir. Dielektrik sabiti kristalin bant yapısına hassas bir şekilde bağlıdır ve dielektrik sabitinin belirlenmesi kristalin bant yapısı tayinlerinde faydalı bilgiler verir.

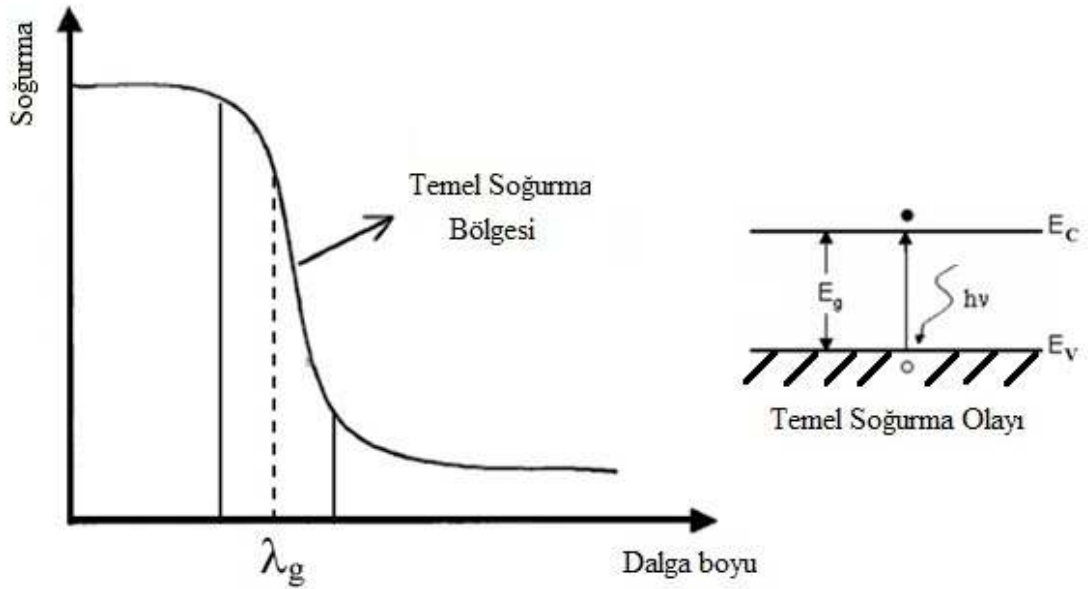
4.2.1. Yarıiletkenlerde Soğurma Olayları

Herhangi bir ortam üzerine değişik frekanslardan oluşan bir ışın demeti gönderildiğinde, frekanslar arasında ortamı meydana getiren atomların enerji seviyelerini kararlı bir duruma yükseltecek enerjide olanların enerjileri atom tarafından soğurulur. Soğurma ölçümleri geniş bir dalga boyu aralığında yapılırsa, ortam tarafından soğrulan ışınların bağıl şiddetleri ile dalga boyları arasındaki ilişki soğurma spektrumunu verir. Nasıl ki her malzemenin yayınladığı dalga boyları birbirinden farklı ve kendine özgü ise, her malzemenin soğuracağı dalga boyları da farklı ve kendine özgüdür. Bu nedenle soğurma spektrumları kullanılarak bir yarıiletken malzemenin bant yapısı incelenip malzemedeki elektron geçişleri ve izinli elektronik enerji seviyelerinin dağılımları hakkında bilgi edinilebilir. Soğurma spektrumu ve optik metot kullanılarak yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralığı hesaplanabilir. Ayrıca elde edilen soğurma spektrumu yardımı ile bir takım teorik hesaplamalar sonucu geçirgenlik, yansıma ve kırılma indisi gibi bazı optik parametreler de belirlenebilir (Essick and Matter, 1993; Askeland, 1998).

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

i) Temel Soğurma Olayı

Bir yarıiletkende valans bandındaki bir elektronun malzeme üzerine gelen bir fotonu soğurarak iletim bandına geçmesi olayına temel soğurma olayı adı verilir ve bu soğurma olayı Şekil 4.1’ de verilmektedir. Temel soğurma olayının olabilmesi için yarıiletken üzerine gelen fotonun enerjisinin yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük ($h\nu \geq E_g$) olması gerekir.



Şekil 4.1 Yarıiletkenlerde soğurma spektrumu (Akyüz, 2000).

Şekil 4.1’ de görüldüğü gibi, temel soğurma olayı soğurma spektrumunda hızlı bir artış ile kendisini gösterir ve bu bölge temel soğurma bölgesi olarak bilinir. Bir

başka deyişle, yarıiletken malzemenin kısa dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu ve uzun dalga boylarında ise geçirgen olduğu bölgeleri birbirinden ayıran sınır temel soğurma bölgesidir. Temel soğurma bölgesi geniş bant aralıklı bir yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığını belirlemek için önemlidir.

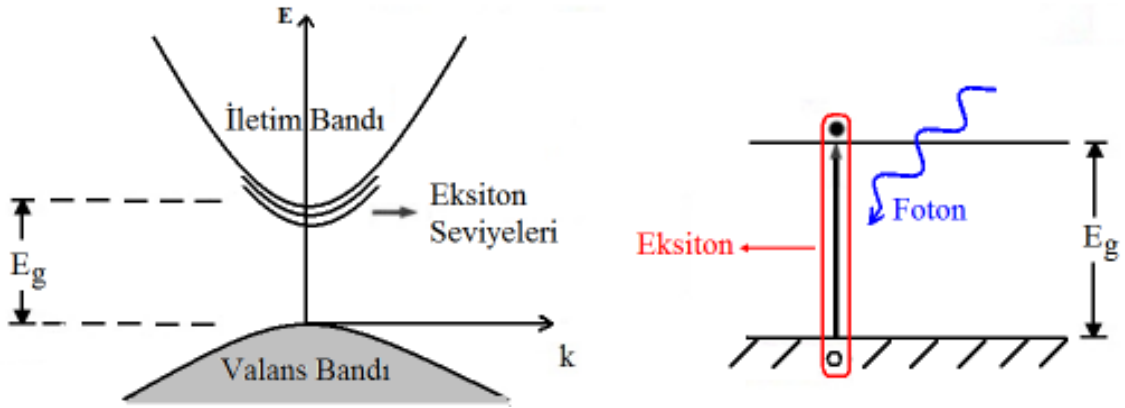
Yarıiletkenlerde temel soğurma bölgesinde direkt ve indirekt geçiş olmak üzere iki geçiş meydana gelebilir. İki durumda da geçişte kullanılan yollar farklı olmakla birlikte elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler (Arabacı, 2001). Bir yarıiletken malzemede iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde ise ($\Delta k = 0$), bu tür banda direkt bant denir. Böyle bir malzemede valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi direkt geçiş ile sağlanır (Kittel, 1976; Smith, 1990). Bu geçişte valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için, enerjisi yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına eşit ya da büyük olan bir fotonu soğurması gerekir. Direkt geçişlerde, elektron valans bandından iletim bandına momentumunda bir değişiklik olmadan geçer. Bu tip geçişler için α ile foton enerjisi $h\nu$ ve enerji aralığı E_g arasındaki bağıntı;

$$n_0 \alpha h\nu \cong (h\nu - E_g)^n \quad (n_0=1) \quad (4.9)$$

ifadesi ile verilir (Omar, 1975). Burada n_0 kırılma indisi, n izinli direkt geçişler için 1/2 ve izinli indirekt geçişler için 2 değerini alan bir sabittir. Direkt bant aralıklı bir yarıiletken malzemede $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ enerjisine karşılık çizilen grafiğinin lineer kısmının enerji eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ ' da kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletken malzemenin bant aralığını verir. Bu yöntem "optik metot" olarak bilinir (Nag, 1980; Paraguay, et al., 1999). Yarıiletkende iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerine karşılık gelmiyorlarsa ($\Delta k \neq 0$), bu tür banda indirekt bant adı verilir. Böyle bir malzemede ise valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi indirekt geçiş ile sağlanır. İndirekt geçişlerde foton, momentumda bir değişim sağlayamayacağı için iki adımlı bir işleme ihtiyaç duyulur ve momentum korunumu bir fonon etkileşmesi ile sağlanır (Mott and Davis, 1971; Pankove, 1975).

ii) Eksitonlar Tarafından Soğurma Olayı

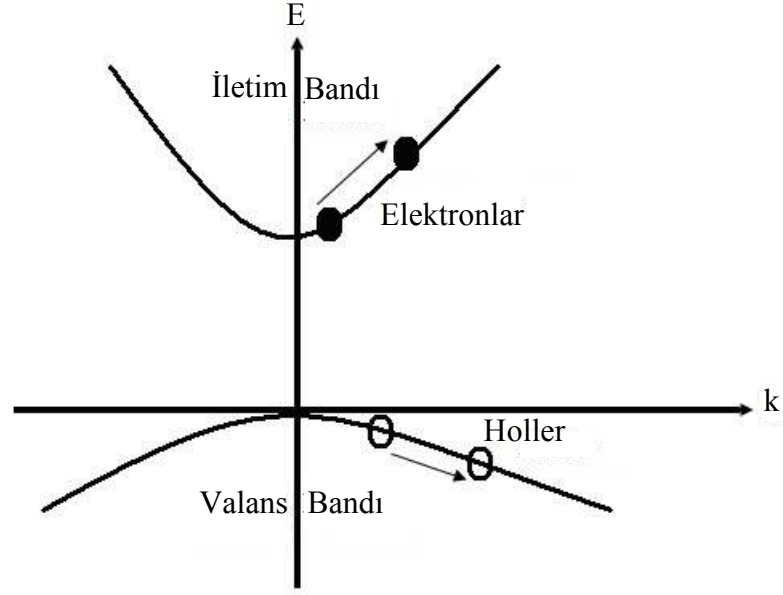
Yarıiletkenlerde bağlı bir elektron ile hol birbirlerini Coulomb kuvvetiyle çekerler ve birbirlerinin etrafında dönerler. Şekil 4.2’ de görüldüğü gibi, bu şekilde oluşan elektron-hol çiftine eksiton denir. Eksitonların yükü sıfırdır. Eksitonlar tarafından soğurulma için; $h\nu \geq E_g - E_{eks}$ şartının sağlanması gerekir. Burada E_{eks} eksitonun bağlanma enerjisidir.



Şekil 4.2. Eksitonlar tarafından soğurma olayı.

iii) Serbest Taşıyıcılar Tarafından Soğurma Olayı

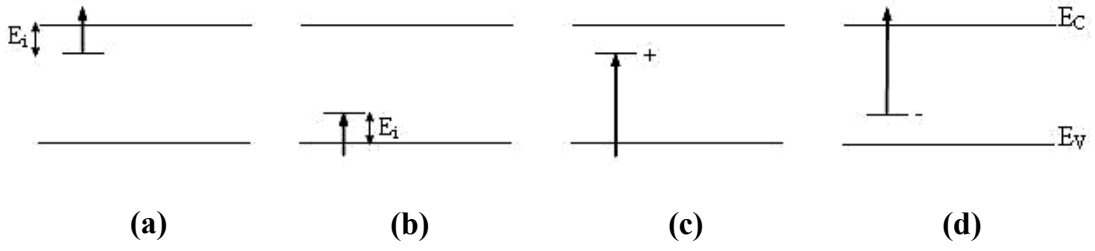
Bu tip soğurmada Şekil 4.3’ de görüldüğü gibi, elektron bir fotonu soğurarak aynı bant içinde daha yüksek bir enerji seviyesine geçiş yapar. Bu tip bir geçiş soğurulan fotonun enerjisinin yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçük ($h\nu < E_g$) olması durumunda gerçekleşir ve momentum korunumu için ek bir etkileşme gerektirir. Momentumdaki değişim fononlar yoluyla örgü ile etkileşerek veya iyonlaşmış safsızlıklardan saçılarak sağlanır.



Şekil 4.3. Serbest taşıyıcılar tarafından soğurma olayı.

iv) Safsızlık Atomları Tarafından Soğurma Olayı

Yarıiletkenine gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçük ise, valans bandındaki elektronlar iletim bandına çıkamaz. Bu durumda Şekil 4.4' de verilen geçişler meydana gelebilir. Şekil 4.4 (a) ve (b)'de sırası ile n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler için gösterilen geçişler, düşük enerjili bir fotonun soğurulması ile gerçekleşebilir. Bu tip bir soğurma işlemi için fotonun enerjisi en az safsızlığın iyonizasyon enerjisine (E_i) eşit olmalıdır. Şekil 4.4 (c) ve (d)'de görüldüğü gibi safsızlıklar tarafından soğurma olayı daha büyük enerjilerde de gerçekleşebilir. Bir safsızlık ile bant arasındaki geçiş kendisini soğurma kenarında, bant aralığından küçük bir enerjide bir omuz şeklinde gösterir. Bu tip geçişler için soğurma katsayısı temel soğurmada daha küçük bir aralığı kapsar. Çünkü safsızlık seviyelerinin yoğunluğu bantlardaki durum yoğunluğundan çok daha azdır. Pratikte sıg safsızlıklar soğurmada nadiren fark edilir. Bunun nedeni bant sarkmalarını içeren geçişlerin baskınlığıdır. Ancak derin seviyelerde safsızlık seviyesi soğurma kenarıyla kıyaslanabilecek kadar arttığında, safsızlıklar soğurma spektrumunda belirli bir omuz olarak görülebilir.



Şekil 4.4. Safsızlıklar ve bantlar arasındaki geçişler (a) donör-iletim bandı (b) valans bandı-akseptör (c) valans bandı-donör (d) akseptör-iletim bandı (Akyüz, 2005).

4.3. Spektroskopik Elipsometri Tekniği

Dairesel polarize ışığın elde edilmesiyle başlayan teknolojik gelişmeler, ışığın kırılması ile ilgili 19. yüzyılda Fresnel tarafından geliştirilen formüllerle ilerleyerek elipsometre cihazının geliştirilmesini sağlamıştır. Elipsometre cihazının temelinde makro-elektronikten yarıiletken endüstrisine ve biyolojiye kadar birçok farklı alanda uygulamaya sahip ve çok yönlü bir optik teknik olan elipsometri tekniği vardır. Bu teknik, polarize ışık ile bir numunenin dielektrik özellikleri, tabaka kalınlığı, optik sabitleri (kırılma indisi ve sönüm katsayısı), kimyasal bileşimi, kristalleşmesi, anizotropisi ve homojenliği gibi birçok özelliği hakkında bilgi veren ilk tahrip edici olmayan teknik olarak bilinir.

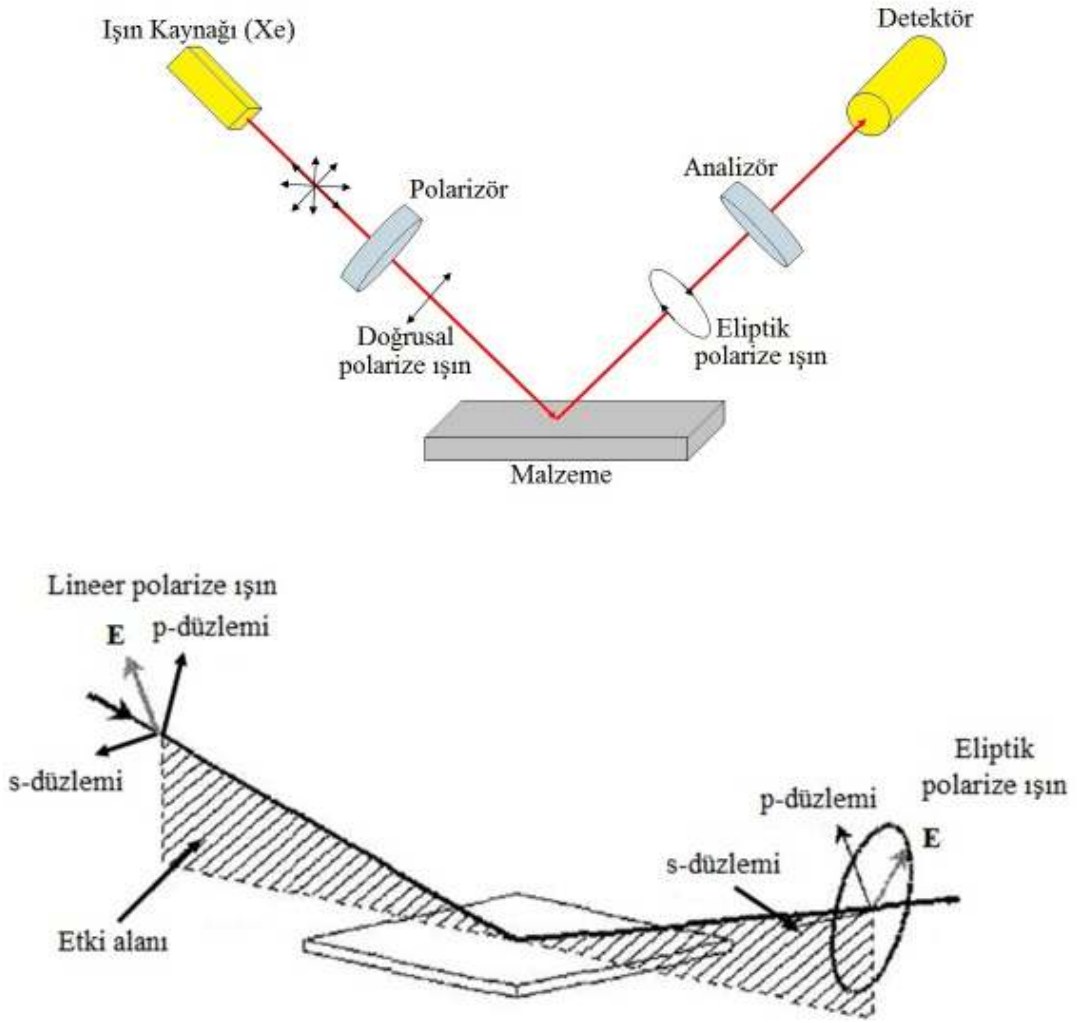
Elipsometri tekniği yaklaşık bir yüzyıldır bilinir ve yarıiletkenler, düz panel göstergeler, optik kaplamalar ve polimer film endüstrisinde uygun kullanıma sahiptir. Bununla birlikte, elipsometri tekniği numune yüzey özelliklerindeki küçük değişikliklere karşı duyarlı olduğu için, doku boyunca malzeme taşınımı konusundaki incelemelerde yani biyoloji ve tıp gibi diğer disiplinlerde de uygun bir teknik haline gelmiştir.

Elipsometri tekniğinin başlıca avantajları şöyledir:

- Yüksek doğruluk ve tekrarlanabilirlik,
- Referans örneğe ihtiyaç duyulmaması,
- Her dalga boyunda iki değer ölçüldüğü için örnek hakkında daha çok bilgi vermesi,
- Yüzeyde hasar oluşturmaması.
- Tekli veya çoklu tabakalar için birkaç angstromdan onlarca mikrona kadar kalınlık belirlenmesine imkan sağlaması.

Elipsometre cihazı yaygın olarak tek dalga boylu elipsometre ve spektroskopik elipsometre olmak üzere iki biçimde üretilir. Tek dalga boylu elipsometre cihazlarının en önemli özelliği malzemenin yapısı iyi tanımlandığında bir kaç angstroma kadar kalınlık belirleme imkanı sağlamasıdır. Tek dalga boylu elipsometre cihazlarında genellikle HeNe lazer ışın kaynağı kullanılır. Spektroskopik Elipsometre (SE) cihazlarında ise genellikle ışın kaynağı olarak kullanılan ksenon lambanın önüne bir monokromatör yerleştirilerek ışın farklı dalga boylarına ayrılır ve böylece geniş bir dalga boyu aralığında spektroskopik ölçümler alınır. Spektroskopik elipsometrenin üstünlüğü çok katmanlı yapıların kalınlıklarını da belirleyebilmesi ve malzemenin optik sabitlerini verebilmesidir. Buna karşılık tek dalga boylu elipsometre genellikle geçirgen tek katlı filmlerin kalınlıklarını ölçmek için kullanılır ve diğer film tabakalarının özellikleri biliniyorsa çok katlılar için de ölçüm yapılabilir (Tompkins, et al., 1999).

Elipsometre cihazının farklı tipleri geliştirilmesine rağmen, temelde hepsi aynı elemanları içerir ve genel olarak yansıma veya geçirme sonrası kutuplanmış bir dalga vektörünün polarizasyon durumunun ölçülmesini ve bunu modifiye eden optik sistem hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Lineer polarize ışın yüzeye gönderilerek, ışının incelenen optik sistemle etkileşmesi sağlanır. Bu etkileşme, monokromatik ve polarizasyon durumu belli olan ve istenilen gelme açısı altında gönderilen ışının polarizasyon durumunu değiştirir, eliptik polarize ışın elde edilir ve ışın belli bir açı ile sınır yüzeyinden yansır ya da geçer. Şekil 4.5' de sınır yüzeyinden yansıyan polarize ışın gösterilmektedir.



Şekil 4.5. Sınır yüzeyinden yansıyan polarize ışın.

