Opto-elektronik Uygulamalarda Kullanılabilecek Katkısız ve Mg Katkılı ZnO Filmlerin Üretilmesi

Serhat Aldağ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Eylül 2014

Production of Undoped and Mg doped ZnO Films for Opto-electronic Applications

Serhat Aldağ

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

September 2014

Opto-elektronik Uygulamalarda Kullanılabilecek Katkısız ve Mg Katkılı ZnO Filmlerin Üretilmesi

Serhat Aldağ

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sema Kurtaran

Bu Tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi BAP Komisyonu tarafından 201219022 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Eylül 2014

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Serhat ALDAĞ'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı **"Opto-elektronik Uygulamalarda Kullanılabilecek Katkısız ve Mg Katkılı ZnO Filmlerin Üretilmesi"** başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman **:** Yrd. Doç. Dr. Sema KURTARAN

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. İdris AKYÜZ

Üye : Doç. Dr. Şenol AYBEK

Üye : Doç. Dr. H. Sanem AYDOĞU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sema KURTARAN

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ÖZET

Son yıllarda, opto-elektronik teknolojisi yeni ve alternatif malzemelere gereksinim duyan bir bilimsel çalışma alanı olarak kendini göstermektedir. Bu alanda yapılan birçok bilimsel çalışma saydam iletken oksit ailesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada, saydam iletken oksit ailesinin önemli bir üyesi olan ZnO filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 350±5 ºC taban sıcaklığında ve farklı Mg elementi konsantrasyonları ile üretilmiştir. ZnO filmlerinin yapısal, optik, yüzeysel, elektriksel ve lüminesans özellikleri üzerine Mg elementinin etkisi araştırılmıştır. ZnO:Mg filmlerinin X-ışını kırınım desenlerinden, tüm filmlerin polikristal yapıda olduğu ve (002) yönünde tercihli büyüme gösterdiği belirlenmiştir. Spektroskopik elipsometre cihazı yardımıyla filmlerin kalınlıkları ve optik sabitleri belirlenmiştir. Elde edilen filmlerin optik özellikleri incelenerek direkt bant geçişli malzemeler oldukları tespit edilmiş ve optik metot yardımı ile optik bant aralıkları 3.27~3.40 eV olarak belirlenmiştir. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile filmlerin üç boyutlu yüzey özellikleri incelenmiştir. Floresans Spektrometre cihazı ile ZnO:Mg filmlerinin fotolüminesans özellikleri incelenmiştir. Dört uç tekniği yardımıyla filmlerin elektriksel özdirenç değerleri belirlenmiş ve Mg katkısı ile bu değerlerin azaldığı görülmüştür. Mg katkılama işleminin, ZnO filmlerinin özelliklerini opto-elektronik ve fotovoltaik güneş pili uygulamaları açısından önemli derecede etkilediği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: ZnO, Ultrasonik kimyasal püskürtme, Saydam iletken oksit, X-ışını kırınımı, Spektroskopik elipsometre, Optik özellikler, Atomik kuvvet mikroskobu, Fotolüminesans, Elektriksel özellikler.

SUMMARY

Recently, opto-electronic technology reveal itself as a scientific study field requiring novel and alternative materials. Most of the works made on this field have been focused on transparent conducting oxide family. In this work, ZnO films which are important members of transparent conducting oxide family, have been produced by ultrasonic spray pyrolysis technique at 350±5 ºC substrate temperature with different Mg concentrations. Effect of Mg doping on the structural, optical, surface, electrical and luminescent properties of ZnO films have been investigated. It has been determined that all films have polycrystalline structure and show a preferential orientation through (002) plane, using X-ray diffraction patterns. Thicknesses and optical constants of the films have been determined by Spectroscopic Ellipsometry. Optical properties of the films have been examined and it has been determined that all films have direct band structure. Optical band gap values have been found to be between 3.27 and 3.40 eV by optical method. Atomic force microscope has been used to investigate the three dimensional surface properties. Photoluminescence properties of ZnO:Mg films have been examined by a fluorescence spectrometer. Four-probe technique has been used to determine the electrical resistivity values of the films and it has been seen that these values decreased by Mg doping. It has been concluded that Mg doping has important effects on the properties of ZnO films in view of opto-electronic and photovoltaic solar cell applications.

Anahtar Kelimeler: ZnO, Ultrasonic spray Pyrolysis, Transparent conductive oxide, x-ray diffraction, Spectroscopic ellipsometer, Optical properties, Atomic force Microscopy, Photoluminescence, Electrical properties.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın gerçekleşmesi süresince bilimsel katkılarını gördüğüm, tecrübelerinden yararlandığım ve öğrencisi olmaktan onur duyduğum, her anlamda destek olan ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen, değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Sema KURTARAN'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 hocalarım Sayın Prof. Dr. İdris AKYÜZ'e ve Sayın Prof. Dr. Ferhunde ATAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite eğitimim süresince yardımlarını ve desteğini gördüğüm saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE' ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince motivasyon ve desteğini her zaman gördüğüm Neslihan ŞAKAR'a teşekkür ederim

Bilimsel çalışmalarımda her zaman yanımda olan ve manevi desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Kutay YAMAN'a teşekkür ederim.

Yaşantımın her döneminde, bugünlere gelmemi sağlayan, her türlü başarımın arkasında emekleri olan çok değerli annem ve babama sonsuz saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET…… **v**
SUMMARY……... **vi**
TEŞEKKÜR…….. **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ…… **x**
ÇİZELGELER DİZİNİ……... **xii**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ…….. **xiii**

1. GİRİŞ VE AMAÇ…… **1**

1.1. Giriş**……** **1**
1.2. Amaç**…….....** **6**

2. ZnO FİLMLERİNİN ÜRETİLMESİ……...……..... **8**

2.1. Giriş**……** **7**
2.2. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği **..……...……** **7**
2.3. ZnO Filmlerinin Üretilmesi **……...…….** **15**

2.3.1. Çözeltilerin Hazırlanması **……** **15**

2.3.2. Filmlerin Üretimi**……...……** **16**

İÇİNDEKİLER (devam)

	Sayfa
3. YARIİLETKEN MALZEME ANALİZ TEKNİKLERİ …….	**17**
3.1. Giriş……..	**17**
3.2. Yapısal Özellikler ……..….	**17**
3.3. Optik Özellikler……	**23**
3.3.1. Spektroskopik Elipsometri Tekniği …….	**24**
3.3.2. UV-VIS Spektroskopi Tekniği……..…..…….	**29**
3.3.3. Fotolüminesans Spektrometre Tekniği……...….	**36**
3.4. Yüzeysel Özellikler……...	**38**
3.5. Elektriksel Özellikler ……	**42**
4. ZnO:Mg FİLMLERİNİN KARAKTERİZASYONU…….	**45**
4.1. Giriş…….	**45**
4.2. ZnO:Mg Filmlerinin Yapısal Özellikleri……..…..	**45**
4.3. ZnO:Mg Filmlerinin Optik Özellikleri……...…….....	**49**
4.4. ZnO:Mg Filmlerinin Yüzeysel Özellikleri ……...……..	**56**
4.5. ZnO:Mg Filmlerinin Elektriksel Özellikleri ……...…….	**58**
**5. TARTIŞMA VE SONUÇ ……...…….. **	**60**
5.1.Sonuç…….	**60**
5.2. Tartışma…….....	**63**
KAYNAKLAR…….	**64**

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	**Sayfa**
1.1. Hegzagonal ZnO yapısı ……	**4**
2.1.Yarıiletken ince film üretim teknikleri..……..……...	**8**
2.2. Kimyasal püskürtme metodunda püskürtülen çözelti damlacıkların bulundukları safhalar……..	**10**
2.3. UKP sisteminin şematik diyagramı……	**11**
2.4. Deneyde kullanılan püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi…….	**13**
3.1 X-ışını elde etmede kullanılan X-ışını tüpü…….	**19**
3.2. Bir kristalde X-ışını kırınımının meydana gelişi ……...	**20**
3.3. X-ışınları toz difraktometresi …….…	**20**
3.4. Sınır yüzeyinden yansıyan polarize ışın …….……	**26**
3.5. Spektroskpik elipsometre cihazının fotoğrafı …….……..	**28**
3.6. Yarıiletkenlerde soğurma spektrumu ……..……..	**32**
3.7. Yarıiletkenlerde (a) Direkt ve (b) İndirekt soğurma olayları…….	**33**
3.8. Eksitonlar tarafından soğurma olayı ……...…...	**34**
3.9. Katkı atomları ve bantlar arasındaki geçişler. (a) donör-iletim bandı (b) valans bandı-akseptör (c) valans bandı-donör (d) akseptör-iletim bandı……...	**35**
3.10. Serbest taşıyıcılar tarafından soğurma olayı ……	**35**
3.11. Fotolüminesans olayı …….……..	**36**
3.12. Floresasns spektrometre cihazı şematik gösterimi ……..……	**37**
3.13 Atomik Kuvvet Mikroskobu'nda temel görüntü alma mekanizması …..….	**39**
3.14. Atomik Kuvvet Mikroskobu'nda yay-numune etkileşmesi …….	**41**
3.15. Ölçümlerde kullanılan Atomik Kuvvet Mikroskobu' nun fotoğrafı ……...	**41**
3.16. Dört uç tekniği ile özdirenç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi…….	**44**