Elektromanyetik dalganın polarizasyon durumu, elipsometrik parametreler olarak bilinen Ψ ve Δ değerleri ile verilir. Bu değerler, gelme düzlemine paralel polarize olan kompleks yansımaya katsayısı \tilde{R}_p ve dik polarize olan kompleks yansımaya katsayısı \tilde{R}_s ile aşağıdaki şekilde bağlantılıdır.

$$\rho = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} = f(n_f, n_c, \phi, d, \lambda, k) \quad (4.10)$$

Kompleks yansıma katsayısı oranı ρ , filmin ve camın (tabanın) kırılma indisleri (n_f ve n_c), ışının gelme açısı (ϕ), malzeme kalınlığı (d), ışının dalga boyu (λ) ve sönüm katsayısının (k) bir fonksiyonudur. R_p değerinin R_s değerine oranı, yani genliklerin oranı, elipsometrik Ψ parametresinin ifadesini verir.

$$\tan \psi = \frac{R_p}{R_s} \quad (4.11)$$

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

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \quad (4.12)$$

Burada Δ_p ve Δ_s sırasıyla R_p ve R_s nin fazlarıdır. Böylece Δ terimi, ölçümleri çok hassas hale getiren faz bilgileri içerir. Elipsometrik parametrelerle Frensel katsayıları arasında ilişki kurulabilir. Elipsometrik parametreler direkt olarak elipsometreden okunan büyüklükler değildir. Elipsometre üzerinden okunan R_p ve R_s değerlerinden elipsometrik parametreler Ψ ve Δ ya geçiş yapabilmek için kullanılan çeşitli hesap teknikleri vardır. Ψ ve Δ terimlerinden kırılma indisi veya kalınlık gibi parametrelerin elde edilebilmesi için incelenecek yapı hakkında bilgi veren bir optik model tanımlamak gerekir. Bu optik model yüzeye ait n , k ve d gibi teorik bilgileri içerir. Optik modeldeki bilinmeyen parametrelerden kalınlık ve model parametreleri değiştirilerek deneysel verilere en uygun olana yaklaşılmaya çalışılır. Regresyon algoritmaları deneysel veri ile model arasındaki farkı en aza indirmek için kullanılır. Film kalınlığı ve optik sabitleri belirlemek için, ölçülen değerler ve teorik model arasında en iyi uyum (fitting) sağlanmalıdır (Legaya, et al., 2007).

Malzemenin geçirgen olduğu bölgede sağlıklı sonuçlar veren Cauchy denklemi elipsometrik veri analizinde yaygın olarak kullanılan bir optik modeldir. Kırılma indisi için Cauchy denklemi;

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (4.13)$$

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

$$k(\lambda) = A_k e^{B_k(E-E_b)} \quad (4.14)$$

ifadesi ile verilir. Burada A_k ve B_k Urbach parametreleridir ve

$$E \approx \frac{1240}{\lambda} \quad \text{ve} \quad E_b \approx \frac{1240}{\lambda_b} \quad (4.15)$$

olarak verilir. Dalga boyu birimi nm ve enerji birimi de eV olarak alınır.

Spektroskopik elipsometre cihazı ile bir malzemenin kalınlığı ve optik sabitleri şöyle belirlenir:

- Seçilen bir dalga boyu aralığında ve gelme açısında Ψ ve Δ değerleri ölçülür.
- İncelenecek yapının bir optik modeli tanımlanır ve bu modelin optik özellikleri tahmin edilir.
- Bu optik modelden deneysel verilere karşılık gelecek teorik veriler elde edilir.
- Teorik ve deneysel veriler karşılaştırılır. Teorik ve deneysel verilerin uyumu için optik modelde film kalınlığı ve model parametreleri değiştirilir.

- Deneysel ve teorik verilerin uyumu sağlandıktan sonra numunenin film kalınlığı, kırılma indisi ve sönüm katsayısı elde edilir.

İncelenen numunede depolarizasyon etkisinin olması durumunda, elipsometrede kullanılan tamamen polarize olmuş ışık, kısmi polarize ışığa dönüşür. Numune yüzeyindeki yüksek pürüzlülük nedeni ile ortaya çıkan yüzey saçılmaları ve numuneye gelen ışığın gelme açısındaki değişim, monokromatörün sonlu bant genişliğinin neden olduğu dalga boyu değişimi, bir taban üzerine oluşturulan ince filmin kalınlığının homojen olmaması ve kullanılan tabanın ışığı soğurmasının oldukça düşük ($k \sim 0$) olması nedeni ile ortaya çıkan geri yüzey yansımaları kısmi polarizasyona sebep olabilir. Bu durumda elipsometredeki ölçüm hataları artar ve deneysel sapmalar meydana gelir. Ayrıca deneysel sapmalarda numune yapısı da önemli bir rol oynar.

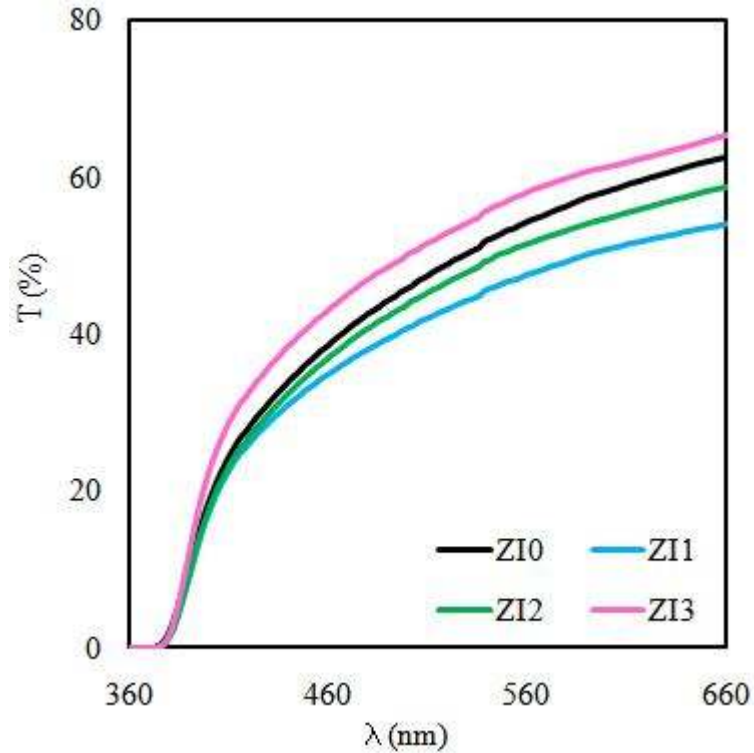
Bazı durumlarda deneysel ve teorik elipsometre verileri arasında iyi bir uyum sağlanamayabilir ve düşük MSE değeri elde edilemeyebilir. Bu durumun nedenleri şunlar olabilir:

- a) Ölçülen elipsometrik veriler yanlıştır
- b) Veri analizinde kullanılan model uygun değildir
- c) Numunede depolarizasyon etkisi olabilir.

4.4. ZnO:Ir Filmlerinin Optik Özellikleri

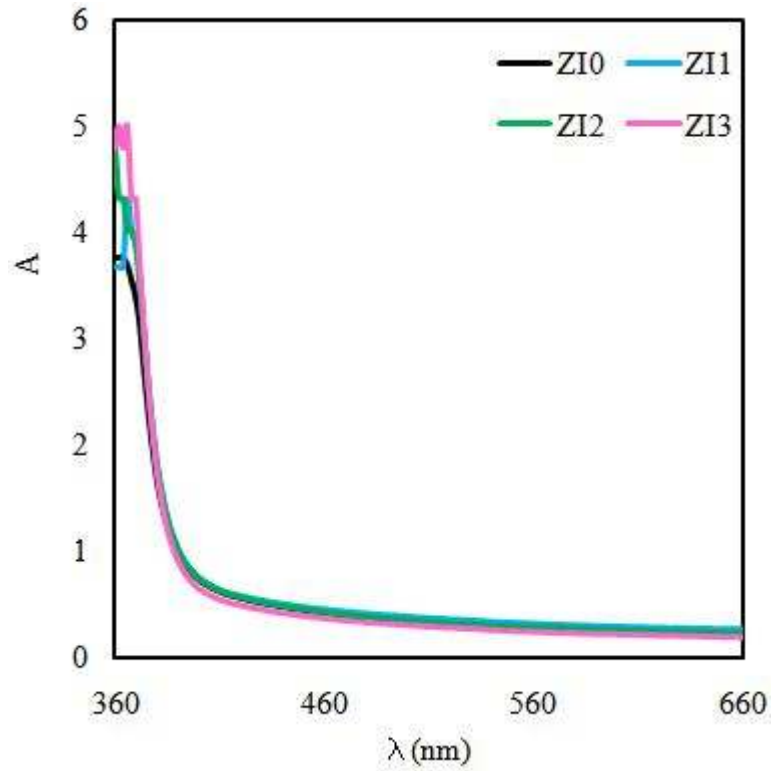
ZnO:Ir filmlerinin 360-660 nm dalga boyu aralığında UV spektrometresi ile alınan geçirgenlik spektrumları Şekil 4.6' da verilmektedir. Spektrumlardan tüm filmlerin geçirgenlik değerlerinin uzun dalga boylarında yüksek olduğu ve saydam malzemeler olarak davranış sergilediği görülmektedir. Filmlerin geçirgenlik değerleri yaklaşık 450 nm' den daha kısa dalga boylarında soğurma özelliklerinin artmasından dolayı keskin bir şekilde azalmaktadır. Geçirgenlik değerlerinde keskin azalışın gözlemlendiği bu bölgeler, filmlerin temel soğurma bölgeleridir ve Ir katkı oranına bağlı

olarak temel soğurma bölgelerinde belirgin bir kayma ya da bant kenarlarında önemli bir değişim dikkat çekmemektedir. Ayrıca %4 ve %8 Ir katkılı ZI1 ve ZI2 filmlerinde geçirgenlik değerleri azalırken, %12 Ir katkılı ZI3 filmlerinde geçirgenlik değerlerinin arttığı göze çarpmaktadır. ZnO:Ir filmlerinin geçirgenlik değerlerindeki değişimlerin filmlerin iç kısımlarındaki ve yüzeylerindeki saçılmalardan kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Bölüm 6.4.2' de verilen AFM görüntülerinden anlaşılabilir gibi, Ir katkılı filmlerde yüzeyde yığılma şeklindeki oluşumlar fazladır ve dolayısı ile pürüzlülük değerleri yüksektir. Bu durum yüzeyde yansıma ve saçılma yoluyla kayıplara sebep olacaktır. ZI1 ve ZI2 filmleri için geçirgenlik değerlerinin düşük olmasının bu durumdan kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz. ZI3 filmleri ise yapısal özellikler açısından kristalleşme seviyesi en yüksek ve ZI0 filmleri dahil diğer filmlere göre en az deformasyon içeren malzemedir. ZI3 filmlerinin yüksek geçirgenlik değerlerinin özellikle bu filmin iç kısımlarındaki saçılma yolu ile gerçekleşen kayıpların az olmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz.



Şekil 4.6. ZnO:Ir filmlerinin geçirgenlik spektrumları.

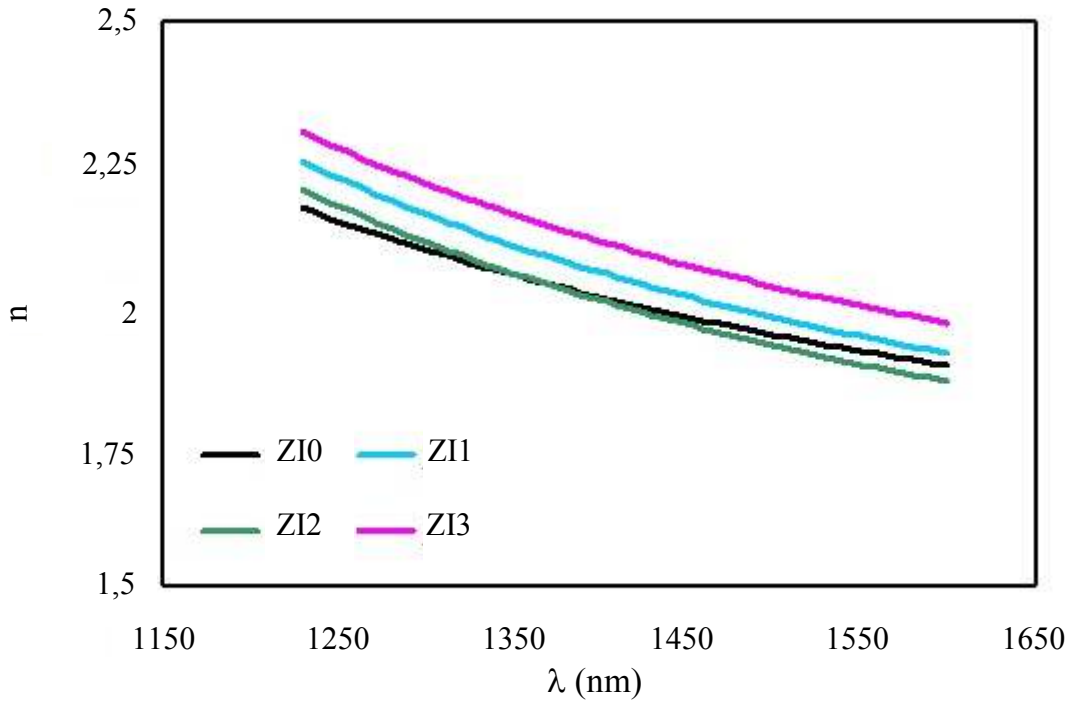
ZnO:Ir filmlerinin absorptans spektrumları Şekil 4.7' de verilmektedir. Absorptans spektrumları incelendiğinde, tüm filmlerin kısa dalga boylarında yüksek soğurma özelliklerinden dolayı opak malzemeler olarak davrandıkları ve temel soğurma kenarlarında Ir katkısı ile önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.7. ZnO:Ir filmlerinin absorptans spektrumları.

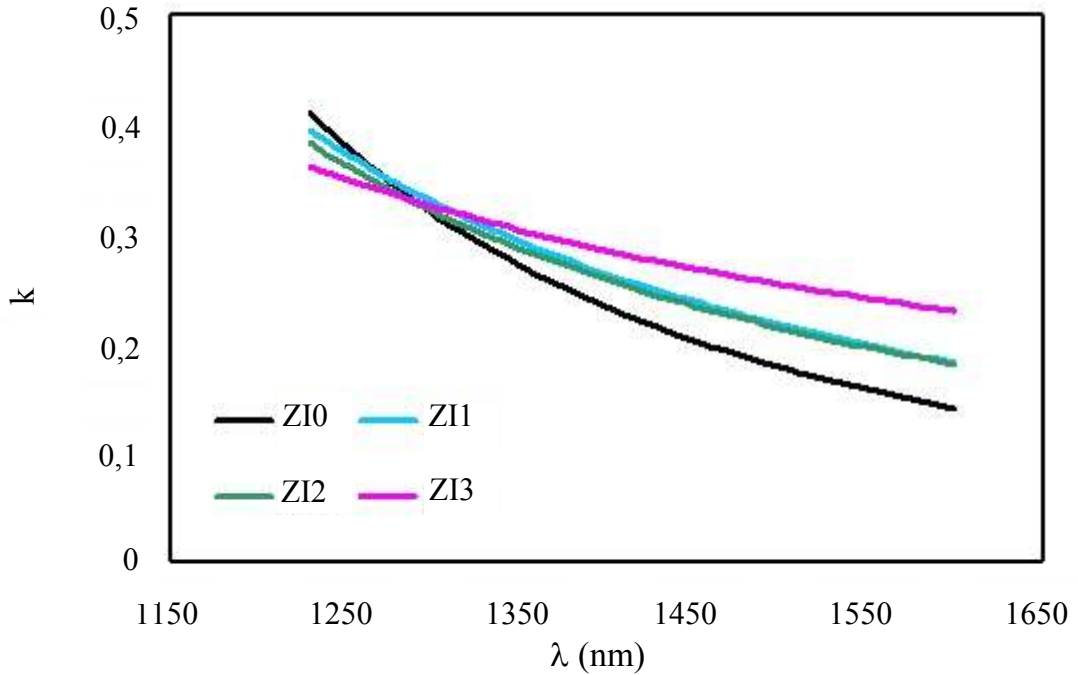
Daha önceden belirtildiği gibi tüm filmlerin spektroskopik elipsometre cihazı ile 1200-1600 nm dalgaboyu aralığında Δ spektrumları alınmış ve deneysel verilerin Cauchy-Urbach modeli ile elde edilen teorik Δ değerleri ile uyumu sağlanarak, tüm filmlerin kalınlıkları belirlenmişti. Cauchy-Urbach modelinin bir avantajı, sadece filmlerin kalınlıklarının belirlenmesini sağlaması değil, aynı zamanda belirtilen dalga boyları arasında filmlerin kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinin de belirlenmesine imkan vermesidir.

ZnO:Ir filmlerinin elipsometri tekniği ile belirlenen kırılma indisi spektrumları Şekil 4.8’ de verilmektedir. Kırılma indisi spektrumlarından uzun dalga boylarında çalışıldığı için, filmlerin kırılma indisi değerlerinin artan dalga boyu ile hafif azaldığı ve bu durumun tüm malzemelerde benzer formda olduğu görülmektedir. Kırılma indisi değerlerinin bu şekilde değişimi tüm filmler için normal dispersiyon olayının gerçekleştiğini göstermektedir. Katkı oranı açısından bakıldığında, %4 ve %12 Ir katkılı ZI1 ve ZI3 filmlerinde kırılma indisi değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durumun belirtilen Ir katkı oranlarında ZnO filmlerindeki elektronların polarizasyon kabiliyetlerinin artmasından dolayı gelen polarize ışık ile malzemedeki elektronların daha fazla etkileşmesinden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca Zn elementine göre daha ağır bir element olan Ir elementinin yapıya girmesi ile elektron sayısı artacağı için, kırılma indisi değerlerinin de artabileceği söylenebilir. Ancak %8 Ir katkılı ZI2 filmleri için kristal yapıdaki deformasyonun diğer Ir katkılı filmlere göre daha çok olmasından dolayı bu filmdeki yoğunluğun kırılma indisi üzerinde etkili olduğunu düşünmekteyiz.



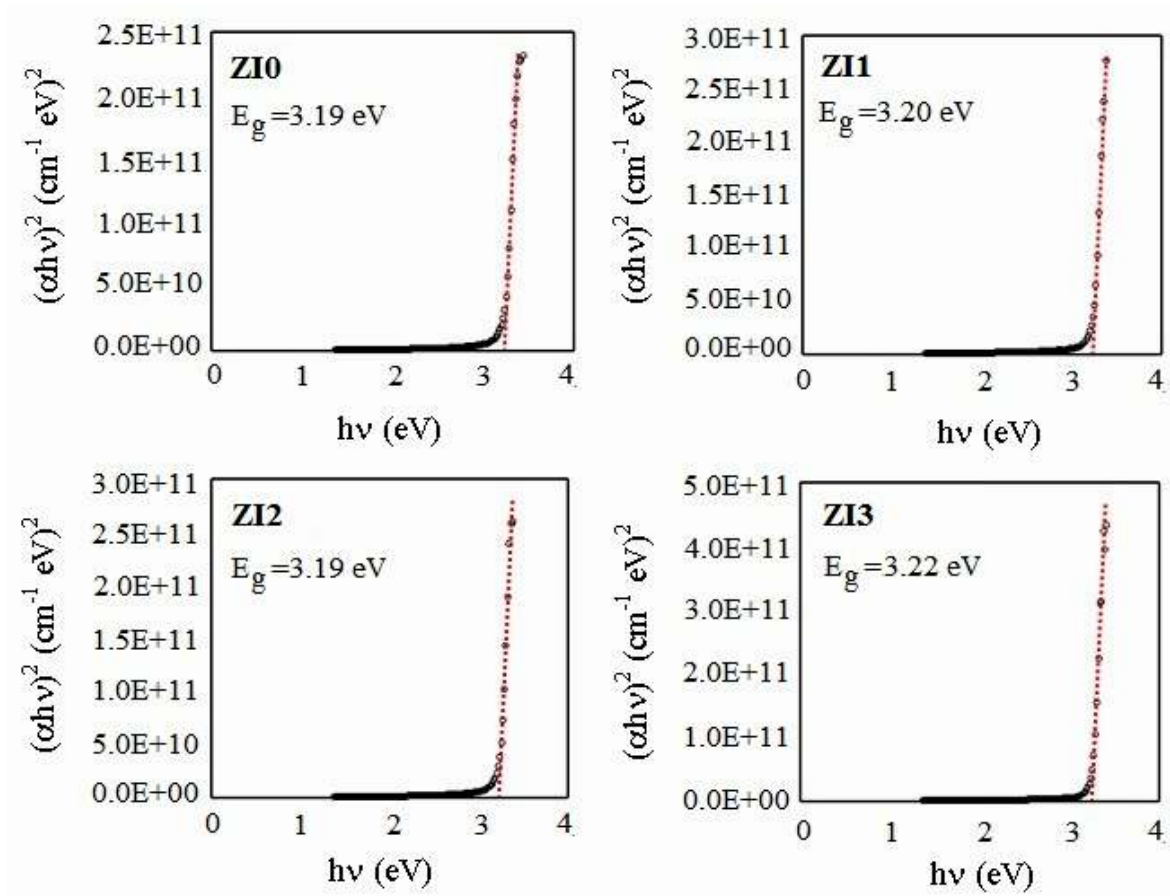
Şekil 4.8. ZnO:Ir filmlerinin kırılma indisi spektrumları.