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

4.1. MZO filmlerinin XRD desenleri……. **47**

4.2. MZO filmlerinin Delta spektrumu.……...…….. **51**

4.3. MZO filmlerinin geçirgenlik spektrumları…… **52**

4.4 MZO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri…….. **53**

4.5. MZO filmlerinin PL spektrumları…….. **54**

4.6. MZO filmlerin üç boyutlu AKM görüntüleri..…….. **57**

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Kaynak çözeltilerin hacimleri, numune kodları…… **16**
4.1. MZO filmlerinin XRD desenlerine ait veriler.……..…. **48**
4.2. MZO filmlerinin kalınlıkları, optik sabitleri ve modelleme parametreleri.. **52**
4.3. MZO filmlerinin optik bant aralığı değerleri……...……. **54**
4.4. MZO filmlerinin R_q ve R_a değerleri……. **58**
4.5. MZO filmlerinin özdirenç değerleri…….. **59**

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A	Absorbans
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
d	Kalınlık, düzlemler arası mesafe
d_0	Deformasyon olmadığı durumda düzlemler arası mesafe
D	Tane boyutu
dk	Dakika
E_g	Optik bant aralığı
eV	Elektron volt
kW	Kilowatt
E_d	Donör enerji seviyesi
E_c	İletim bandı alt sınırı
E_v	Valans bandı üst sınırı
$\langle e \rangle$	Makrogerilme
δ	Dislokasyon yoğunluğu
e	Elektronun yükü
h	Planck sabiti
I	Standart şiddet, akım
I_o	Gözlenen şiddet, gelen ışığın şiddeti
k	Sönüm katsayısı, düzeltme çarpanı
K	Kelvin
l	Kontak uzunluğu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler	Açıklama
σ	Elektriksel iletkenlik
ν	Hız
T	Geçirgenlik
θ	Bragg açısı
2θ	Kırınım açısı
L	İki kontak arası uzaklık
λ	Dalgaboyu
m^3	Metreküp
M	Molar
ml	Mililitre
μ m	Mikrometre
N	Kırınım deseni üzerindeki piklerin toplam sayısı
nm	Nanometre
n	Kırılma indisi, yansıma mertebesi
n_f, n_c	Filmin ve camın kırılma indisleri
n, p	Taşıyıcı yoğunluğu
ψ, Δ	Elipsometrik parametreler
Ωcm	Ohm santimetre
R_c	Kontak direnci
R_{sp}	Saçılma direnci
R_s	Numune direnci
$\tilde{R}_p$, $\tilde{R}_s$	Kompleks yansıma katsayısı
R_q, R_a	Pürüzlülük
ρ	Özdirenç, kompleks yansıma katsayılarının oranı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
AKM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ASTM	American Society for Testing Materials
Z0	ZnO filmi
MZO-2	%2 Mg katkılı ZnO filmi
MZO-6	%6 Mg katkılı ZnO filmi
MZO-10	%10 Mg katkılı ZnO filmi
MZO	Katkısız ve Mg katkılı ZnO filmleri
(hkl)	Miller indisleri
TC	Yapılanma katsayısı
UKP	Ultrasonik kimyasal püskürtme
UV	Ultraviyole
VIS	Visible (görünür)
XRD	X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
SİO	Saydam İletken Oksit
PL	Fotolüminesans
ITO	İndiyum Kalay Oksit

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Katı maddeler elektriksel iletkenlik tiplerine göre yalıtkanlar, iletkenler ve bunların arasında çok önemli bir yere sahip olan yarıiletkenler olarak sınıflandırılır. Yarıiletkenler 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. Bu şekilde katkılanan elemente göre katkılı yarıiletkenler n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler olarak ikiye ayrılırlar (Neamen, 2007).

Yarıiletken filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, filmi destekleyerek filmin oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan malzemelerdir (Kırmızıgül, 2008). İnce filmlerin kalınlığı tipik olarak 1μm civarındadır (Atay, 2001). Kalınlığı 1 ile 10μm arasında değişen filmler için yapı ve işlem teknolojisinde çok sayıda kullanım alanı mevcuttur.

Yarıiletken filmlerin teknolojik alandaki önemli uygulamalarından birisi fotovoltaik güneş pilleridir. Bu aygıtlarda Si, Ge, GaAs gibi tek kristallerin yanı sıra CdS, CdTe, CdSe, Cu_2S, InP, GaP, $AgInS_2$, $CuInSe_2$ ve $Cd_{1-x}Zn_xS$ gibi polikristal yarıiletken tabakalar da yaygın olarak kullanılmaktadır (Köse, 1993). Polikristal filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerine büyütülebilen, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken foto-detektörler gibi birçok uygulama alanı olan, basit ve değişik yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken malzemelerdir (Sze, 1981).