Şekil 4.9’ da ZnO:Ir filmlerinin sönüm katsayısı spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde, sönüm katsayısı değerlerinin düşük olduğu ve artan dalga boyu ile bir azalmanın olduğu belirlenmiştir. Filmlerin geçirgen davrandığı bu dalga boyu aralığında sönüm katsayısı değerlerinin düşük olması beklenen bir durumdur. Çünkü sönüm katsayısı değerleri numunedeki soğurmanın bir ölçüsüdür. Özellikle uzun dalga boylarında katkısız ZIO filmlerinin sönüm katsayısı değerlerinin düşük olduğu ve yapıya Ir elementinin girmesi ile değerlerin arttığı göze çarpmaktadır. Zn elementine göre daha ağır bir element olan Ir elementinin yapıya girmesinin, fononlar tarafından saçılmalar sonucunda ışık kaybının artmasına ve sönüm katsayısı değerlerinin katkısız ZnO filmlerine göre yüksek olmasına sebep olduğunu düşünmekteyiz.



Şekil 4.9. ZnO:Ir filmlerinin sönüm katsayısı spektrumları.

ZnO:Ir filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenebilmesi için optik metot kullanılmıştır. Bunun için; Şekil 4.7' de verilen absorpsiyon spektrumlarından faydalanılarak $\alpha=A/d$ ifadesinden her bir film için lineer soğurma katsayıları hesaplanıp, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişim grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin lineer kısımlarının doğrultularının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da kestiği noktaların enerji değerleri filmlerin yasak enerji aralıkları olarak belirlenmiştir. ZI filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri Şekil 4.10' da verilmektedir. Bu grafiklerden ZI filmlerinin direkt bant aralıklı malzemeler oldukları belirlenmiştir. Bu özellik fotovoltaik güneş pili uygulamalarında istenen bir özelliktir. Bant aralığı değerleri incelendiğinde ise Ir katkısı ile filmlerin bant aralığı değerlerinde önemli bir değişim olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.10. ZnO:Ir filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri.

5. ZnO:Ir FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZDİRENÇLERİ

5.1. Giriş

Yarıiletken malzemelerin gerek güneş pillerinde gerekse optoelektronik cihazlarda yüksek verimlilikle kullanılabilmesi için, bu malzemelerin uygun elektriksel özelliklere sahip olması gerekir. Örneğin, düşük elektriksel özdirenç ve yüksek optiksel geçirgenlik fotovoltaik güneş pillerinde kullanılan yarıiletken malzemelerde istenilen en önemli özelliklerdir (Askeland, 1998). Günümüzde teknolojik uygulamalarda kullanılacak olan şeffaf iletken oksit filmlerin elektriksel iletkenliklerini açıklayabilmek için birçok araştırma yapılmaktadır. Filmleri elde etmek için kullanılan teknikler, üretim parametreleri, katkı türü/miktarı, çözeltinin pH değeri ve filmlerin kalınlıkları gibi özellikler üretilen malzemelerin elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkileyen faktörlerdir. (Sorar, 2008)

Bu bölümde ZnO:Ir filmlerinin iki-uç tekniği kullanılarak elektriksel iletkenlikleri belirlenmiş ve Ir katkı oranının etkisi araştırılmıştır.

5.2. Bir Yarıiletken Malzemenin Elektriksel Özellikleri

Birçok saf ve mükemmel yarıiletkenlerin kristalleri mutlak sıfır sıcaklıkta yalıtkan olarak davranırlar. Yarıiletkenlerin karakteristik özellikleri genellikle ısıtılmalara, safsızlıklara, örgü kusurlarına ve saçılmalara bağlı olarak değişim gösterir.

Pratikte malzemeler elektriksel iletkenlikleri ile belirlenir. Oda sıcaklığında elektriksel özdirençler yalıtkanlar için $\sim 10^{14}$ - 10^{22} Ωcm , iyi iletkenler için $\sim 10^{-8}$ - 10^{-6}

Ωcm ve yarıiletkenler için ise $\sim 10^{-3}-10^9 \Omega\text{cm}$ arasında değişir. Elektriksel iletkenlik malzemelerde oluşan bağlara güçlü bir şekilde bağlıdır. Metallerde görülen metalik bağlar serbest elektronların oluşmasına neden olur ve bu elektronlar bir elektrik alan altında rahatlıkla hareket ederek elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Dolayısıyla bu malzemelerin elektriksel iletkenlikleri yüksektir. Diğer bağ tiplerinde ise valans elektronları belli atomlara, iyonlara veya kovalent bağda olduğu gibi atom çiftlerine sıkı bir şekilde bağlı bulunmaktadır. Bu malzemeler dolayısıyla yalıtkandır. Aynı tip bağlara sahip birçok malzeme farklı elektriksel özellik de gösterebilmektedir. Örneğin silisyum ve elmas her ikisi de kovalent bağla oluşurlar ve benzer kristal yapıya sahiplerdir. Ancak, özellikle yüksek sıcaklıklarda silisyum makul ölçülerde iyi bir iletken iken, elmas çok iyi bir yalıtkandır. Elektriksel iletkenlikteki bu değişim bant yapılarından kaynaklanmaktadır (Turton, 2005).

Bir yarıiletkenin elektriksel öz direnci kuvvetli bir şekilde sıcaklığa bağlıdır. Yarıiletkenlerin bu özelliklerinden faydalanılarak yapılan aygıtlar transistörler, doğrultucular, modülatörler, detektörler, termistörler ve fotosellerdir (Şat, 2010).

Bilindiği gibi, yarıiletkenlerde hem iletim bandındaki serbest elektronlar hem de valans bandındaki holler elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Hollerin yükü elektronun yüküne eşittir fakat pozitif işaretlidir. Böylece hollerin varlığı malzemenin iletkenliğini de etkileyecektir. Bir yarıiletkene bir elektrik alan uyguladığında elektronlar elektrik alanına zıt yönde, holler ise elektrik alan ile aynı yönde hareket ederler. Bu iki takım parçacık zıt polariteli yüklere sahip olduklarına göre, toplam akım elektron ve hol akımlarının toplamına eşittir. İletkenlik ifadesi olan;

$$\sigma = n e \mu \quad (5.1)$$

denklemini kullanılarak bir yarıiletken malzemenin toplam iletkenliği

$$\sigma = |e|(n\mu_e + p\mu_h) \quad (5.2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada n ve p elektronların ve hollerin konsantrasyonunu, μ_e ve μ_h ise elektronların ve hollerin mobilitelerini göstermektedir. Serbest elektronların ve hollerin mobiliteleri;

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} \quad \text{ve} \quad \mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h^*} \quad (5.3)$$

olarak verilir. Elektrik akım yoğunluğu ise elektronların ve hollerin akım yoğunluklarının toplamına eşittir (Hook and Hall, 1999).

$$j = (ne\mu_e + pe\mu_h)E = \left(\frac{ne^2\tau_e}{m_e^*} + \frac{pe^2\tau_h}{m_h^*} \right) E = \sigma E \quad (5.4)$$

Bir yarıiletken malzemenin elektriksel özelliklerinin incelenmesi için, öncelikle omik kontak oluşturulması ve akım-voltaj ($I-V$) karakteristiklerinin elde edilmesi gerekir. Metal ve yarıiletken arasındaki omik kontakın direnci, yarıiletkeninki ile kıyaslandığında ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Omik kontak; yarıiletken malzemenin n veya p -tipi olmasına göre, yarıiletkenin iş fonksiyonunun metalin iş fonksiyonundan büyük veya küçük olmasına bağlı olarak iki şekilde oluşturulabilir (Kao and Hwang, 1979). Elde edilen $I-V$ karakteristiklerinden yararlanılarak ise; yarıiletkenin elektriksel iletim mekanizması ve elektriksel özdirenci hakkında bilgi edinilir.

Yarıiletkenlerde çeşitli kusurlardan ve katkı atomlarından kaynaklanan ve yasak enerji aralığı içinde dağılan sığ ya da derin tuzak seviyeleri oluşabilir. Bir yarıiletkenin akım-voltaj karakteristiği $I \sim V^m$ ifadesine bağlı olarak, $m \sim 1$ ise omik iletim ve $m \sim 2$ ise SCL (Space Charge Limited) iletim özelliği gösterir. Omik iletimde, akımı kristalin kendi serbest taşıyıcıları oluşturur ve kristal içerisine metal kontakten enjekte edilen

serbest taşıyıcı yoğunluğu ihmal edilebilecek kadar küçüktür. *SCL* iletimde ise metal kontak tarafından kristale enjekte edilen taşıyıcı yoğunluğu kristalin kendi taşıyıcı yoğunluğundan fazladır ve bu iletimin gözlenmesi tuzakların varlığı hakkında bilgi verir.

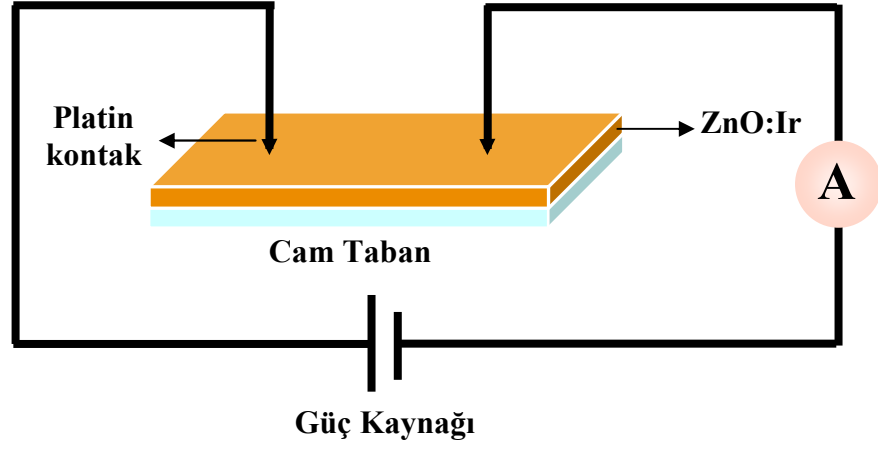
5.3. Özdirenç Belirleme Teknikleri

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için yaygın olarak iki uç, dört uç ve Van der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Malzemedan akım geçerken, belirli bir bölgesinde elektriksel potansiyel farkı ölçümleri, bu yöntemlerin temelini oluşturur. İki uç ve dört uç ölçüm yöntemleri için malzemenin şekli tam olarak belirli olmalıdır. Ancak Van der Pauw yönteminde kullanılan malzemelerin şekli serbest olabilir.

İki uç tekniği, genellikle yüksek özdirence sahip yarıiletkenlerin özdirençlerinin veya iletkenliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Şekil 5.1’ de görüldüğü gibi iki metal kontağa sahip yarıiletken malzeme, ampermetre ve güç kaynağından oluşan basit bir elektrik devresi ile kontaklar arasına uygulanan voltaja karşılık akım değeri belirlenir. Elde edilen akım voltaj (I-V) değişim grafiğinin eğimi ve

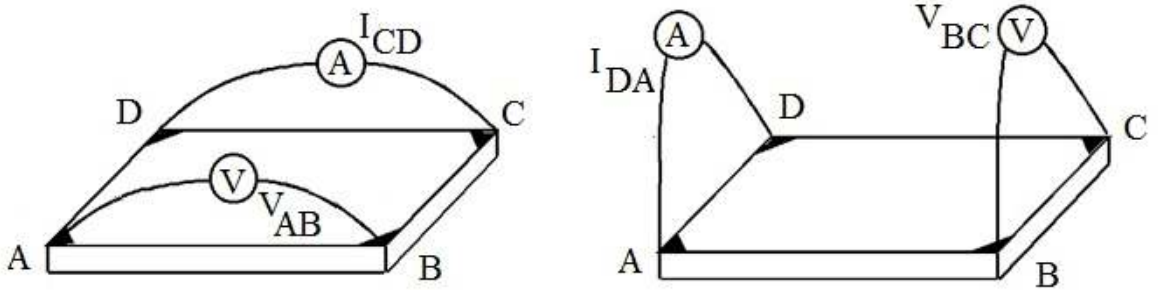
$$\rho = \frac{\Delta V}{\Delta I} \frac{d.l}{L} \quad (5.5)$$

ile verilen denklem kullanılarak özdirenç değeri hesaplanır. Burada; ΔV ve ΔI sırası ile voltaj ve akım değişimlerini, d malzemenin kalınlığını, l her bir kontağın uzunluğunu ve L ise iki kontak arası uzaklığı göstermektedir.



Şekil 5.1. İki uç tekniği ile oluşturulan düzeneğin şematik diyagramı (Ketenci, 2010).

Van der Pauw tekniği, yarıiletken teknolojisinde sıkça kullanılmaktadır. Dört tane çok küçük omik temas yeri çevre plakalar üzerinde tercihen köşelerde bulunmaktadır. Dikdörtgen şeklinde bir Van der Pauw konfigürasyonu Şekil 5.2’ de gösterilmektedir. Özdirenç ölçümü şekilde gösterildiği gibi, numunenin dört köşesine yerleştirilen kontaklar ile yapılır. Burada V_{AB} ve V_{BC} sırası ile A-B ve B-C kontakları arasından ölçülen gerilimi, I_{CD} ve I_{DA} ise C-D ve D-A kontakları arasına sürülen akımı göstermektedir.



Şekil 5.2. Dikdörtgen şeklinde bir Van der Pauw konfigürasyonu (Akyüz, 2005).

Araştırmacıların çoğu numune geometrisine daha az bağlı olmasından dolayı özdirenç ölçümlerinde Van Der Pauw metodunu kullanmaktadırlar. Bu metot Van Der Pauw tarafından 1958 yılında yayınlanmıştır. Özdirenç belirlenmesinde,

$$R_{ABCD} = \frac{V_{AB}}{I_{CD}} \quad (5.6)$$

$$R_{BCDA} = \frac{V_{BC}}{I_{DA}} \quad (5.7)$$

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{R_{ABCD} + R_{BCDA}}{2} \right) f \left(\frac{R_{ABCD}}{R_{BCDA}} \right) \quad (5.8)$$

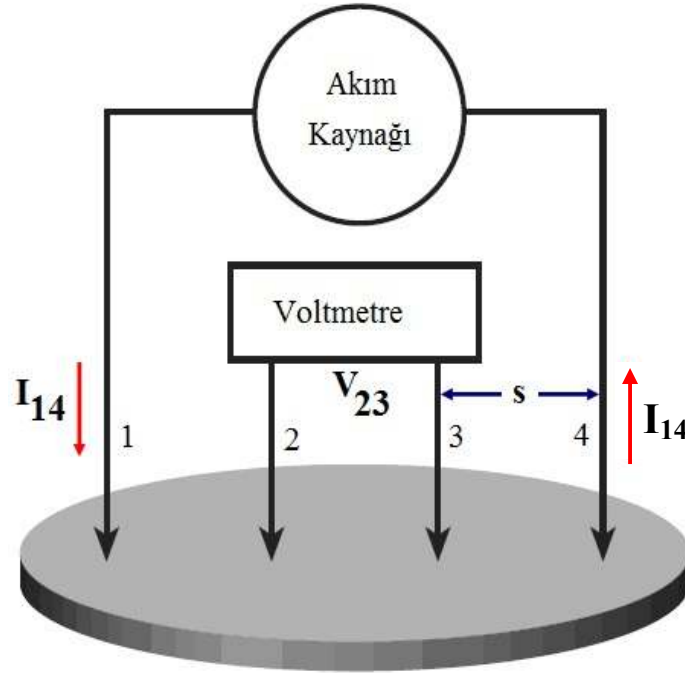
ile verilen ifadeler kullanılır. $f \left(\frac{R_{ABCD}}{R_{BCDA}} \right)$ fonksiyonu R_{ABCD}/R_{BCDA} oranına bağlıdır (Akyüz, 2005) .

Dört uç tekniği, iki uç metoduna alternatif olarak geliştirilmiş bir tekniktir ve yarıiletkenlerin özdirenç ölçümlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Dört uç tekniğini kullanmak için, numunenin en az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutu, kontak boyutundan daha büyük olmalıdır. Dört uç kullanımı iki uç kullanımına göre büyük bir avantaja sahiptir. Dört uç tekniğinde uçlardan ikisi akım kaynağı olarak kullanılırken, diğer ikisi gerilimi ölçmek için kullanılır. Gerilimi ölçmek için kullanılan tellerden akım geçmeyeceği için, bu teller üzerinde ve bağlantı ara yüzeyleri üzerinde gerilim düşmesi olmayacaktır. Böylece, bu uçlardan elde edilecek gerilim sadece malzemedeki akım geçmesi nedeniyle oluşur. Burada dikkat edilmesi gereken nokta gerilimin ölçüldüğü uçlar arasındaki numune direncinin, gerilim değerini ölçen cihazın iç direncine göre çok küçük olması gerektiğidir. Aksi durumda ölçüm cihazından da akım geçeceği için cihaz ve numune paralel bağlı iki direnç gibi çalışacaktır. Bu durum, ölçümün hatalı olmasına yol açar ve yalıtkan olan numunelerde direnç çok büyük olduğundan daha dikkatli olunması gerekir (Yılmaz, 2005).

Dört uç tekniği ilk olarak 1916 yılında Wenner tarafından, dünyanın öz direncini ölçmek amacıyla tasarlanmıştır ve Jeofizikte Wenner metodu olarak bilinir. Dört uç tekniği 1954 yılında Valdes tarafından yarıiletken silisyumun öz direnç ölçümleri için kullanılmıştır. Bu teknikte uçlar genel olarak eşit aralıklarla düzenlenmiştir fakat daha farklı dizilimler de mümkündür. Şekil 5.3’ de elektriksel öz direnç ölçümünde kullanılan dört uç tekniğinin şematik gösterimi verilmektedir. Bir akım kaynağı yardımıyla iki dış (1 ve 4) kontakta küçük bir (μA - mA) akım (I_{14}) geçirilir ve diğer iki iç (2 ve 3) kontak arasındaki potansiyel fark (V_{23}) ölçülür. Birbirinden eşit uzaklıkta (s) oluşturulan dört uç ölçüm düzeneği kullanıldığında, malzemenin öz direnci,

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} d k \quad (5.9)$$

bağıntısıyla verilir (5). Burada ρ öz direnç, V ölçülen gerilim, I uygulanan akım, d malzeme kalınlığı ve k ise malzeme geometrisine bağlı düzeltme faktörüdür. k kenar etkileri, kalınlık etkileri ve uç yerleştirme etkileri gibi düzeltmeleri yapar (Dieter, 1999).



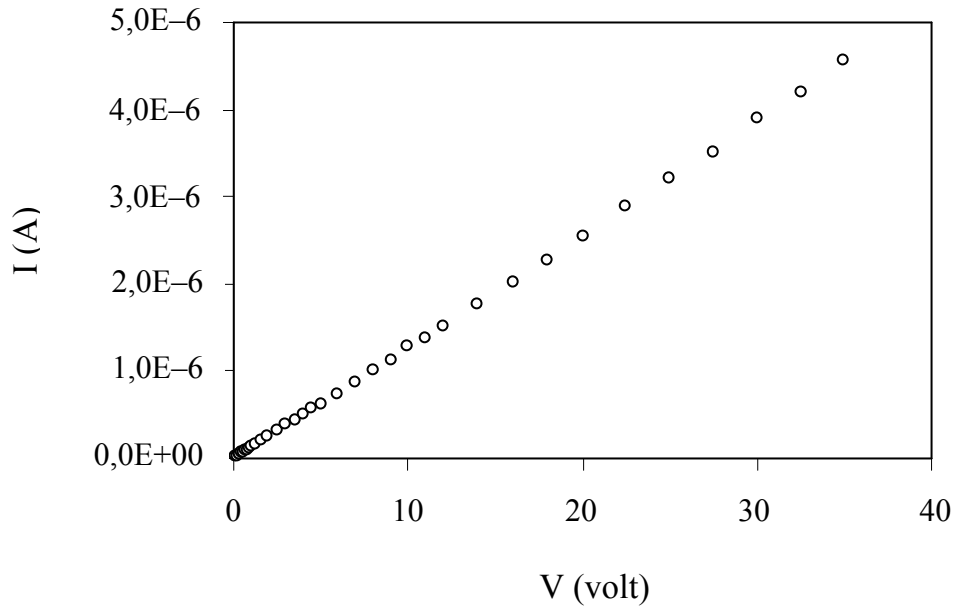
Şekil 5.3. Dört uç tekniği ile öz direnç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi (Dieter, 1999).