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

Son yıllarda endüstrinin önemli bir kesimi yarıiletken filmlerin hazırlanması ve bunların fotoelektrik aygıtlardaki koruma, düzenleme ve fabrikasyonu gibi uygulamalarına eğilmektedir. Bu filmlerin optiksel, kimyasal, yapısal ve elektriksel gibi fiziksel özellikleri üzerindeki çalışmalar, malzemelerin bilim ve teknolojideki geniş uygulama alanları nedeniyle büyük bir önem arz etmektedir. Gelişmiş elektro-optik özellikleri nedeni ile saydam iletken oksitlerler (SİO) teknolojik kullanımı yaygınlaşan yarıiletken filmler arasına girmişlerdir. SİO' ler opto-elektronik aygıtların fabrikasyonundaki önemleri nedeni ile yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Lokhande and Uplane, 2001).

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

SİO' ler doğalarında bulunan mükemmel elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik karakteristikleri ile dikkat çekerler. SnO_2, ZnO ve ITO (indiyum kalay oksit) bu uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı uygulamalar için seçilecek SİO malzemesi değişebilir. Örneğin; güneş pillerinde kullanılan SİO'ler güneş spektrumunda yüksek derecede geçirgen, düşük elektriksel dirence sahip olmalıdırlar. Cam taban üzerine kaplanmış SİO' in fonksiyonu ön kontak malzeme olabilecek geçirgen ve iletken bir davranış sergilemektir (Durose, et al., 1999). Diğer uygulamalar için ek kriterler de önem kazanabilir. Bunlar, fiziksel, kimyasal ve ısıl

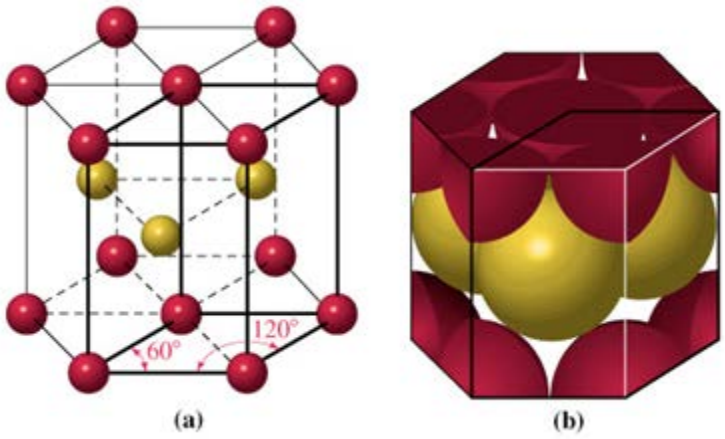
dayanıklılık, iş fonksiyonu, homojenlik, toksitlik ve maliyet gibi etkenler olabilir (Zhao, et al., 2002).

SİO ailesinin önemli bir üyesi olan ZnO, bilimsel araştırma ve teknolojik uygulamalarda oda sıcaklığında ~3,3 eV' lik geniş bant aralığına ve 60 meV' luk eksiton bağlanma enerjisine sahip en önemli yarıiletken ince film malzemelerinden biridir (Shen, et al.. 2009). Günümüze kadar çeşitli ZnO nanoyapıları başarılı olarak üretilmiştir (Fen, et al.. 2010).

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 direkt bant geçişli bir yarıiletkendir (Bourgine, et al., 2002). Elektromanyetik spektrumun geniş bir aralığında yüksek geçirgenliğinden dolayı saydam bir 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} Ωcm aralığındadır. Serbest taşıyıcı yoğunluğu 5×10^{17}- 3×10^{19} m^{-3}, mobilitesi 180 $cm^{2}V^{-1}s^{-1}$, eksiton bağlanma enerjisi 60 meV ve kırılma indisi 1.95-2.10 arasındadır (Major, et al., 1983; Gould and Rahman, 1981). Ayrıca ZnO filmlerinin elektriksel özellikleri ısıl işlemle 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 saydam iletken oksit malzemelere alternatif olma potansiyelinden dolayı son yıllarda yaygın olarak çalışılmaktadır.

Son zamanlarda ZnO ince filmleri saydam yarıiletken malzemeler olarak büyük ilgi uyandırmaktadır. Günümüzde hala ITO mükemmel özelliklerinden dolayı opto-elektronik 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 üretilebilmektedir (Hartnagel, 1995). Bu durum ZnO ince filmlerinin saydam, iletken ve IR-yansıtıcı kaplamalarda diğer SİO 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 sülfit yapı ve nadiren kübik kaya tuzu yapıda kristalleşir. Ancak genellikle Şekil 1.1'de verilen hegzagonal wurtzite yapıda oluşur (Hardnegel, et al., 1985).



Şekil 1.1. Hegzagonal ZnO yapısı (Hardnegel et al., 1985).