5.4. ZnO:Ir Filmlerinin Elektriksel Özdirençleri

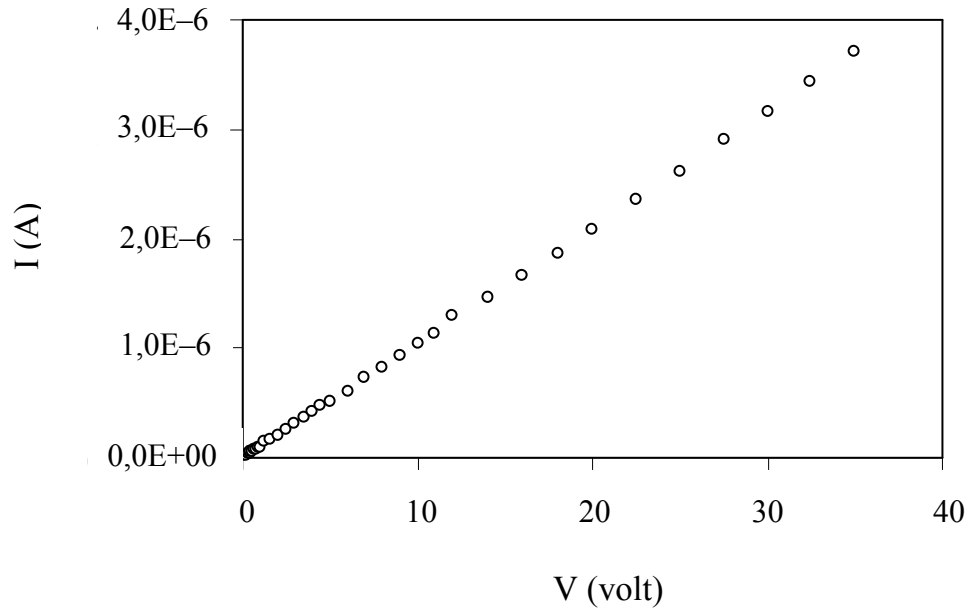
ZnO:Ir filmlerinin uygulanan voltaja bağlı olarak iletim mekanizmalarını ve elektriksel özdirençlerini-iletkenliklerini belirlemek için Şekil 5.1’de verilen sistem kullanılmıştır. Tüm filmler için metal kontaklar nokta kontak şeklinde platin uçlarla sağlanmıştır. Kontak uzunluğu ~0.1 mm’ dir ve kontaklar arası mesafe ZI0, ZI1, ZI2 ve ZI3 filmleri için sırası ile 2.5 mm, 3 mm, 1.5 mm ve 2 mm olarak ayarlanmıştır. ZnO:Ir filmlerinin I-V ölçümleri alınmış ve I-V karakteristikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden üretilen filmlerin iletim mekanizmaları incelenmiş ve iki uç metodu ile elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

ZnO:Ir filmlerinin I-V karakteristikleri Şekil 5.4-5.7’ de ve uygulanan voltaj aralığında logaritmik ölçekte belirlenen geometrik eğim (m) değerleri Çizelge 5.1’ de verilmektedir. Tüm filmlerin I-V karakteristiklerinden ve Çizelge 5.1’ den, katkısız ve Ir katkılı ZnO filmlerinde akımın uygulanan voltaja bağlı olarak lineer değişim sergilediği ve böylece omik iletimin etkin olduğu belirlenmiştir. Omik bölgede serbest taşıyıcılar materyal içerisine enjekte edilen taşıyıcılardan daha fazladır. Böylece akımı serbest yükler oluşturmakta ve metalden enjekte edilen yüklerin katkısı daha az olmaktadır. Ayrıca, tüm filmlerin I-V karakteristiklerinde bu çalışmada uygulanan voltaj aralığında tuzakların varlığını gösteren bölgelerin etkisi görülmemiştir.

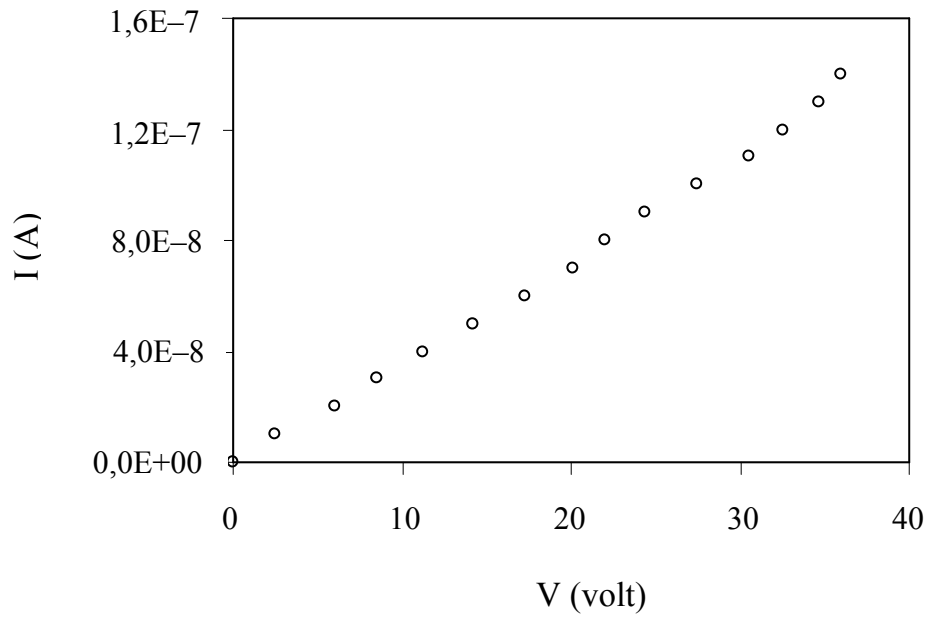
ZnO:Ir filmlerinin I-V karakteristikleri incelendiğinde ZnO filmleri içerisinden geçen akımın yüksek olduğu ve %4 Ir katkısı ile akım değerlerinde çok az bir düşüş olduğu belirlenmiştir. Ancak %8 ve %12 oranlarında Ir katkısı ile filmlerin akım değerlerinin önemli ölçüde azaldığı da dikkat çekmektedir. Bu durum Ir katkısı ile filmlerin iletkenlik değerlerinin azalacağını bir göstergesidir.



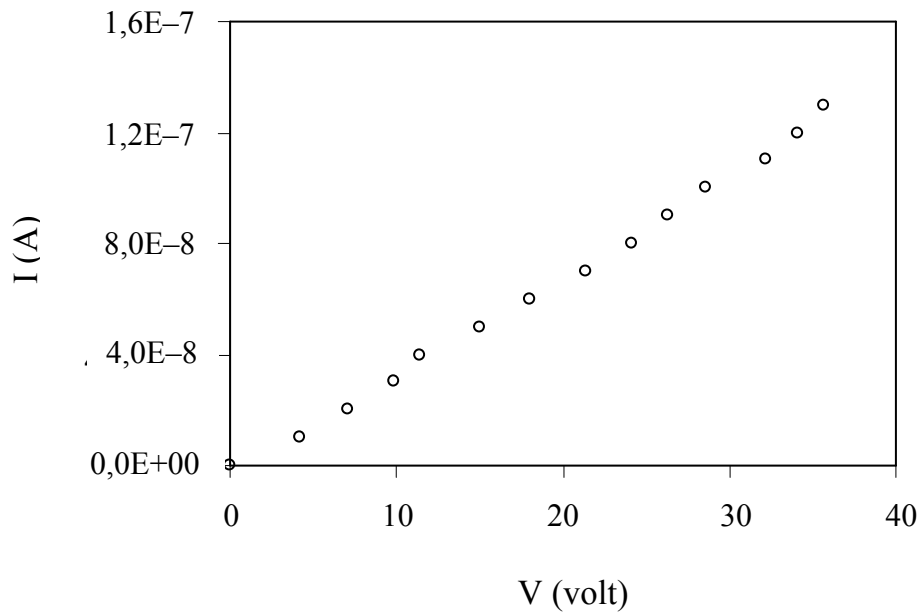
Şekil 5.4. ZI0 filmlerinin I-V karakteristiği.



Şekil 5.5. ZI1 filmlerinin I-V karakteristiği.



Şekil 5.6. ZI2 filmlerinin I-V karakteristiği.

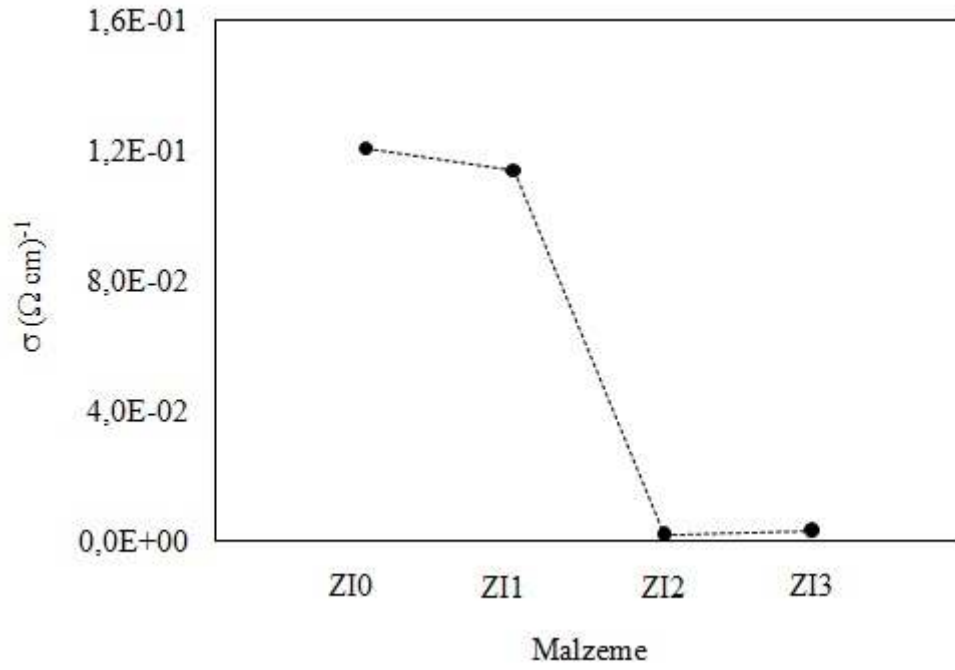


Şekil 5.7. ZI3 filmlerinin I-V karakteristiği.

ZnO:Ir filmleri için hesaplanan özdirenç ve iletkenlik değerleri Çizelge 5.1' de ve elektriksel iletkenlik ile özdirenç değerlerinin grafiksel değişimi ise Şekil 5.8' de verilmektedir. Çizelge 5.1 ve Şekil 5.8 incelendiğinde, ZnO filmlerinin elektriksel özdirenç değerinin %4 Ir katkısı ile önemli derecede değişmediği, ancak %8 ve %12 katkı oranlarında ise belirgin bir artışın olduğu göze çarpmaktadır. Özdirenç değerlerindeki bu artışa yapıdaki deformasyona bağlı saçılmalar veya taşıyıcı yoğunluğunun azalması sebep olabilir. Ancak XRD incelemelerinden de anlaşıldığı gibi yapıya Ir elementinin girmesi ile beraber kristalleşme seviyelerinde bir bozulma söz konusu değildir. Bununla birlikte aldığımız elektriksel ölçümler düzlemsel formda kontaklarla yapıldığı için, yüzey mobilitesi kavramı özdirenç üzerinde etkin bir rol oynayabilir. Bu yüzden ZI2 ve ZI3 filmlerindeki yüksek özdirenç taşıyıcı yoğunluğundaki azalmaya veya yüzey mobilitesinin saçılmalar yolu ile azalmasına bağlı olduğunu düşünmekteyiz. Bu durumda yapıya giren Ir elementinin akseptör etkisi yarattığı söylenebilir. Kawar ve ark. tarafından iridyum oksit filmleri üzerine yapılan bir çalışmada, kimyasal püskürtme tekniği ile ürettikleri filmlerin p-tipi elektriksel iletim gösterdiği belirtilmiştir (Kawar, et al., 2003). Bu çalışmada üretilen ZnO:Ir filmlerinin XRD desenlerinde iridyum oksit fazına rastlanılmamıştır. Ancak elemental analiz sonucunda yapıya Ir elementinin girdiği belirlenmiştir. Ir elementinin akseptör etkisi yaratarak serbest elektronların sayısını azalttığını ve böylece iletim bandındaki serbest elektron yoğunluğu azalırken, valans bandındaki serbest hol yoğunluğunun arttığını düşünmekteyiz. Bundan dolayı özellikle yüksek Ir katkı oranlarının filmlerin içinden geçen akımı ve elektriksel iletkenlik değerlerini azalttığı söylenebilir. Ayrıca farklı Ir katkı oranları denenerek, uygun Ir katkı oranının yakalanması ile p-tipi ZnO filmlerinin üretilebileceğini düşünmekteyiz.

Çizelge 5.1. ZnO:Ir filmlerinin geometrik eğim ve iletkenlik değerleri.

Malzeme	Eğim	σ (Ω cm) ⁻¹
ZI0	~ 0.998	1.21x10 ⁻¹
ZI1	~ 0.999	1.14x10 ⁻¹
ZI2	~ 0.996	1.59x10 ⁻³
ZI3	~ 0.997	2.84x10 ⁻³

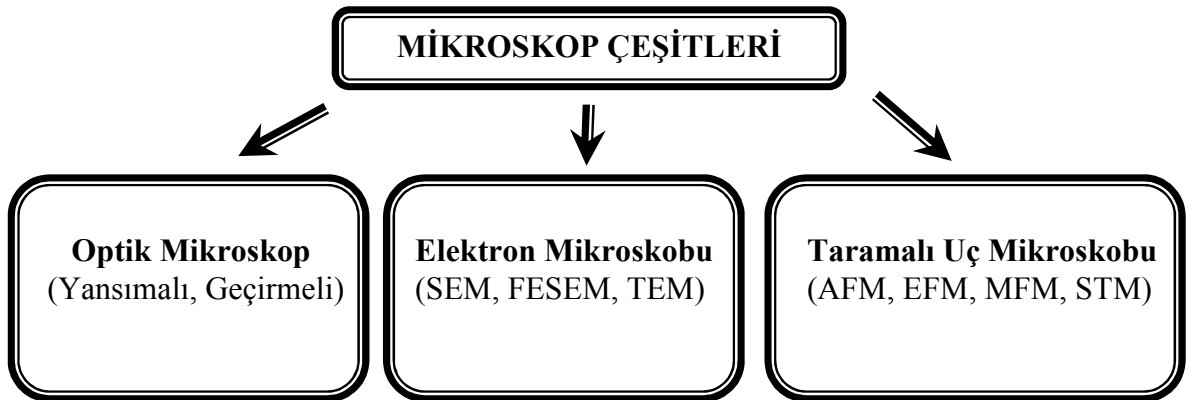


Şekil 5.8. ZnO:Ir filmlerinin elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi.

6. ZnO:Ir FİMLERİNİN YÜZEY ÖZELLİKLERİ

6.1 Giriş

Malzemelerin teknolojik uygulamalarda kullanım verimini etkileyen önemli faktörlerden biri yüzey özellikleridir. Üretilen malzemelerin yüzey özellikleri elektriksel ve optiksel parametreleri önemli derecede etkiler. Bu yüzden malzeme bilimi, jeoloji, biyoloji ve kimyanın birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük önem taşır. Malzemelerin yüzey özellikleri, makroskopik ve mikroskopik tekniklerle incelenir. Makroskopik inceleme optik mikroskop gibi düşük büyütme cihazlarıyla yapılır ve kısmen malzemelerin yapıları hakkında bilgi edinilebilir. Mikroskopik inceleme ise yüksek ayırt etme gücüne sahip elektron mikroskopları kullanılarak yapılır ve malzemenin yüzey özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi edinilebilir. Günümüzde yüzey ayrıntılarını atomik boyutta incelemek de mümkündür. (Skoog, et al., 1998). Şekil 6.1’ de malzeme analizinde kullanılan mikroskop çeşitleri verilmektedir. Bu teknikler kullanılarak malzemelerin tabana tutunması, homojenliği, yüzey kusurları ve yüzey pürüzlülüğü gibi yüzey özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.



Şekil 6.1. Yüzey analizinde kullanılan mikroskop çeşitleri.

Bu bölümde ZnO:Ir filmlerinin yüzey özellikleri FESEM ve AFM görüntüleri kullanarak incelenmiş ve ZnO filmlerinin yüzey özellikleri üzerine Ir katkısının etkisi araştırılmıştır.

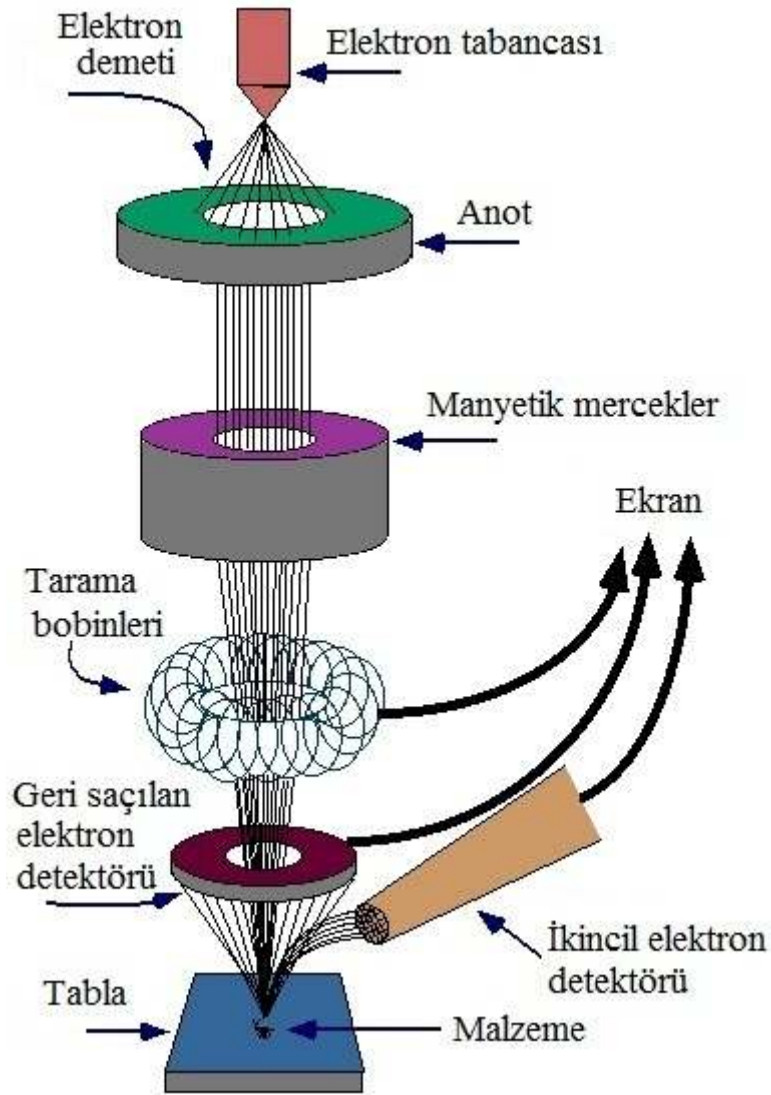
6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu

Günümüz teknolojisinde mikro yapılı malzemeleri görüntülemek, yüzey durumlarını incelemek, analiz etmek ve açıklamak için kullanılan cihazlardan biri taramalı elektron mikroskobudur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile malzemelerin faz dağılımları, tanelerin varlığı, homojenlikleri, gözenekli yapıları ve tabana tutunmaları hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür.

SEM malzemeleri görüntülemek için ışık yerine elektronları kullanan bir mikroskoptur ve yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilmesini sağlar. Bu şekilde malzemelerin birçok özelliği yüksek büyütme oranı ile analiz edilebilir. SEM’ de incelenecek malzemenin iletken olması gerekir ve malzemenin öz direnci yüksek ise malzemeler üzerine çok ince altın kaplanır. SEM’ in diğer bir önemli özelliği odak derinliğidir. 1000X büyütmede optik mikroskobun odak derinliği yalnızca 0.1 μm iken, taramalı elektron mikroskobunun odak derinliği 30 μm ’ dir. Büyütme miktarı ise 5X - 300000X arasında değişmektedir. Yüksek büyütme oranı, derinlemesine odaklama, yüksek çözünürlük, görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği ve örneğin kolay gözlemlenebilir olması SEM mikroskobunu birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında, mikro-elektronikte, biyolojide, tıp ve kriminal uygulamalarda ve sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde sıkça kullanılan bir araç yapmıştır.

SEM’ de görüntü, yüksek gerilim ile hızlandırılmış elektron demetinin numune üzerine odaklanarak yüzeyin taratılması sırasında, numune atomları tarafından kırınıma uğrayan elektron demetinin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital

sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Şekil 6.2’ de taramalı elektron mikroskopunun şematik diyagramı verilmektedir. Genel olarak bir SEM cihazında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif mercek, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatlar ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri bulunur. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır.



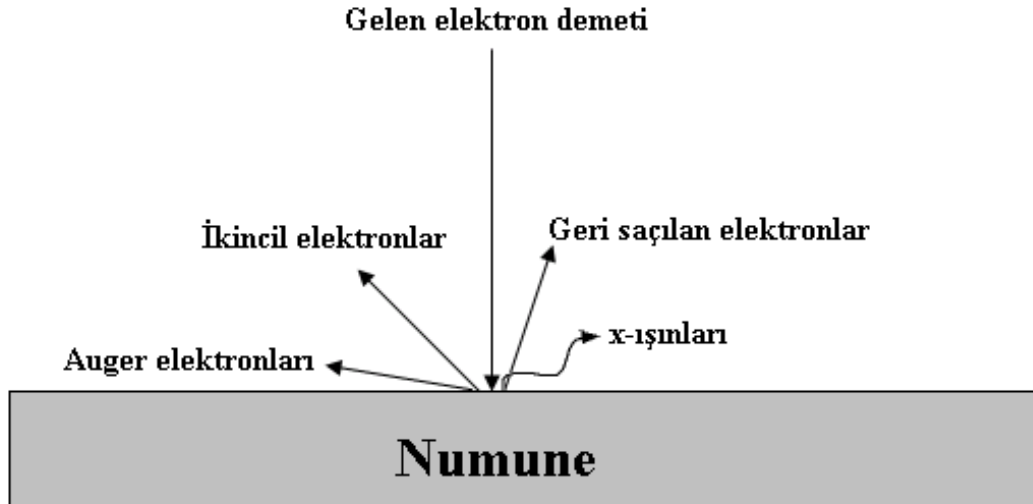
Şekil 6.2. Taramalı Elektron Mikroskopunun şematik diyagramı
(www.purdue.edu/emrsem.htm).

SEM mikroskobu ile aşağıda verilen bilgiler elde edilebilir:

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

Malzeme üzerine gelen elektron demetinin malzeme ile etkileşimi Şekil 6.3' de verilmektedir. Gelen elektronların malzeme atomlarından inelastik saçılması sonrası salınan elektronlara ikincil elektron denir. Bu elektronlar malzeme atomlarından zayıf bağlı elektronların koparılması sonucu oluşur. İkincil elektronların enerjisi tipik olarak 50 eV veya daha azdır. İkincil elektronlar malzeme odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar malzeme yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinliklerinden geldiği için, malzemenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Yüksek gerilim altında hızlandırılan elektron demeti malzeme yüzeyi ile etkileştiğinde, malzeme atomlarının iç kabuklarından bir elektron koparılır. Bu elektronun yerine dış kabuktan bir elektron gelir ve aradaki enerji değişimini dengelemek için bir elektron salınır. Bu elektrona Auger elektronu denir (www.chem.gmnl.ac.uk). Ayrıca malzeme üzerine odaklanan elektron demeti, malzeme atomları ile elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, malzeme atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak malzeme yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılan elektronlar olarak tanımlanır ve detektör ile toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Böyle bir görüntü geri saçılan elektron görüntüsü olarak tanımlanır. Geri saçılan

elektron miktarı, malzemedeki elementlerin atom numarasıyla orantılıdır. Geri saçılan elektronlar, ikincil elektronlara göre malzeme yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır. Ayrıca malzeme atomları ile elektron demeti arasındaki girişimler sonucu karakteristik X-ışınları da oluşabilir. Karakteristik ışınlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, malzemenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntem elektron mikroskop analizi veya elemental analiz olarak bilinir (www.host.nigde.edu.tr).

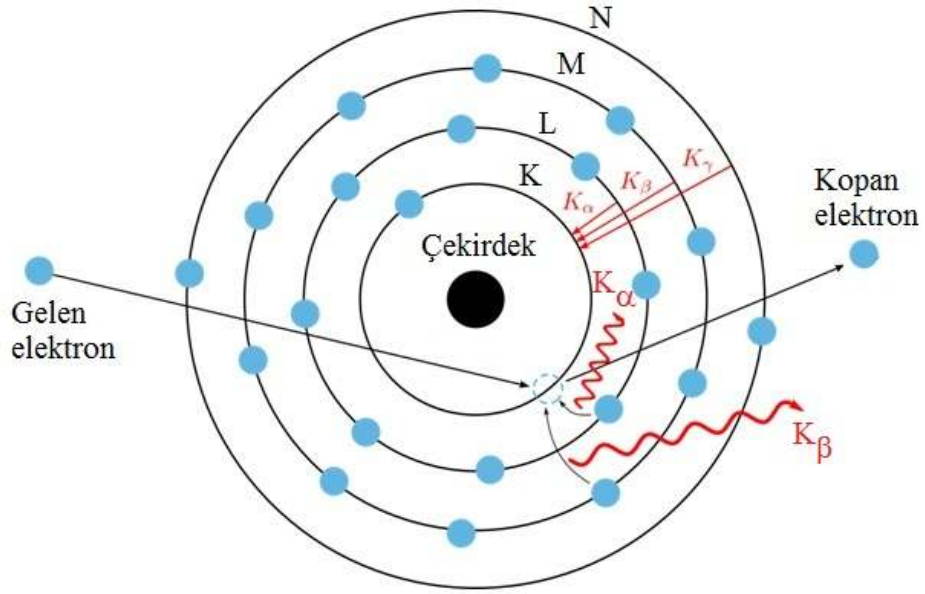


Şekil 6.3. SEM’de gelen elektron demeti ile malzemenin etkileşimi.

Taramalı elektron mikroskobu çeşitlerinden biri olan “alan emisyon taramalı elektron mikroskobunda” (FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscope) alan emisyonlu bir elektron tabancasından çıkan elektronların incelenecek malzeme yüzeyi üzerine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşimlerle yüzey görüntüsü oluşturulur. SEM mikroskoplarında elektron tabancasının rolü büyük ve kararlı bir akım sağlamaktır. Emisyon kaynaklarının termiyonik yayınlıyıcı (thermionic emitter) ve alan yayınlıyıcı (field emitter) olmak üzere iki tipi vardır. Yayınlıyıcı tipleri ise SEM ve FESEM

elektron mikroskopları arasındaki temel farkı oluşturur. Termoiyonik yayıncılar genellikle Tungstenden yapılan flamanı ısıtmak için elektrik akımı kullanırlar ve ısı flamanın iş fonksiyonunu yenecek kadar olduğunda, flamandan elektronlar koparılır. Ancak termoiyonik kaynaklarda katot malzemenin buharlaşmaması ve termal sürüklenmenin olmaması gerekir. Alan emisyon kullanılarak bu tip sorunlar ortadan kaldırılır. Alan emisyon kaynağı flamanı ısıtmaz ve soğuk katot alan emisyon tabancası vardır. Yüksek bir negatif voltaj ısıtılmamış keskin bir metal parçasına (sivri bir Tungsten tel) uygulanır ve yüksek elektrik alandan dolayı bu metal parçadan elektronlar salınır (<http://infohost.nmt.edu>). FESEM’ de iki tip ikincil elektron detektörü vardır. Çok yüksek çözünürlük için inLens detektörü kullanılır. Ayrıca FESEM mikroskoplarında inLens geri saçılan elektron detektörü de bulunabilir (<http://ncf.colorado.edu>).

SEM-FESEM ile elde edilen yüzey görüntülerinde seçilen bir bölge için elemental analiz veya mikroanaliz, enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) ile yapılmaktadır. SEM-EDS sistemi ile karakteristik X-ışınları analiz edilir. Bu şekilde hem malzemenin yüzey görüntüsü elde edilir hem de elemental bileşimi belirlenebilir. EDS cihazının çalışma prensibi şu şekildedir: Malzeme SEM’ in elektron demeti ile bombardıman edilir ve malzemede bulunan elementlerin iç kabuklarında bulunan elektronlar koparılır. Kopan elektronun yerinde oluşan elektron boşluğu daha dış kabuklardaki bir elektron tarafından doldurulur ve Şekil 6.4’ de gösterilen karakteristik X-ışını iki elektron arasındaki enerji farkını dengelemek için salınır. EDS X-ışını detektörü enerjilerine göre salınan X-ışınlarının sayısını ölçer. Böylece detekte edilen X-ışınlarının bağıl sayılarına göre bir enerji spektrumu elde edilir ve malzemede var olan elementlerin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılır. EDS mikroanaliz sistemi karakteristik X-ışınlarını toplayan, onları enerjilerine göre sınıflandıran, grafiklerini çizen ve bu enerji dağılımındaki piklerin hangi elementlere ait olduklarını belirleyen bir sistemdir (Goldstein and Yakowitz, 1975; Atay, 2001).



Şekil 6.4. Karakteristik X-ışını oluşumu (www.miac.unibas.ch).

6.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu

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

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

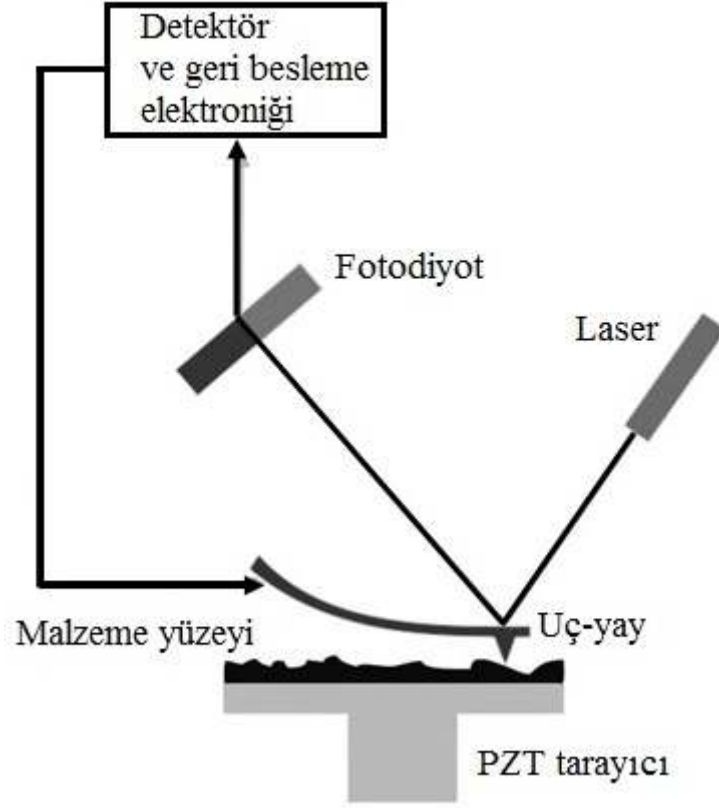
TUM ailesinin her üyesinde bulunması gereken önemli bileşenler vardır: atomik seviyede sivri bir uç (tip), yay (cantilever), yüzeyden gelen bilgiyi toplayacak bir detektör, taramayı yapabilmek için gerekli elektronik ve mekanik devre. Ayrıca akustik, termal ve mekanik gürültü diye adlandırılan dış titreşimleri engellemek için yalıtım sistemi gereklidir. Yüzeyin özellikleri, z yönünde hareket edebilen tarayıcı ve örneğin x-y doğrultularında hareket edebilmesini sağlayan piezoelektrik tarayıcı sayesinde üç farklı doğrultuda belirlenir.

TUM mikroskoplarının en büyük avantajı çözünürlüğünün sadece bir kaç pm kadar küçük olan uç-numune etkileşmesinin boyutu ile sınırlı olması ve görüntü oluşturulmasında kırınım olayının gerekmemesidir. Ayrıca numunenin yeniden düzenlenmesinde kullanılabilir olması ve vakuma ihtiyaç duyulmadan hava ortamında standart sıcaklıkta veya basınçta ya da bir sıvı içine daldırılarak görüntü alınabilmesi diğer önemli avantajları arasındadır. TUM mikroskoplarının dezavantajları ise tarama işleminden dolayı görüntü oluşturulmasının yavaş olması ve maksimum görüntü boyutunun genelde küçük olmasıdır.

Taramalı uç mikroskoplarından en yaygın olarak kullanılanı AFM’ dir. Nanometre boyutunda çok yüksek çözünürlüğe sahip bir mikroskopi tekniği olan AFM, 1986 yılında Binnig, Quate ve Gerber tarafından icat edilmiştir (Binnig, et al., 1986). AFM, numuneyi nano boyutta görüntülemek, ölçmek ve değiştirmek için kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Bu teknikte bilgi, yüzeyi mekanik bir uç vasıtasıyla

“hissederek” elde edilir. AFM taramalı tünel mikroskopunun dezavantajı olan, sadece iletken ve yarıiletken yüzeyleri inceleyebilme sınırlılığını ortadan kaldırmak üzere geliştirilmiştir. Ancak günümüzde polimer, seramik, kompozit, cam ve biyolojik numuneler gibi birçok çeşit yüzeyin görüntülenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

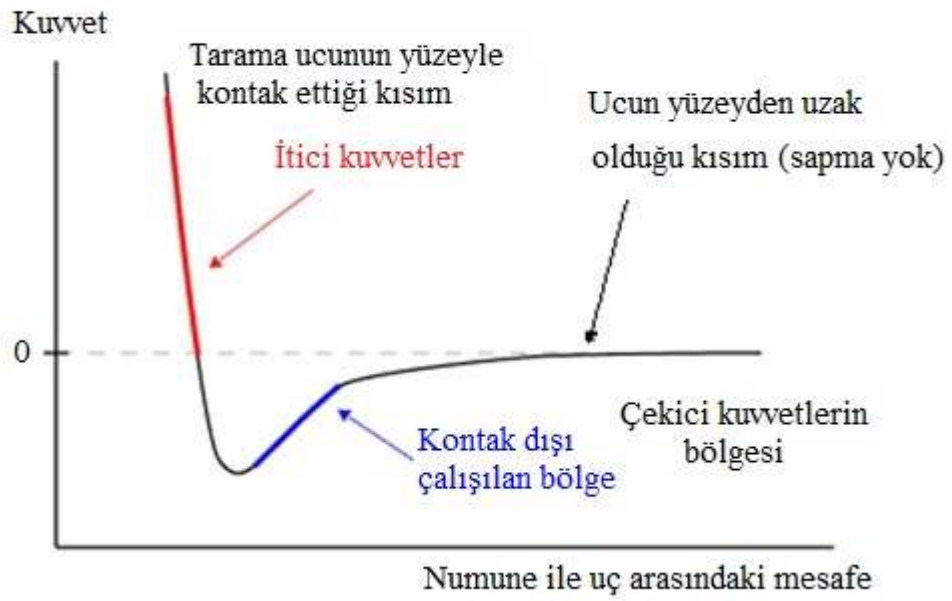
Tipik bir AFM mikroskopunun görüntü alma mekanizması Şekil 6.5’ de verilmektedir. Şekil 6.5’ de görüldüğü gibi numune yüzeyi bir-iki mikron uzunluğunda ve genelde 100 Å’ dan daha az bir çapa sahip keskin bir uç yardımı ile taranarak incelenir. Uç, 100-200 µm uzunluğunda bir yayın serbest ucuna yerleştirilmiştir. Yay genelde nanometre boyutunda eğrilik yarıçapına sahip bir uç ile Silisyum veya Silisyum nitrit’ den yapılıdır. Uç-yay sistemi, malzeme yüzeyinde piezoelektrik malzeme sayesinde tarama yapar. Tarama piezoelektrik malzemeye verilen voltaj sayesinde olur. Tarama esnasında uç-yüzey arasındaki atomlar arasında kuvvetler (10^{-11} - 10^{-6} N) Hooke yasasına göre yayda bir sapmaya neden olur. AFM’ de ölçülen kuvvetler duruma göre; mekanik kontakt kuvvetleri, Van der Waals kuvvetleri, kapiler kuvvetler, kimyasal bağlar, elektrostatik ve manyetik kuvvetler olabilir. Genelde sapma miktarının ölçümü yayın yüzeyinden yansıyan laserin bir dizi fotodiyot ile algılanması sonucu gerçekleştirilir. Bu hareketten faydalanılarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler, yazılım aracılığı ile derlenerek görüntü elde edilir. Ancak yüzeyin taranması esnasında uç sabit bir yükseklikte tarama işlemini gerçekleştirirse, yüzey ile çarpışabilir ve zarar görür. Bu yüzden çoğu durumda uç ile numune arasında sabit bir kuvvet sağlamak amacıyla uç-numune mesafesini ayarlamak için bir geri besleme (feedback) mekanizması kullanılır. Numune, sabit bir kuvvet sağlamak için z-yönünde hareket edebilen ve numuneyi taramak için ise x, y-yönünde hareket edebilen bir piezoelektrik tüp üzerine monte edilir. Bu şekilde AFM ile elde edilen yüzey topografisinden numunenin büyüme şekli, yüzey pürüzlülüğü ve yüzeyinde oluşabilecek yığılma ya da boşluk tipi kusurlar hakkında bilgi edinilebilir.



Şekil 6.5. Atomik Kuvvet Mikroskobunda temel görüntü alma mekanizması (<http://en.wikipedia.org/wiki>).

AFM ölçümleri kontak, non-kontak ve yarı-kontak (semicontact veya tapping) olmak üzere üç farklı modda gerçekleştirilir. İşlemin modu uç-numune mesafesine göre belirlenir. Bunun için öncelikle uç ve numune yüzeyi arasındaki kuvvetlerin mesafeye bağlı olarak değişiminin verildiği Şekil 6.6' yı incelemek gerekir. Ucun numuneye yaklaştırıldığı ilk durumda uç, numune yüzeyi tarafından zayıf bir biçimde çekilir (eğrinin sağ tarafı). Uç-numune mesafesinin azalmasıyla bu çekim, uç ve numune yüzeylerindeki atomların elektron bulutlarının birbirlerini elektrostatik olarak itmeye başladığı mesafeye kadar artar. Mesafenin biraz daha azalması durumunda itici kuvvet artar ve net kuvvet kimyasal bağ uzunluğu mertebesinde (birkaç Å) bir mesafede sıfır olur. Bu noktada uç ile numune yüzeyi arasında fiziksel kontak başlar. Bundan sonraki daha yakın mesafelerde ise itici kuvvet baskındır (eğrinin sol tarafı). Birkaç 10Å

mertebesindeki uç-numune ayrımlarında asıl etkileşme Van der Waals kuvveti adı verilen moleküller arası etkileşmedir. Aynı mesafelerde sıvı filmler söz konusu olduğunda etkileşme kapiler ve adhezyon kuvvetleri kaynaklıdır. Daha uzun mesafelerde elektrostatik etkileşme kuvvetleri baskın hale gelirken, 1000 Å gibi mesafelerde manyetik kuvvetler etkisini gösterir.



Şekil 6.6. Atomik kuvvet mikroskopunda uç-numune etkileşmesi.

Kontak modun çalışma temeli uç-yay sisteminin statik sapmalarını ölçmeye dayanmaktadır. Yayın atomlar arası kuvvetlerden kaynaklanan sapmaları optik yöntemle belirlenir ve geri besleme devresine referans olarak gönderilir. Yansıyan ışık demetlerinin arasındaki farklardan sapma miktarları belirlenir ve böylece yüzey topografisi geri besleme mekanizması tarafından kontrol edilen piezomalzeme sayesinde elde edilir. Bu modla uç-yay sistemi incelenecek yüzeye yaklaşık birkaç Å kadar yaklaştırılır. Bu durumda atomlar arası etkileşme kuvveti iticidir ve atomların birbirlerini çekip bir araya gelmelerini engelleyecek seviyededir. Yayın maruz kaldığı kuvvet ortalama 10^{-9} - 10^{-8} N civarındadır. Bu çalışma modunda hem zayıf kuvvetleri

ölçebilmek hem de yüzeye zarar vermemek için kullanılan yayın yumuşak olması önemlidir. Uç yüzeyle az da olsa yumuşak bir fiziksel kontak halinde olduğu için, sert yaylarda sapma az olacağından yüzeyi bozma veya şeklini değiştirme riski taşır. Bu çalışma şekli ile atomik çözünürlük elde edilebilir fakat uygulamada dikkatli olmak gerekir. Kontak mod, biyolojik örneklerde yüzeyden sanal görüntüler alınması riskini taşır. Bu durumdan örneğe uygulanan kuvveti azaltarak kaçınılabılır, fakat çok küçük kuvvetleri ölçebilmek zor olduğundan görüntüleme sorunlar ortaya çıkar.

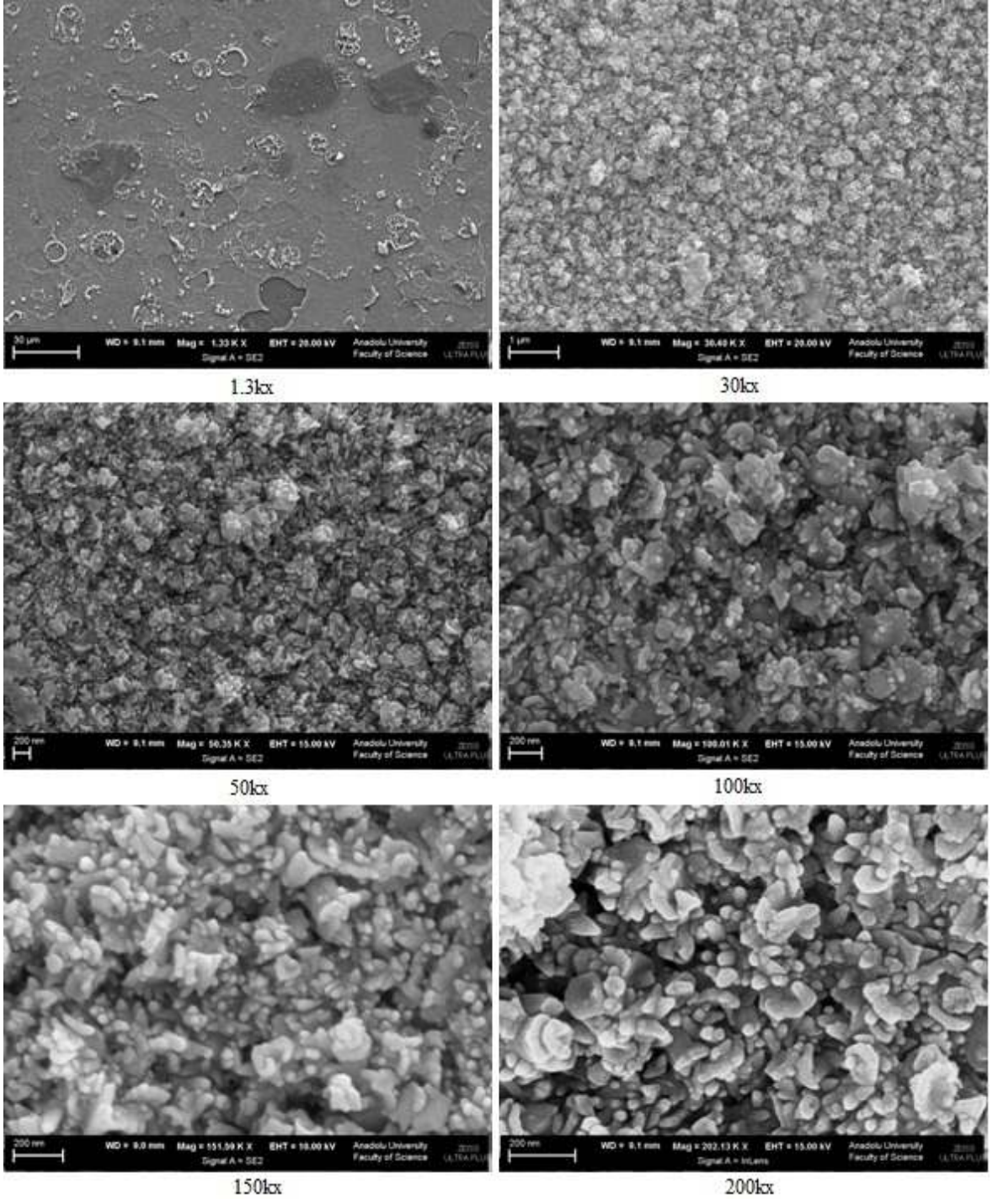
Genlik modülasyonu olarak da bilinen yarı-kontak mod, atomlar arası kuvvetin çekici ya da itici olduğu bölgenin bir uygulamasıdır. Bu modda yay kendi rezonans frekansında titreştirilir. Uç her bir salınımında numune yüzeyi ile anlık fiziksel temas sağlar. Hava ortamında atomik çözünürlük vermese de kontak moda göre daha güvenilirdir ve yüzeyi bozma ihtimali daha azdır. Ayrıca dinamik mod oluşu yüzeyin faz görüntüsünün elde edilmesine yardımcı olur. Görüntüdeki her noktada yay-uç grubunu süren kuvvet ile yüzeyden gelen cevabın arasındaki faz farkı belirlenir ve bu faz farkı tamamen o noktadaki etkileşim kuvveti ile ilgilidir. Yarı-kontak çalışma modunda yayın titreşim genliği 1-100 nm arasında değişmektedir. Bu şekilde yüzey taraması non-kontak değildir. Bu modda yayın basınç kuvveti daha azdır ve çabuk hasar gören polimer, bio-organik gibi numunelerde kullanım için daha uygundur.