ZnO filmleri kendi doğalarından kaynaklanan stokiyometriden sapmalarından 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). Yarıiletken kaplamaların opto-elektronik 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 (Kamersk, et

al.,1980). Ayrıca, ZnO filmleri güneş pilleri, güneş ısı kollektörleri, gaz sensörleri gibi opto-elektronik aygıtlarda da büyük ilgi görmektedir. Bu uygulama alanlarına ilaveten ZnO' nun farklı kullanım alanları da mevcuttur. Örneğin, cep telefonları gibi cihazlarda voltaj dalgalanmalarını engellemek amacıyla varistor olarak, boyalarda renk veren madde olarak, birçok yiyecek maddesi içinde çinko kaynağı olarak, kauçuk ve lastik tipi malzemelerde dolgu maddesi olarak kullanılabilir (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 saçtırma teknikleri kullanılmaktadır (Messaouidi, et al., 1995; Oktik vd, 1996). Literatürde radyo frekans magnetron saçtırma (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 vd, 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; Rao and Kumar, 2010; Zhu, et al., 2011).

Birçok ZnO uygulamasında, en önemli gerekliliklerden olan elektrik ve optik özelliklerinin geliştirmek amacıyla, ZnO malzemenin katkı yapılmaya uygun olması çok dikkat çekici bir özelliktir (Zaleszczyk, et al., 2008). Son zamanlarda ZnO malzemelere farklı elementlerin (Al, Ga, In, Sn, Co and Sb) katkılanması başarıyla yapılmıştır (Lee, et al., 2004; Junget, et al., 2003; Seu et al., 2004; Jie, et al., 2004; Yan, et al., 2003; Chen, 2007; Gas, et al.. 2009).

Özellikle Mg elementi katkısı diğer katkı elementleri içerisinde birçok özelliği ile ön plana çıkmaktadır. Mg elementinin katkılanması ile ZnO malzemeler daha geniş bir dalga boyu aralığında çalışan ışık yayan cihazların geliştirilebilmesi için bant aralığını değiştirdiği görülmüştür (Wang, et al.. 2007). Mg (0.57 Å) ve Zn (0.60 Å) elementlerinin atomik yarıçapları birbirine çok yakın değerlerde olduğu için Mg

elementi belirli koşullar altında Zn elementinin yerine örgü sabitlerini bozmadan girebilir (Sonawane, et al., 2009). Mg katkılı ZnO filmlerinin elektron-hole çiftlerinin rekombinasyonu sırasında yayımladığı ışınımlar ile dikkat çekici UV-emisyon lüminesans özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir (Makino, et al.. 2002). Ayrıca Mg katkısı ZnO filmlerin UV emisyon lüminesans pikini kısa dalga boylarına kaydırdığı saptanmıştır (Kang, et al 2000; Heo, et al., 2003).

1.2. Amaç

Günümüzün en belirgin sorunlarından biri olan enerji ihtiyacı; çevreye zararlı ve kısıtlı rezervlere sahip fosil yakıtlar yerine temiz, tükenmez enerji kaynakları üzerine yapılan araştırmaları göz önüne alarak, fotovoltaik güneş pillerinin araştırma/geliştirme çalışmalarına katkı sağlamak amacı ile bu çalışma yapılmıştır. Fotovoltaik güneş pillinin katmanlardan ön kontak malzeme olarak kullanılacak kısımlarda, yüksek geçirgenliğe sahip SİO ailesinin üyeleri kullanılmaktadır. SİO ailesinden olan, doğada kolay bulunması, ucuz olması, kolay elde edilebilmesi, toksik olmayışı gibi özellikleri ile ön plana çıkan ZnO yarıiletken filmleri belirgin bir şekilde kendini göstermektedir. ZnO ince filmler, araştırma/geliştirme çalışmalarına elverişli, geniş yüzeylere film çöktürmeye olanak sağlayan, ekonomik bir üretim tekniği olarak kendini gösteren ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilmesi amaçlanmıştır. Bu tip malzemeler üzerine çalışmaları sürekli olarak devam etmektedir. Günümüz teknolojilerin sürekli geliştirilerek iyileştirmesi ile mevcut teknolojilerin ileriye taşınmasına duyulan ihtiyaçlar olarak gösterilebilir. Bu nedenle elde edilen ZnO filmlerinin fiziksel ve elektriksel özelliklerini iyileştirmek amacı ile magnezyum elementi katkısı yapılmaya çalışılmıştır. Mg elementinin katkılanmasından sonra, ZnO yarıiletken ince filmlerin görünür bölge geçirgenlik değerlerini muhafaza ederek daha iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olmasının yanı sıra, soğurma kenarının daha yüksek enerjilere kayarak güneş ışığının görünür bölge spektrumundan daha fazla faydalanılması dolayısıyla daha yüksek verimlerde çalışabilecek fotovoltaik güneş pilleri üretilmesine katkı sağlamak amaçlanmıştır.