Non-kontak modda ise uç-numune mesafesi yaklaşık 50-150 Å mertebesindedir. Bu durumda uç zayıf çekici kuvvetlere tabiidir. Bu çekici kuvvet kontak moddaki kuvvetlerden daha zayıftır ve kuvvet mesafe eğrisinden de görüleceği üzere yüzey yükseklik değişimine daha az duyarlıdır. Bu yüzden bu modda yüzey topografisini elde etmek için kontak moddakinden farklı bir mekanizma kullanılır. Yay, rezonans frekansına yakın bir frekansta titreştirilir. Titreşim genliği, faz ve rezonans frekansı tip-numune etkileşme kuvvetleri nedeni ile değişir. Titreşimdeki bu değişiklikler numunenin karakteristiği hakkında bilgi verir. Non-kontak ölçümler dış titreşimlerden, uç ve yay kalitesinden çok etkilenir (Oura, et al., 2003; Hembacher, 2003).

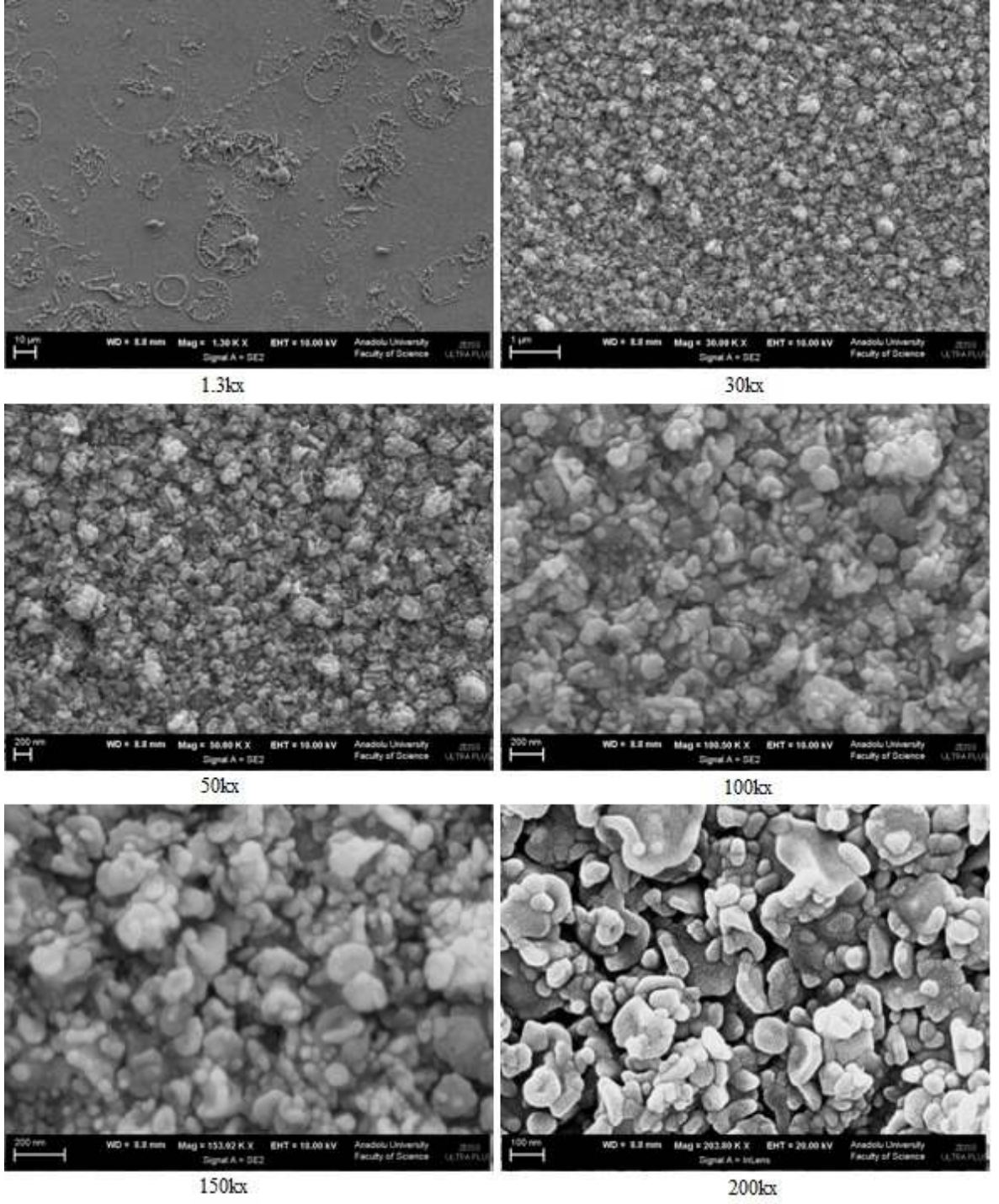
6.4. ZnO:Ir Filmlerinin Yüzey Özellikleri

6.4.1. ZnO:Ir Filmlerinin FESEM Görüntüleri

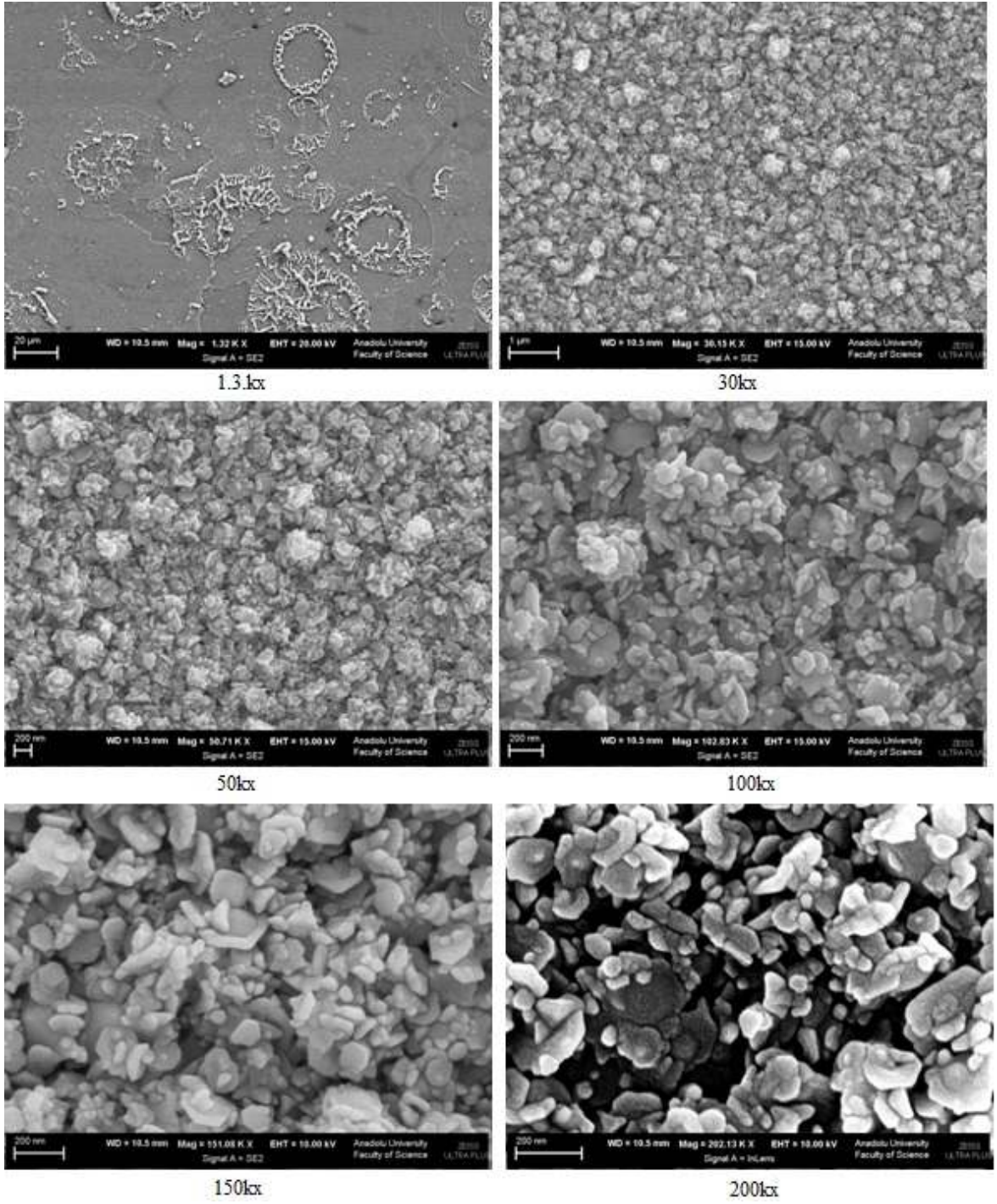
Şekil 6.7-6.10' da ZnO:Ir filmleri için 1300, 30000, 50000, 100000, 150000 ve 200000 kez büyütülmüş FESEM görüntüleri verilmektedir. ZnO:Ir filmlerinin 1300 kez büyütülmüş FESEM görüntülerinde, yüzey üzerinde özellikle daire şeklinde oluşumlar, oyuklar ve yığılmalar dikkat çekmektedir. Daire şeklinde oluşumların püskürtme işleminin son aşamasında çözelti akışının kesilmesinin etkisiyle yüzeye farklı enerjilerde gelen damlacıkların ilk anda yüzeye tutunamamasından ve difüzyon yolu ile kendilerine uygun büyüme merkezleri bulamamasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Bu durumun bu parçacıkların kendi aralarında kümeleşerek yüzeye göre daha yüksek oluşumlara sebep olduğunu söyleyebiliriz. Filmlerin 30000 ve 50000 kez büyütülmüş görüntülerine baktığımızda, genel olarak tüm filmlerde sıkı paketli bir yapılanmanın olduğu, tabana tutunmanın iyi olduğunu söylenebilir. Ancak bunun yanında kimyasal püskürtme tekniğinin en büyük dezavantajlarından biri olan homojen kalınlık elde edememe sorununun bu görüntülerde ortaya çıktığı bir gerçektir. Bu görüntüler ölçek olarak AFM görüntülerinin alındığı ölçeğe yakın olması nedeniyle, AFM görüntüleri ile benzer özellikler göstermektedir. Farklı yükseklikteki ve boyuttaki yığılma şeklindeki oluşumlar (beyaz bölgeler) film kalınlığının yüzeyde homojen olmadığını bir göstergesidir. Beyaz renkteki bu oluşumların özellikle Ir katkılı filmlerde daha baskın olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum aynı zamanda filmlerin daha kaba yüzeylere ve pürüzlülük değerlerine sahip olmasına neden olacaktır. Çizelge 6.1' de verilen pürüzlülük değerleri de bu sonucu desteklemektedir. 100000 ve daha üzeri büyütülmüş görüntüler ise, filmlerin yüzey özellikleri ile ilgili bir başka konu hakkında da bilgi vermektedir. Bu görüntüler yüzey üzerinde Ir katkısı ile boşlukların arttığını işaret etmektedir.



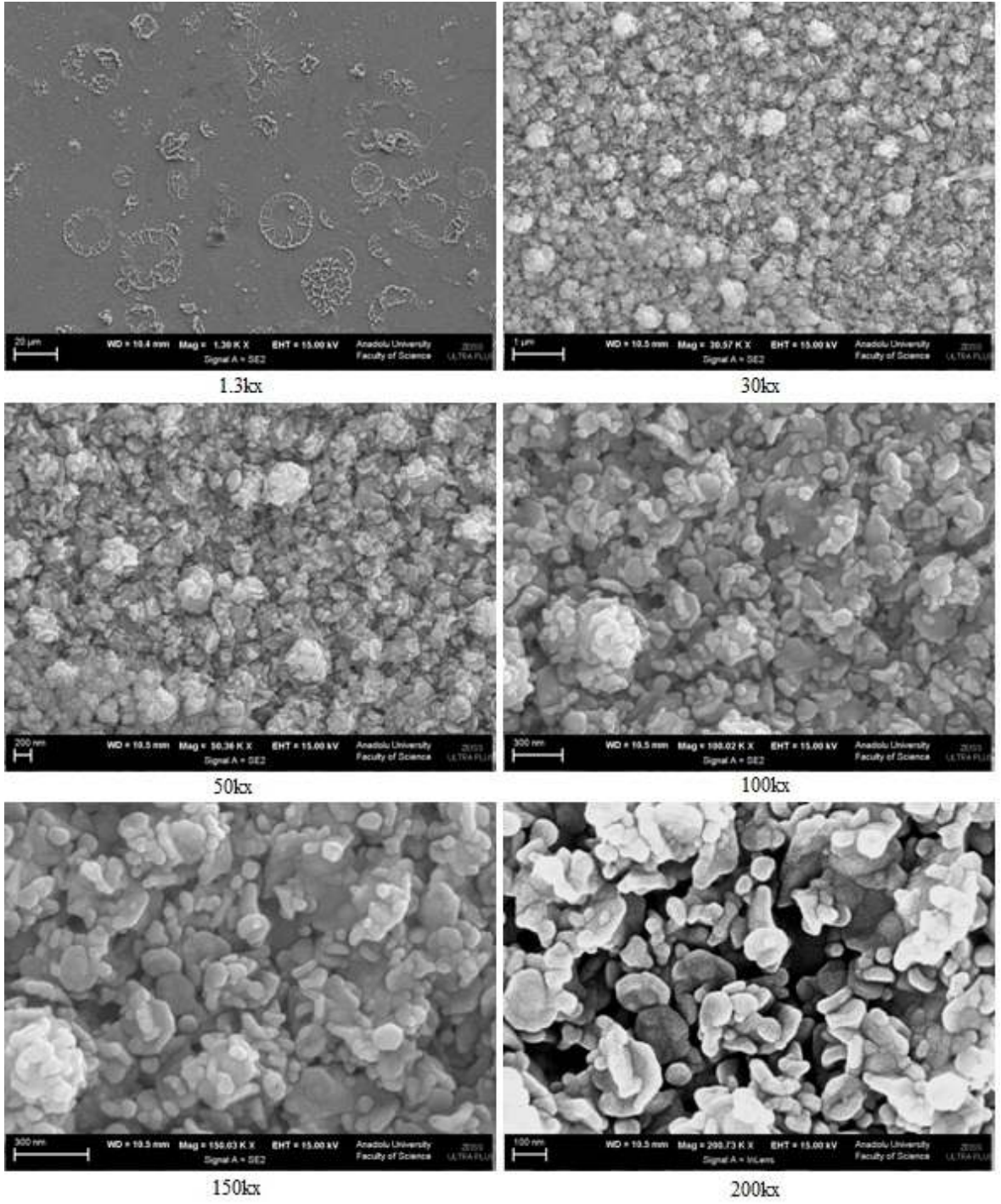
Şekil 6.7. ZrO₂ filmlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 6.8. ZrO₂ filmlerinin SEM görüntüleri.



Şekil 6.9. ZrO₂ filmlerinin SEM görüntüleri.



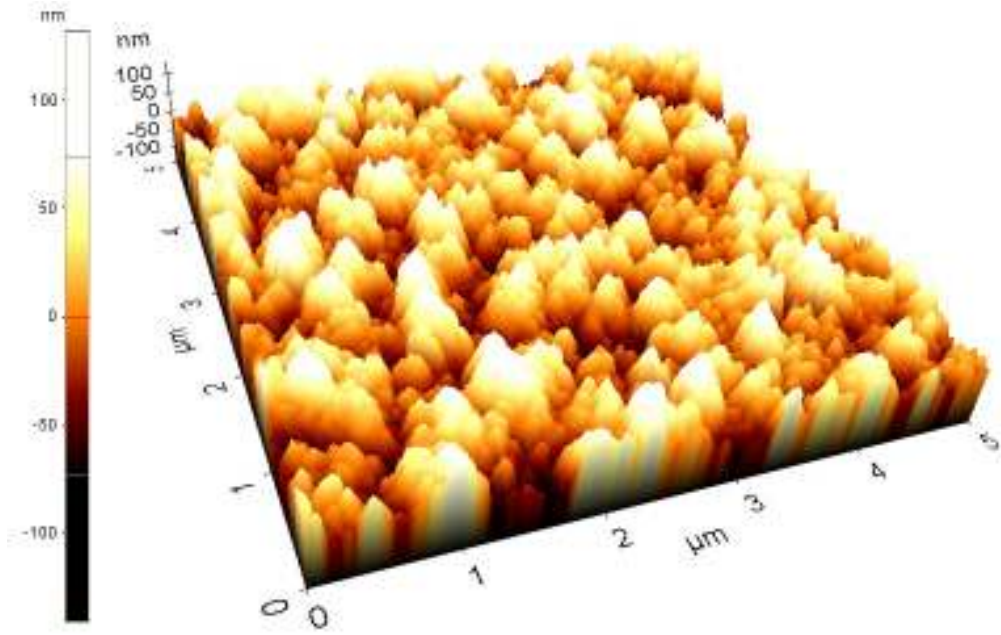
Şekil 6.10. ZI3 filmlerinin SEM görüntüleri.

6.4.2. ZnO:Ir Filmlerinin AFM Görüntüleri

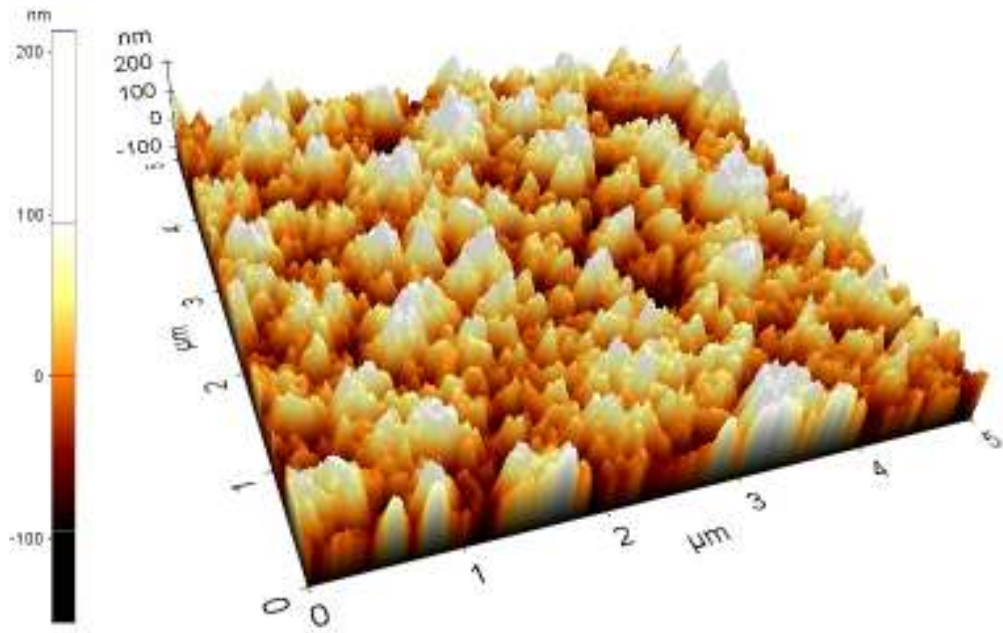
ZnO:Ir filmlerinin üç boyutlu AFM görüntüleri Şekil 6.11-6.14’ de verilmektedir. ZIO filmlerinin AFM görüntüsü incelendiğinde, yüzeyde rastgele dağılmış farklı yükseklik ve büyüklükte oluşumlar göze çarpmaktadır. Yüzeyde kümeler şeklinde oluşumlar söz konusudur, ancak birbirinden ayırt edilebilir derecede taneli bir yapılanma belirgin değildir. Yüzeyde gözlenen beyaz bölgeler film oluşumu esnasında atomların üst üste yığılmaları sonucunda oluşan kümeleri gösterirken, yüzey üzerinde bulunan boşlukların varlığı siyah bölgeler şeklinde dikkat çekmektedir. Boşlukların oluşması, film oluşumu esnasında yüzeye gelen atomların siyah bölgeleri büyüme merkezi olarak tercih etmediklerini gösterir. Ayrıca taban olarak kullanılan camın yüzeyinde bulunan çukur ya da vadi şeklindeki bölgeler de büyüme merkezi olarak seçilebilir ve bu durum da film yüzeyinin homojenliğini ve düzgünlüğünü etkiler. Yüzeye gelen damlacıklardaki atom grupları ya da atomlar taban üzerinde nükleasyon için uygun bir yer bulmak için difüzyon yoluyla yer değiştirebilir. Bu bölgelere göç eden atomlar yüzeye ilk temas ettikleri yerlerde siyah renkle temsil edilen boşluklar bırakabilirler.

Ir katkılı ZnO filmlerinin AFM görüntüleri incelendiğinde ise, filmlerin her birinde katkısız ZnO filmlerinde olduğu gibi film süreksizliğini gösteren boşluklar ve yığılmalar göze çarpmaktadır. %4 Ir katkılı ZI1 filmlerinin yüzeylerinde katkısız ZIO filmlerine göre küçük taneli yapılanmanın olduğu yani sıkı paketlenmiş tanelerin yüzey üzerinde dağıldığı söylenebilir. Ayrıca yüzey üzerinde siyah olarak gözlenen yerlerde belirgin bir şekilde boşlukların olduğu dikkat çekmektedir. ZI1 filmlerinde atomların üst üste yığılmaları sonucunda oluşan kümeleri gösteren beyaz bölgeler ZIO filmlerinkine göre daha belirgindir ve tepe benzeri sivri oluşumlar şeklinde kendini göstermektedir. Buradan %4 Ir katkısı ile yüzey pürüzlülüğünün ve film süreksizliğinin arttığı söylenebilir. %8 Ir katkılı ZI2 filmlerinin AFM görüntüsü incelendiğinde ise ZIO filmine göre beyaz bölgelerde belirgin bir artış olduğundan söz edebiliriz. ZIO ve ZI1 filmlerinde olduğu gibi bu filmlerde de oluşumun tam olarak gerçekleşmediği yerleri gösteren boşluklar yüzeyde siyah bölgeler şeklinde kendini göstermektedir. Beyaz

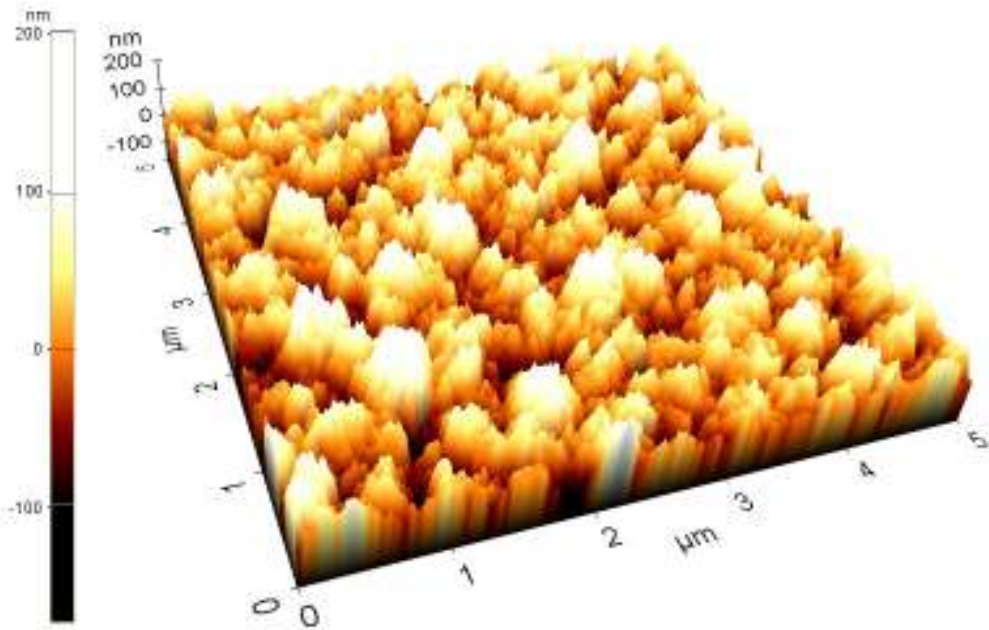
bölgelerdeki artış ve siyah bölgelerin varlığı, ZI2 filmlerinde süreksizliğin artmasından dolayı yüzey pürüzlülüğünün artacağına bir göstergesidir. Ancak bu atom kümelerinin aralarında birbirinden ayırt edilmesi zor olan taneli yapılanmanın da oluştuğunu söyleyebiliriz. %12 Ir katkılı ZI3 filmlerinin AFM görüntüleri incelendiğinde ise film süreksizliğinin devam ettiği, beyaz bölgelerin yüksekliklerinde diğer filmlere göre belirgin bir artışın olduğu ve bu yüksek oluşumların yanında siyah bölgelerin bir nevi çukur şeklinde kendini gösterdiği görülmektedir. ZnO:Ir filmlerinin AFM görüntülerinin incelenmesi sonucunda, Ir elementinin ilavesi ile birlikte yığılma şeklindeki bölgelerdeki birikimlerde artış olduğu, filmlerin daha çok tane boşluğu içerdiği ve yüzeylerdeki bu kusurlardan dolayı yüzey pürüzlülüklerinin arttığı sonucuna varılmıştır.



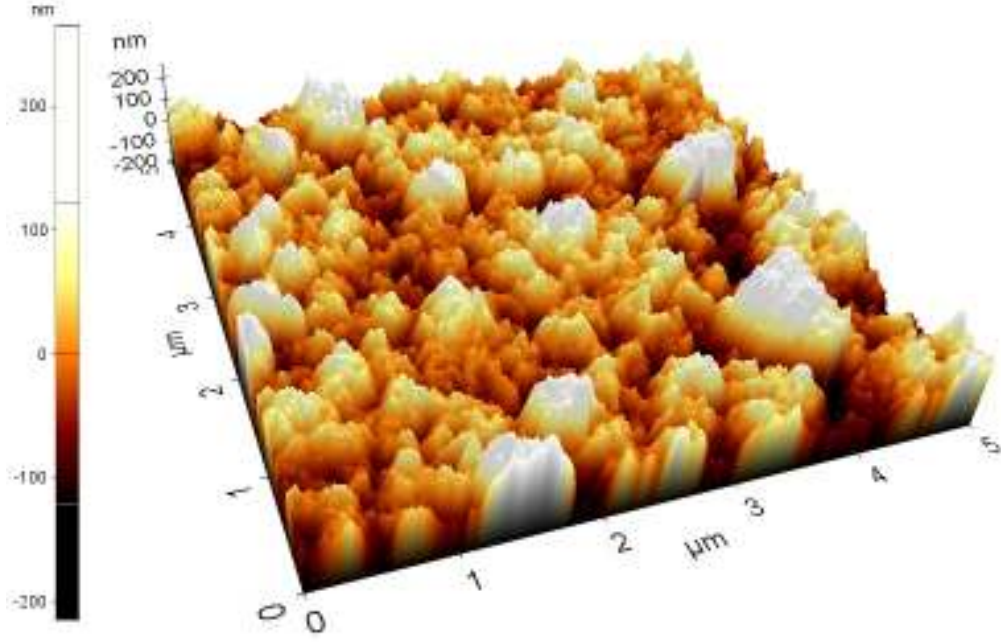
Şekil 6.11. ZI0 filmlerinin AFM görüntüsü.



Şekil 6.12. ZI1 filmlerinin AFM görüntüsü.



Şekil 6.13. ZI2 filmlerinin AFM görüntüsü.



Şekil 6.14. ZI3 filmlerinin AFM görüntüsü.

ZI filmlerinin R_q ve R_a pürüzlülük değerleri Çizelge 6.1’ de verilmektedir. Çizelge 6.1 incelendiğinde Ir katkı oranının film pürüzlülüğünü etkilediği açık bir şekilde görülmektedir. R_q ve R_a değerleri incelendiğinde, topografi görüntülerinin analizinden belirlendiği gibi Ir katkılı filmlerde pürüzlülük değerlerinin arttığı görülmektedir. Pürüzlülük değerlerinin bu şekilde değişimi film yüzeylerinde komşu tanelerin üst üste gelmeleri sonucu ortaya çıkan yükseklik farkından yani ada tipi büyüme mekanizmasından ve tane boşluklarından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 6.1. ZnO:Ir filmlerinin R_q ve R_a pürüzlülük değerleri.

Malzeme	R_q (nm)	R_a (nm)
ZI0	37	30
ZI1	48	38
ZI2	50	40
ZI3	62	47

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

7.1. Sonuçlar

Bu çalışmada basit ve ekonomik bir üretim tekniği olan ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen ZnO ince filmlerinin yapısal, optiksel, elektriksel ve yüzeysel özellikleri üzerine Ir katkı elementinin etkisi incelenmiş ve fotovoltaik uygulamalarda ve opto-elektronik cihazlarda kullanım potansiyelleri araştırılmıştır.

Yarıiletken filmlerin gerek güneş pillerinde gerekse opto-elektronik cihazlarda yüksek verimlilikle kullanılabilmesi, bu malzemelerin uygun elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özelliklere sahip olması ile mümkündür. Üretilen yarıiletken filmlerin kalınlıkları ise belirtilen özellikleri önemli derecede etkilemektedir. Bu yüzden üretilen filmlerin kalınlıklarının hassas olarak belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada üretilen ZnO:Ir filmlerinin kalınlıkları spektroskopik elipsometre cihazı ile hassas bir şekilde düşük MSE değerleri ile belirlenmiş ve Ir katkı oranına bağlı olarak filmlerin kalınlıklarında dikkate değer bir değişimin olmadığı saptanmıştır.

ZnO:Ir filmlerinin kristalleşme seviyelerini incelemek ve bazı yapısal parametrelerini belirlemek için XRD desenleri alınmıştır. XRD desenleri kullanılarak, örgü sabitleri (a, b, c), tane boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu (δ), makro gerilme ($\langle e \rangle$) ve yapılanma katsayısı (TC) değerleri hesaplanmış ve bu değerler yardımıyla yapısal özellikleri açıklanmıştır. XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda, tüm filmlerin polikristal yapıda ve ZnO fazda oluştukları belirlenmiştir. Ayrıca Ir elementine veya onun oksitlerine ait herhangi bir fazın oluşmadığı, ancak Ir katkı elementinin 2θ ve d değerlerinde kayma şeklinde etki yarattığı saptanmıştır. ZnO filmlerinin kristalleşme seviyelerinin iyi olduğu, Ir katkı elementinin kristalleşme seviyesi üzerinde olumlu bir etki yarattığı ve en iyi etkinin %12 katkı oranında elde edildiği tespit edilmiştir. ZnO:Ir filmlerinin tercihli yönelimlerini belirlemek için TC yapılanma katsayıları hesaplanmış

ve tüm filmlerin (002) ZnO yönünde bir büyüme olacak şekilde tercihli yönelim sergilediği ve belirtilen yönde tanelerin diğer yönlere göre daha çok olabileceği sonucuna varılmıştır. Hegzagonal yapıda oluşan ZnO:Ir filmlerinin örgü sabitlerinin ve c/a oranlarının ASTM kartlarında verilen değerler ile uyumlu oldukları saptanmıştır. %12 Ir katkılı ZI3 filmleri için tane boyutunun artmasından dolayı yüzeysel kusur olarak davranan tane sınırlarının azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca %12 Ir katkı oranının dislokasyon yoğunluğu değerinde bir azalmaya sebep olduğu ve çizgisel kusurları azaltma yönünde olumlu bir etki yarattığı saptanmıştır. Sonuç olarak yapısal özellikler açısından %12 Ir katkı oranının bu çalışmada kullanılan katkı oranları içerisinde en uygun oran olduğu sonucuna varılmıştır.

ZnO:Ir filmlerinin optik özelliklerini incelemek için geçirgenlik ve soğurma spektrumları alınmış ve spektroskopik elipsometri tekniği kullanılarak kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri belirlenmiştir. Geçirgenlik spektrumlarından, %4 ve %8 Ir katkı oranlarının geçirgenliği düşürme etkisi yaratırken, %12 Ir katkısı ile geçirgenlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Geçirgenlik değerlerindeki değişimlerin filmlerin iç kısımlarındaki ve yüzeylerindeki saçılmalardan kaynaklanabileceğini ve ZI3 filmlerinin yüksek geçirgenlik değerlerinin özellikle bu filmin iç kısımlarındaki saçılma yolu ile gerçekleşen kayıpların az olmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Absorbans spektrumlarından, Ir katkısı ile filmlerin temel soğurma bölgelerinde belirgin bir kayma veya bant kenarlarında önemli bir bozulmanın olmadığı belirlenmiştir. Kırılma indisi spektrumlarından, filmlerin kırılma indisi değerlerinin artan dalga boyu ile azaldığı ve normal dispersiyon olayının gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, %4 ve %12 Ir katkı oranlarının kırılma indisi değerlerinde bir artışa sebep olduğu saptanmıştır. Bu durumun belirtilen Ir katkı oranında elektronların polarizasyon kabiliyetlerinin artmasından dolayı gelen polarize ışık ile malzemedeki elektronların daha fazla etkileşmesinden kaynaklanabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Sönüm katsayısı spektrumlarından özellikle uzun dalga boylarında ZnO filmlerinin sönüm katsayısı değerlerinin düşük olduğu ve yapıya giren Ir elementinin değerleri artırma etkisi yarattığı belirlenmiştir. Yüksek atom numaralı Ir elementinin yapıya girmesi sonucunda, fononlar tarafından saçılma olaylarının etkisiyle ışık kaybının artmasından dolayı, sönüm katsayısı değerlerinin katkısız ZnO filmlerine göre yüksek olduğunu söyleyebiliriz. Fotovoltaik

uygulamalarda kullanılacak olan yarıiletken malzemelerin diğ̈er önemli bir optiksel parametresi de malzemelerin yasak enerji aralığıdır. Bu çalışmada ZnO:Ir filmlerinin yasak enerji aralıkları optik metot kullanılarak belirlenmiştir ve Ir katkısı ile filmlerin bant aralığı değerlerinde önemli bir değişim olmadığı saptanmıştır. Ayrıca $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiklerinden tüm filmlerin direkt bant aralıklı malzemeler oldukları belirlenmiştir. Bu özellik fotovoltaik güneş pili uygulamalarında istenen bir durumdur.

Üretilen filmlerin teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyelini belirleyen diğ̈er bir özellik malzemelerin elektriksel iletkenliğidir. Bu çalışmada ZnO:Ir filmlerinin iletim mekanizmalarını ve elektriksel iletkenliklerini belirlemek için iki-uç tekniği kullanılmıştır. Tüm filmlerin I-V karakteristiklerinden akımın uygulanan voltaja bağlı olarak lineer değişim sergilediği ve böylece omik iletimin etkin olduğu saptanmıştır. Uygulanan voltaj aralığında tuzakların varlığını gösteren bölgelerin etkisi görülmemiştir. Filmlerin iletkenlik değerleri kıyaslandığında ise, ZnO filmlerinin elektriksel iletkenliklerinin iyi olduğu, %4 Ir katkısı ile önemli bir değişimin olmadığı ancak %8 ve %12 katkı oranlarında üretilen ZI2 ve ZI3 filmlerinin iletkenliklerinin önemli derecede azaldığı belirlenmiştir. Bu durumun Ir elementinin akseptör etkisi yapmasından dolayı iletim bandındaki serbest elektron yoğunluğunun azalmasından ve valans bandındaki serbest hol yoğunluğunun artmasından kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Buna dayanarak farklı Ir katkı oranları ile çalışılarak uygun bir Ir katkı oranında p-tipi ZnO filmlerinin üretilebileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca filmlerin pürüzlü yüzeylere sahip olmalarından dolayı yüzey mobilitesinin azalması da özdirenç değerlerinde bir artışa sebep olabilir.

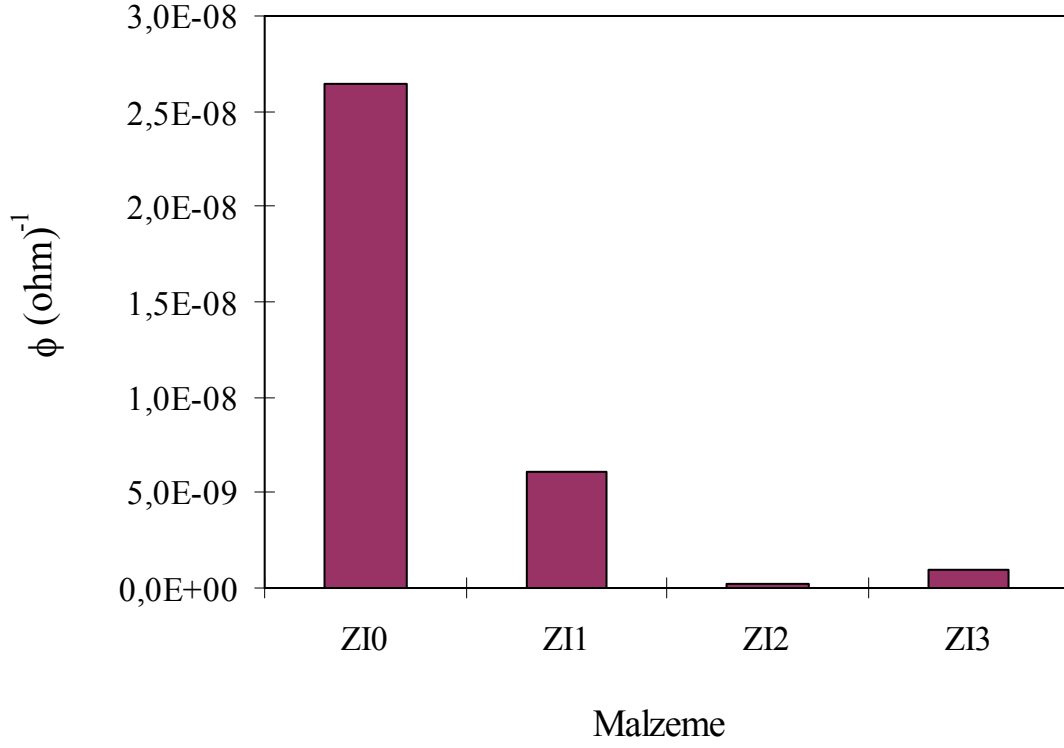
Filmlerin yüzey özelliklerini incelemek ve yüzey pürüzlülükleri hakkında fikir sahibi olmak için, FESEM ve AFM mikroskopları ile görüntüleri alınmıştır. ZnO:Ir filmlerinin yüzey görüntülerinin incelenmesi sonucunda, tüm filmlerin yüzeylerinde film süreksizliğini gösteren boşluklar ve yığılmalar şeklinde kusurların olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ir elementinin yapıya girmesi ile birlikte yığılma şeklindeki birikimlerde artış olduğu, yüzeylerde daha çok tane boşluğunun olduğu ve yüzeylerdeki süreksizliğin arttığı saptanmıştır. Bu durum ise Ir katkı oranının film

pürüzlülüğünü etkilediğinin açık bir göstergesidir. R_q ve R_a pürüzlülük değerleri incelenerek, filmlerin özellikle güneş pili uygulamalarında kısa devre etkisini en aza indirgeyecek yapıda oluştukları sonucuna varılmıştır.

Fotovoltaik uygulamalarda kullanılacak yarıiletken filmlerin yüksek optiksel geçirgenliğe ve düşük elektriksel özdirence sahip olması istenir. Bu çalışmada üretilen ZnO:Ir filmlerinin güneş pillerinde kullanım potansiyellerini belirlemek için Haacke'nin kalite faktörü (figure of merit) $\phi = T^{10}/R_s$ ifadesi kullanılarak tüm filmlerin kalite faktörü değerleri hesaplanmıştır. Bu ifadede T değeri olarak 650 nm dalgaboyundaki geçirgenlik değerleri alınmıştır ve R_s tabaka direncini göstermektedir. ZnO:Ir filmlerinin kalite faktörleri Çizelge 7.1 ve Şekil 7.1'de verilmektedir. Bu çizelge ve şekilden fotovoltaik uygulamalar için en uygun filmlerin ZnO filmleri olduğu ve elektrik ile optik özellikler açısından bu çalışmadaki en uygun katkı oranının %4, yapısal özellikler açısından ise %12 olduğu saptanmıştır. Bu sebepten dolayı fotovoltaik güneş pillerinde ZI0 ve ZI1 filmlerinin geçirgen ön kontak olarak kullanılabilirlikleri sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 7.1. ZnO:Ir filmlerinin kalite faktörleri.

Malzeme	$\phi (\Omega^{-1})$
ZI0	2.65×10^{-8}
ZI1	6.12×10^{-9}
ZI2	1.87×10^{-10}
ZI3	9.79×10^{-10}



Şekil 7.1. ZnO:Ir filmlerinin kalite faktörlerinin grafiksel gösterimi.