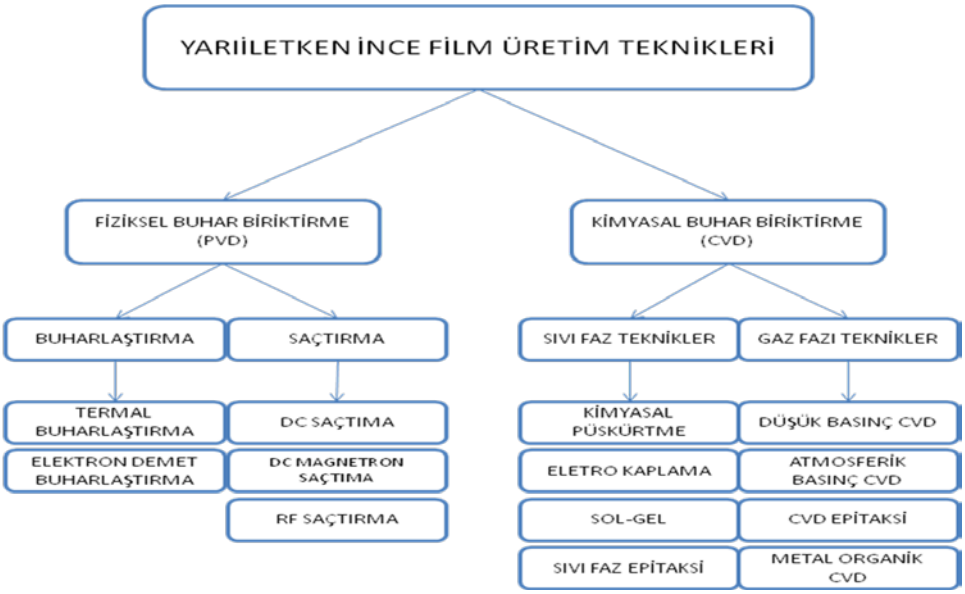
2. ZnO FİLMLERİNİN ÜRETİMİ

2.1. Giriş

Yarıiletken ince filmlerin yapısal, fiziksel ve elektriksel özelliklerini üretim parametreleri ve katkılama işlemleri önemli ölçüde değiştirmektedir. Bu çalışmada, katkısız ZnO ve farklı Mg (%2, %6, %10) katkı oranlarına sahip ZnO:Mg filmleri basit, geniş yüzeylere film çöktürmeye olanak sağlayan ve oldukça ekonomik bir üretim tekniği olan ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 350 ± 5 ºC taban sıcaklığı ile payreks cam tabanlar üzerine üretilmiştir.

2.2. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği

Yarıiletkenler elektronik endüstrisinde kullanılmaya başlandıktan sonra, bu materyallerin üretilmesi ile ilgili çalışmalar hızla ilerlemiştir. Yarıiletken filmlerin elde edilmesinde ana iki temel teknik olan fiziksel buhar depolama (PVD) ve kimyasal buhar depolama (CVD) teknikleri gösterilebilir.



Şekil 2.1. Yarıiletken ince film üretim teknikleri.

Kimyasal püskürtme tekniği çözelti 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 sıkıştırılmış hava yardımıyla atomize edilerek püskürtülmesi esasına dayanır (Atay, 2001).

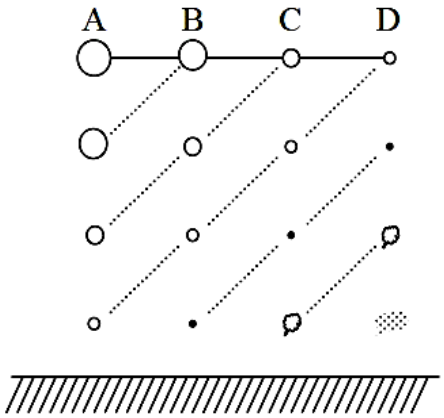
Püskürtme metodu, ince ve kalın film hazırlama, seramik kaplama ve toz halde film elde etmek için araştırmalarda kullanılan bir tekniktir. Diğer birçok film hazırlama tekniklerinden farklı olarak, püskürtme metodu hem uygulanabilirlik olarak basit hem de malzeme fiyatları acısından maliyeti düşük olan bir tekniktir. Bu metot, herhangi bir bileşimde film üretmek için oldukça kolay bir işlem sunar. Bu teknik kullanılarak çok tabakalı filmler de üretilmektedir (Perednis and Gauckler, 2005). Ayrıca, oksit filmlerin, I-VI, II-VI, IIIVI, 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 fotovoltaik güneş pili uygulamalarında da bu teknik basarıyla 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 alana 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 çözeltisinin 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 bir damlacık boyutu elde edilemeyebilir. Herhangi bir nedenle damlacığın tabana ulaşamaması onların kütlelerine bağlıdır. Kimyasal püskürtme metodunda püskürtülen çözelti damlacıkların bulundukları safhalar Şekil 2.2' de verilmektedir. A sürecinde, çözelti damlacıklarının boyutu çok büyüktür. Çevresinden soğurduğu ısı da çok büyük olur. Ancak, bu soğurulan ısı, damlacıkların tabana ulaşıncaya 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 sürecindekilere göre daha küçüktür. En uygun filmler bu süreçte elde edilir. Damlacıklar tabana ulaşamadan içerisindeki su buharlaşarak heterojen bir reaksiyon meydana getirir ve tabana yapışır. D sürecinde ise damlacıkların boyutları çok küçük olduğundan tabana ulaşamadan 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.



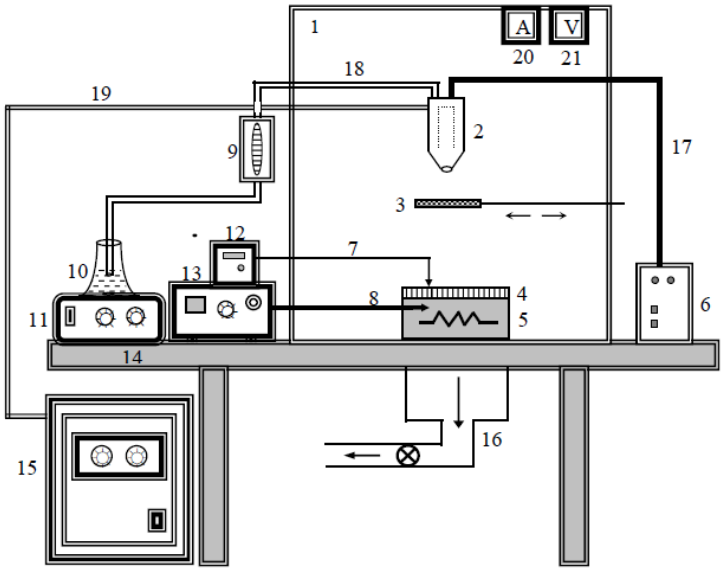
Şekil 2.2. Kimyasal püskürtme metodunda püskürtülen çözelti damlacıkların bulundukları safhalar (Siefert, 1984).

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 acısından da ayrıcalıklıdır (Ajayi, et al., 1994; Akyüz vd., 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 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 baslığının çapı, püskürtme baslığı 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.



Şekil 2.3. UKP sisteminin şematik diyagramı.

Bu çalışmada katkısız ve Mg katkılı ZnO filmlerini üretmek için kullanılan UKP sisteminin şematik diyagramı Şekil 2.3'de verilmektedir. Bu şematik diyagramda (1) püskürtme kabini, (2) ultrasonik püskürtme başlığı, (3) hareketli tava, (4) cam tabanlar, (5) gömme rezistanslı bronz blok, (6) osilator, (7) 1. termoçift, (8) 2. termoçift, (9) akış hızı ölçer, (10) çözelti kabı, (11) ısıtıcılı-magnetik karıştırıcı, (12) yüzey sıcaklık göstergesi, (13) gömme rezistanslı bronz bloğun ısı kontrol edici düzeneği, (14) masa, (15) kompresör, (16) fan, (17) osilator kablosu, (18) çözelti akış hortumu, (19) hava hortumu, (20) ac ampermetre ve (21) ac voltmetreyi göstermektedir.

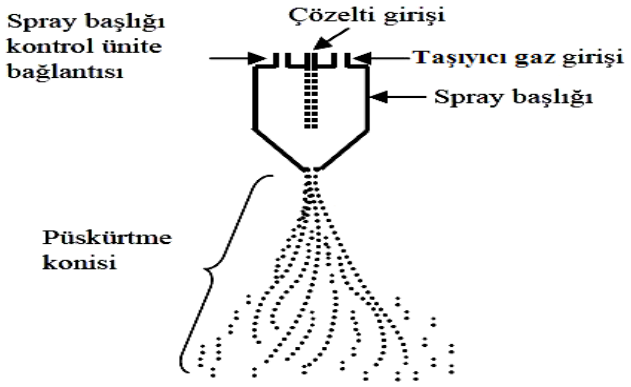
UKP sisteminde bulunan önemli parçalar ve film kalitesini etkileyen bazı parametreler aşağıda verilmektedir.

Püskürtme kabini: UKP tekniğinde deneysel düzeneğin ana parçasını kapalı kutu seklinde olan püskürtme kabini oluşturmaktadır. Kabinin kapalı kutu seklinde yapılmasının iki nedeni vardır. Birincisi püskürtme anında açığa çıkan zehirli gazlardan korunmak, ikincisi kabin içerisinde sürekli simetrik bir hava akısı sağlamaktır. Püskürtme kabini 1×1×1 m^3 ebadında çift katlı paslanmaz çelikten yapılmıştır ve yine paslanmaz çelikten yapılmış bir masa üzerine sabitlenmiştir. Püskürtme başlığına giden kablo, hava gazı hortumu, çözelti 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 gerçeklesen 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 arttırılarak, çatlaklar içeren bir morfolojiden gözenekli mikro yapıya 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 cm^3 ebadındadır. Taban olarak kullanılan payreks cam tabanların yüzey sıcaklığı demir-konstantan termoçift ile ölçülmüştür. Cam tabanlar ile termoçift arasındaki ısıl temas 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 Mg katkılı ZnO filmleri 350 ± 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 osilator 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.