7.2. Tartışma ve Öneriler

Bu çalışmada fotovoltaik güneş pillerinde kullanım potansiyeline sahip ZnO filmleri içerisinde literatüre göre daha önceden katkı elementi olarak kullanılmamış Ir elementi ilave edilerek üretimleri gerçekleştirilmiş ve yapısal, optiksel, elektriksel ve yüzeysel özellikleri üzerine Ir katkısının etkisinin araştırılması amacı ile bir çalışma yapılmıştır. Belirtilen özelliklerin incelenmesi sonucunda, Ir katkı miktarının fiziksel özellikler üzerinde oldukça büyük etki yarattığı belirlenmiştir.

Günümüzde üretimi zor ve yüksek maliyetli olan tek kristal güneş pillerine alternatif olarak yarıiletken ince film güneş pilleri gösterilmektedir. Yarıiletken ince film güneş pillerinde kullanılacak olan yarıiletken malzemelerin basit ve ekonomik bir üretim tekniği ile elde edilmesi maliyeti düşürmek açısından oldukça önemlidir. Buradan yola çıkarak bu çalışmada ZnO:Ir filmlerini üretmek için araştırma/geliştirme çalışmaları için uygun ve diğer üretim teknikleri arasında ekonomik ve geniş yüzeylere uygulamasının kolay olmasıyla dikkat çeken Ultrasonik Kimyasal Püskürtme tekniği kullanılmıştır. Bu teknik ile üretilen yarıiletken filmlerin fiziksel özellikleri üzerine püskürtme hızı, taban sıcaklığı, taşıyıcı gaz, püskürtme süresi, katkı türü ve miktarı, püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklık gibi üretim parametrelerinin etkisi oldukça önemlidir. Bu yüzden daha kaliteli ZnO:Ir filmleri üretmek için püskürtme parametreleri değiştirilerek, optimum üretim şartları sağlanabilir. Ayrıca bu çalışmada seçilen Ir katkı oranları dışında farklı oranlarda Ir eklenerek üretim yapıp, en uygun katkı oranı belirlenebilir. Bu denemeler neticesinde akseptör olarak davrandığını düşündüğümüz Ir miktarı arttırılarak p-tipi ZnO üretilebileceği kanaatindeyiz. Ayrıca, yüzeyleri hemen hemen homojen dağılımlı ve düzgün kalınlıklı filmler elde etmek için, sabit taban yerine döner taban kullanılmasının daha iyi olacağını düşünmekteyiz. Ayrıca püskürtme işlemi için bir püskürtme başlığı yerine birden fazla püskürtme başlığının kullanılması ile daha kaliteli filmlerin üretilebileceğine inanmaktayız. Ancak, üretim sisteminde bu tip gelişmeler planlanırken tekniğin basit ve ekonomik olma özelliklerinin korunması da oldukça önemlidir. Ayrıca filmlerin uygun metal buharında, azot veya hidrojen atmosferinde ya da termal olarak tavlınmaları suretiyle fiziksel özelliklerinin iyileştirilebileceğini düşünmekteyiz.

Bu çalışmada filmleri üretmek için kullanılan ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin filmlerin yüzey özelliklerini önemli derecede etkilediği görülmüştür. Genel olarak bu teknikle üretilen filmlerin tam olarak homojen bir yüzeye sahip olmadıkları ve diğer vakumlu üretim teknikleri ile üretilen filmlere göre yüzey pürüzlülüklerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Yüzey özellikleri açısından bu istenmeyen durumları en aza indirmek için ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen filmlere çöktürme sonrası mutlaka ısı işlemlerin yapılması gerektiğini düşünmekteyiz.

Yapılacak bu işlemin aynı zamanda filmlerin yapısal özelliklerini de olumlu yönde etkileyeceği kanaatindeyiz.

Bu çalışmada elektrik ölçümleri için filmlerin yüzeyine düzlemsel formda kontaklar yapılmıştır ve düzlemsel ölçümlerde yüzey akımları büyük etkiye sahiptir. Sandviç ölçümlerin yapılması halinde gövde içerisindeki yük taşıyıcıları da iletim mekanizmalarına katkıda bulunacağı için daha sağlıklı sonuçlar alınabileceğini düşünmekteyiz.

Özellikle, maliyet açısından bakıldığında fotovoltaik güneş pilleri teknolojisinde önemli bir yere sahip olan polikristal güneş pilleri için uygun özelliklerde tabaka üretimine yönelik olan bu çalışma, pahalı vakumlu sistemlere alternatif olarak ZnO filmlerinin üretilmesi, Ir katkılama imkanı ile özelliklerinin değiştirilmesine olanak sağlaması ve p-tipi ZnO üretimine ışık tutması açısından önem arz etmektedir. Ayrıca bu çalışma gelecekte ZnO filmlerinin Ir elementi ile katkılanarak manyetik özelliklerinin incelenmesi ve manyetik uygulamalarda kullanım potansiyelinin araştırılması üzerine yapılacak çalışmalar için alt yapı oluşturması açısından da öneme sahiptir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Agashe, C., Marathe, B.R., Takwale, M.G., Bhide, V.G., 1988. Structural properties of SnO₂: F deposited by spray pyrolysis technique, *Thin Solid Films*, 164, 261–264.
- Ajayi, O.B., Osuntola, O.K., Ojo, I.A., Jeynes, C., 1994, Preparation and characterization of MOCVD thin films of cadmium sulphide, *Thin Solid Films*, 248, 57.
- Akyuz, I., Atay, F., Bilgin, V., Kose, S., 2000, The investigation of electrical and optical properties of ZnO and ZnO:Sn films obtained by ultrasonic spray pyrolysis, *Balkan Physics Letters*, 22, special issue.
- Akyüz, I., 2000, Püskürtme tekniği ile elde edilen Zn_{1-x} Cd_x S filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir (Yayınlanmamış).
- 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.
- Arabacı, E., 2001, ZnS yarıiletken bileşiğinin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 80s (Yayınlanmamış).
- 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, F., 2001, Cd_{1-x}Ni_xS filmlerinin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 145s.
- Bacaksız, E., Aksu, S., Basol, B.M., Altunbaş, M., Parlak, M., Yanmaz, E., 2008, Structural, optical ,magnetic properties of ZnO_{1-x} Co_xO thin films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 516 , 7898-7902.
- Bacaksız, E, Aksu, S, Yılmaz, S, Parlak, M and Altunbaş, M , 2010, Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 518, 15, 4076-4080.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Balkenende, A.R., Bogaerts, A. A. M. B., Scholtz, J.J., Tijburg, R.R.M., Willems, H.X. 1996, Thin MgO layers for effective hopping transport of electrons, Philips Journal of Research, 50, 365-373.
- Baysal N., 2008, Püskürtme yöntemiyle elde edilen $Cd_xZn_{1-x}O$ filmlerinin DC iletkenlik ve optik özellikleri, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 126 s (Yayınlanmamış).
- Belghazi, Y., Aouaj, M. A., Yadari, M. El, Schmerber, G., Bouillet, C. U, Leuvrey, C., Colis, S., Abd-Lefdil, M., Berrada, A., Dinia, A., 2009, Elaboration and characterization of Co doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, Microelectronics Journal, 40, 265-267.
- Benramdane, N., Murad, W.A., Misho, R.H., Ziane, M. and Kebbab, Z., 1997, A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO, Materials Chemistry and Physics, 48, 119-123.
- Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, Ch., 1986, Atomic Force Microscope, Phys. Rev. Lett., 56, 930 .
- Blakemore, J.S., 1985, Solid State Physics, Cambridge University Press, Cambridge.
- Bohac, P., Gauckler, L.J., 2000, Oxygen ion and mixed conductors and their technological applications, (H.L. Tuller, J. Schoonman, I. Riess editör), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 271 s.
- Bourgine, A., El Hichou, M. Addou, J. Ebothe, A. Kahouane ve Troyon, M., 2002, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Material Chemistry and Physics, 80, 438-445.
- Chao, L.L., Cargil, G.S., Snoeks, E., Marshall T, Petruzzello, J., Pashley, M., 1999, Diffusion lengths of excited carriers in $Cd_xZn_{1-x}Se$ quantum wells., Applied Physics Letters, 74, 741-743.
- Chaudhary, S., Bhatti, K.P., Pandya, D.K., Kashyap, S.C., Nigon, A.K., 2009, Effect of indium incorporation in $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films, Journal of Magnetic Material, 321, 966-970.
- Chen, C.H, Kelder, E.M., van dere Put, P.J.J.M. and Schoonman, J., Mater Chem, J., 1996, 765.
- Connoly, R., 2003, Introduction to x-ray powder diffraction, Springer.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cullity, B.D., 1978, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing, Massachusetts, USA.
- Deker, M., 1988, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Inc.
- Demirselçuk, B., 2010 ZnO İnce filmleri: Co katkısının etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale OnSekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 87s (Yayınlanmamış).
- Dieter, K. S., 1999, Semiconductor material and device characterization, Wiley Interscience Publication, New York, 598s.
- Dikici, M., 1993, Katıhal Fiziğine Giriş, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, Türkiye.
- Durlu, T.N., 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye.
- Engin, M., 2006, Cu:ZnO filmlerinin ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 82 s.
- Essick, J.M. and Mather, R.T., 1993, Characterization of a bulk semiconductor's band gap via a near-absorption edge optical transmission experiment, Am.J.Phys.,61(7), 646-649.
- Goldstein, J.I. and Yakowitz, H., 1975, Practical scanning electron microscope, Plenum Press, New York, 582 p.
- Gould, R.D. and Rahman, M.S., 1981, Power-law currents in some ZnO-Sn composite materials, J. Phys. D:Appl. Phys., 14, 79-89.
- Goyal, D.J., Agashe, C. Takwale, M.G., Marethe, B.R. and Bhide, V.G., 1992, Development of transparent and conductive ZnO films by spray prolysis, Journal of Materials Science, 27, 4705-4708.
- Hartnagel, H.L., Dawar, A.L., Jain, A.K. and Jagadish, C., 1995, Semiconducting Transparent Thin Films, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia.
- Hauge, P.S., 1980, Recent developments in instrumentation in ellipsometry, Surface Science, 96, 108–140.
- Hembacher, S., 2003. Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 100, 12539.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hook, J. R., 1999, Solid State Physics, Çeviri Katihal Fiziği, Koksall F., Litaretur yayıncılık.
- Jayaram, V., Rani, B.S., 2001, Soft chemical routes to the synthesis of extended solid solutions of wurtzite ZnO-MO (M=Mg, Co, Ni) Materials Science and Engineering , A304-306, 800-804.
- Jiménez-González, A.E., Urueta, J.A.S. and Suárez-Parra, R., 1998, Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by solgel technique, Journal of Crystal Growth, 192, 430–438.
- Joseph, B., Gopchandran, K.G., Thomas, P.V., Koshy, P. and Vaidyan, V.K., 1999, A study on the chemical spray deposition of zinc oxide thin films and their structural and electrical properties, Materials Chemistry and Physics, 58, 71-77.
- Juárez, D.C.A., Delgado, G.T., Sandoval, S.J., Sandoval, O.J. and Pérez, R.C., 2004, Low-resistivity ZnO:F:Al transparent thin films, Solar Energy Materials and Solar Cells, 82, 35–43.
- Kaelble, E.F., (Ed), 1967, Handbook of X-rays for diffraction, emission, absorption and microscopy, McGraw-Hill, New York, 25p.
- Kaid, M.A. and Ashour, A., 2007, Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique, App. Surf. Sci., 253, 3029–3033.
- Kamerski, L.L., 1980, Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices, Academic press.
- Kaneko, S., Yagi, I., Murakami, K. And Okuya, M., 2001, Thermal decomposition of di-n-butyltin (IV) diacetate as a precursor for the Spray pyrolysis deposition of oriented SnO₂ thin films, Solid State Ionics, 141-142, 463-470.
- Kao, K.C. and Hwang, W., 1979, Electrical transport in solids, International Series in the Science of the Solid State, Pergamon Pres, 14, 663 p.
- Kawar, R.K., Chigare, P.S., Patil, P.S., 2003, Substrate temperature dependent structural, optical and electrical properties of spray deposited iridium oxide thin films, Applied Surface Science, 206, 90-101.
- Kılınç, T., 2006, Zn_{1-x}Fe_xS ince filmlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 45 s. (Yayınlanmamış).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kırmızıgül, F., 2008, CdO İnce Filmlerinin Püskürtme Yöntemiyle Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana, 97 s. (Yayınlanmamış).
- Kittel, C., 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, (çev: B. Karaoğlu), Güven Yayınları, İstanbul.
- Koelmans, H., 1971, Application of semiconducting thin films, Thin Solid Films, 8, 19-33.
- Kose, S., Atay, F., Bilgin, V., Akyuz, I., 2008, Some physical properties of copper oxide films: The effect of substrate temperature, Materials Chemistry and Physics, 111, 351-358.
- Köse, S., 1993, Spray-pyrolysis metodu ile elde edilen $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 112s. (Yayınlanmamış).
- Kucheyev, S.O., Williams, J.S., Jagadish, C., Zou, J., Evans, C., Nelson, A.J., Hamza, A.V., 2003, Ion-beam-produced structural defects in ZnO, Phys.Rev., B 67, 094115.
- Lee, J.H. and Park, B.O., 2003, Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method, Thin Solid Films, 426, 94-99.
- Legaya, G., Markeya, L., Meunier-Prestb, R. and Finota, E., 2007, Measurements of thickness dispersion in bilayers by scanning force microscopy and comparison with spectroscopic ellipsometry analysis, Ultramicroscopy, 107, 1111-1117.
- Major, S., Banerjee, A. and Chopra, K.L., 1983, Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by sapray pyrolysis, Thin Solid Films, 108, 333-340.
- Messaouidi, C., Sayah, D. and Lefdil, M.A., 1995, Transparent conducting undoped and indium doped zinc oxide film prepared by spray pyrolysis, Phys. Stat. Sol., 151, 93-97.
- Moon, W.S., Whoo, S.I. ve Park, S.B., 2000, Preparation and characterization of lead zirconate titanate thin films by liquid source misted chemical deposition, Thin Solid Films, 359, 77-81.
- Mott, N.F., ve Davis, E.A., 1971, Electronic Process in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, London.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E., Monteiro, R.C.C. and Vilarinho, P., 2004, Al-doped ZnO thin films by sol-gel method, *Surface and Coatings Technology*, 180-181, 659–662.
- Nag, B.R., 1980, *Electron transport in compound semiconductors*, Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 461 p.
- Nair, J.P., Jayakrishnan, R., Chauri, N.B. and Pandey, R.K., 1998, Letter to the Editor: In situ Sb-doped CdTe films, *Semiconductor Science and Technology*, 13, 340-344.
- Natsume, Y. and Sakata, H., 2000, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, *Thin Solid Films*, 372, 30–36.
- Oktik, S., Russell, G.J. and Brinkman, A.W., 1996, Properties of ZnO layers deposited by photo-assisted spray pyrolysis, *Journal of Crystal Growth*, 159, 195-199.
- Omar, M.A., 1975, *Elementary solid state physics: Principles and Applications*, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 669p.
- Oura, K., Lifshits V. G., Saranin, A. A., Zotov, A. V., Katayama, M., 2003, *Surface science*, Springer, Berlin, 166, 378, 382.
- Özgür, Ş., 2007, Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile elde edilen CdS filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, (Yayınlanmamış).
- Özyetiş, A., 2005, X-Işınları toz difraksiyon metodu ile bazı organik bileşiklerin kristal yapılarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes, 84s (Yayınlanmamış).
- Pamplin, B.R., 1979, Spray pyrolysis of ternary and quaternary solar cell materials, *Prog. Crystal Growth Charact*, 1, 395-403.
- Pankove, J. I., 1975, *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, New York, A.B.D.
- Paraguay, D. F., Estrada, L. W., Acosta, N. D.R., Andrade, E. and Yoshida, M.M., 1999, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 350, 192-202.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Peker, M., 2000, Ultrasonik spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen $Cd_{1-x}Sn_xS$ filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 142 s (Yayınlanmamış).
- Perednis, D., Gauckler, L.J., 2005, Thin film deposition using spray pyrolysis, Journal of Electroceramics, 14, 103-111.
- Prasada Rao, T. and Santhosh Kumar, M.C., 2010, Physical properties of Ga-doped ZnO thin films by spray pyrolysis, Journal of Alloys and Compounds, 506, 788-793.
- Rudden, M. N. and Wilson, J., 1980, Elements of Solid State Physics, School of Physics, Newcastle Upon Tyne Polytechnic.
- Sanchez-Juarez, A., Tiburcio-Silver, A., Ortiz, A., Zironi, E.P. and Rickards, J., 1998, Electrical and optical properties of fluorine-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 333, 196-202.
- Siefert, W., 1984, Properties of thin In_2O_3 and SnO_2 films prepared by corona spray pyrolysis and a discussion of the spray pyrolysis process, Thin Solid Films, 120, 275-282.
- Singh, J., 1995, Semiconductor optoelectronics, McGraw-Hill, Inc., USA, 725 p.
- Singh, P., Kaushal, A., Kaur, D., 2009, Mn-doped ZnO nanocrystalline thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, Journal of Alloys and Compounds, 471, 1-2, 11-15.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 1998, Principles of Instrumental Analysis. Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando, Florida.
- Smith, W.F., 1990, Principles of materials science and engineering, McGraw-Hill, Inc., USA, 864 p.
- Sorar, İ., 2008, Katkılı ve katkısız çinko oksit (ZnO) ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 145 s (Yayınlanmamış).
- Sournahoro, L., Moubah, R., Schmerber, G., Colis, S., Aouaj, M.A., Abd-Lefdil, M., Hassanain, N., Berrada, A., Dinia, A., 2010, Structural optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis method, Thin Solid Films, 518, 4593-4596.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Streetman, B.G., 1980, Solid state electronic devices, Second Edition, Prentice- Hall, Inc., 07632, 461 p.
- Studenikin, S.A., Golego, N. and Cocivera, M., 1998, Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution, Journal Applied Physisc, 83, 2104-2111.
- Şat, F., 2010, Yarıiletkenlerde iletkenlik ölçümleri, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 111 s.
- Şişman, İ., 2006, CdS, CdSe ve CdTe bileşik yarıiletken ince filmlerinin aynı çözeltiden elektrokimyasal olarak Au (111) elektrodu üzerinde büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS spektroskopisi ile karakterizasyonu, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 201s.
- Tompkins, H.G. and McGahan, W.A., 1999, Spectroscopic ellipsometry and reflectometry. Wiley-Interscience, New York, 248 p.
- Tompkins, H.G. and Irene, E.A., 2005, Handbook of ellipsometry. Springer Science &Business, 870 p.
- Turton, R., 2005, Katıların Fiziği, (Çeviren: Yoğurtçu, Y.K.), Aktif Yayınevi, Erzurum, 436 s.
- 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.
- Vigil, O., Vaillant, L., Cruz, F., Santana, G., Morales-Acevedo, A., Contreras-Puente, G., 2000, Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films, Thin Solid Films, 361-362, 53-55.
- Wienke, J. and Booij, A.S. ,2008, ZnO:In deposition by spray pyrolysis influence of the growth conditions on the electrical and optical properties, Thin Solid Films, 516, 14, 4508-4512.
- Williamson, G.K. and Smallman, R.E., 1956, Phil Mg., 1-34.
- Yılmaz, S., Dy₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃ Katkılanmış β -Bi₂O₃ tipi katı elektrolitlerin sentezlenmesi, karakterizasyonları ve katı hal oksijen iyonik iletkenliklerinin araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 187s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yoshino, K., Oyama, S., Yoneta, M., Taniyama, T., 2008, Structural and magnetic characterization of Mn-doped ZnO films grown by spray pyrolysis method, *Materials Science and Engineering: B*, 148, 1-3, 234-236.
- Xiaodan, Z., Hongbing, F., Ying, Z., Jian, S., Changchun, W., Cunshan, Z., 2007, Fabrication of high hole-carrier density p-type ZnO thin films by N-Al co-doping, *Applied Surface Science* 253, 3825-3827.
- Zhang, C.Y., 2007, The influence of post-growth annealing on optical and electrical properties of p-type ZnO films, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 10, 215-221.
- Zhang, X., Fan, H., Sun, J., Zhao, Y., 2007, Structural and electrical properties of p-type ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 515, 8789-8792.
- Zhang, X.D., Fan, H.B., Sun, J., Zhao, Y., 2007, Effect of substrates on the properties of p-type ZnO films, *Physica*, E39, 267-270.
- Zhao, Z., Morel, D.L. and Ferekides, C.S., 2002, Electrical and optical properties of thin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapour deposition, *Thin Solid Films*, 413, 203-211.
- Zhu, G., Lv, T., Pan, L., Sun, Z., Sun, C., 2011, All spray pyrolysis deposited CdS sensitized ZnO films for quantum dot-sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2, 362-365.
- Znaidi, L., Illia, G.J.A.A.S., Benyahia, S., Sanchez, C. and Kanaev, A.V., 2003, Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application, *Thin Solid Films*, 428, 257-262.
- Zor, M., 1982, Spray pyrolysis ile elde edilen $AgInS_2$ bileşiğinin bazı fiziksel özellikleri, Doçentlik tezi, Ankara, 66 s (Yayınlanmamış).
- Zukova A., Arunas T., Kazlauskienec V., Gun'ko Y.K., Van Dijkena S., 2007, Structural and magnetic properties of Co-doped ZnO films grown by pulse-injection MOCVD, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316, 203-206.

<http://en.wikipedia.org>.

www.chem.gmnl.ac.uk.

www.host.nigde.edu.tr.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

<http://infohost.nmt.edu>.

<http://ncf.colorado.edu>.

www.miac.unibas.ch.

www.purdue.edu/remrssem.htm.