Şekil 2.4. Deneyde kullanılan püskürtme başlığı ve püskürtme konisinin şematik gösterimi (Arabacı, 2001).

Püskürtme basıncının etkisi: kimyasal püskürtme tekniğinde taşıyıcı gaz olarak azot gazı veya basınçlı 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 bir manometre yardımı ile 1 bar olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Çözelti akış 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 ölçer ile ölçülür veya püskürtülen toplam çözelti miktarının püskürtme zamanına oranı hesaplanarak belirlenir. Bu çalışmada katkısız ve Mg katkılı ZnO filmlerinin üretilmesinde püskürtme hızı akış hızı ölçer (1-20 ml/dk) ile ölçülmüştür ve uygun akış hızı yaklaşık 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 ~20 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.

2.3. ZnO Filmlerinin Üretimi

2.3.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Katkısız ve Mg katkılı ZnO filmlerini üretmek için Zn, O ve Mg elementlerini içeren kimyasal maddelerin çözeltileri belirli molaritelerde ve hacimlerde çözücü olarak %80 deiyonize su ve %20 etil alkol kullanılarak hazırlanmıştır. Zn ve O kaynağı olarak molekül ağırlığı 219.49 g/mol olan çinko asetat dihidrat [$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$] kullanılmıştır. 0.1 M konsantrasyonunda ve 100 ml' lik çözücü karışımında 2.194 g $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ çözdürülüp çözelti hazırlanmıştır. Mg kaynağı olarak molekül ağırlığı 214.45 g/mol olan magnezyum asetat tetrahidrat [$Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$] kullanılmıştır. 0.1 M konsantrasyonunda ve 10 ml' lik çözücü karışımında 0.215 g $Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$ çözdürülüp katkılama çözeltisi hazırlanmıştır. Ayrıca çözeltinin daha iyi çözünebilmesi için birkaç damla asetik asit damlatılmıştır.

Katkısız ve Mg katkılı ZnO filmlerini elde etmek için ilk aşamada üretilecek filme göre hazırlanan kaynak çözeltilerden uygun hacimlerde alınarak toplam 100 ml olacak şekilde başlangıç püskürtme çözeltisi hazırlanmıştır. ZnO filmlerini üretmek için sadece $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ çözeltisi kullanılmıştır ve başlangıç püskürtme çözeltisi içerisine %2, %6 ve %10 oranlarında $Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$ çözeltisi eklenerek de Mg katkılı ZnO filmleri üretilmiştir. Hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltileri üretim öncesinde (~ 2 saat) manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Katkısız ve Mg katkılı ZnO filmlerini üretmek için hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltisi içindeki kaynak çözeltilerin hacimleri, numune kodları çizelgede verilmektedir.

Çizelge 2.1. Kaynak çözeltilerin hacimleri, numune kodları

NUMUNE	NUMUNE KODLARI	$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$	$Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$
ZnO	Z0	100 ml	-
ZnO:Mg (%2)	MZO-2	98 ml	2 ml
ZnO:Mg (%6)	MZO-6	94 ml	6 ml
ZnO:Mg (%10)	MZO-10	90 ml	10 ml

2.3.2. Filmlerin üretimi

Katkısız ve Mg katkılı ZnO filmlerini üretmek için önceden kesilmiş ve ultrasonik temizleyici ile temizlenmiş 2×1 cm boyutlarında cam tabanlar bronz blok üzerine yerleştirilmiştir. Cam tabanlar ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe ~35 cm olarak ayarlanmıştır. Termoçift ile cam tabanlar arasındaki ısıl teması sağlamak için cam taban üzerine az miktarda indiyum (In) ile ısıl kontak sağlanmıştır. Cam tabanlar elektrik ısıtıcı ile ısıtılmış ve taban sıcaklığı 350 ± 5 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra 1 bar basınçlı hava yaklaşık 20 dk gönderilerek taban sıcaklığının 350 ± 5 °C' de sabitlenmesi sağlanmış ve termoçift vasıtası ile sıcaklık göstergesinden sürekli olarak takip edilmiştir. Taban sıcaklığı sağlandıktan sonra önceden hazırlanmış 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 ~20 dk püskürtülmüştür. Üretim tamamlandıktan sonra çözelti vanası kapatılmış ve yüksek sıcaklık etkisi ile filmlerin yüzeylerinin değişmemesi için hava akısı yaklaşık 5 dk devam ettirilmiştir. Daha sonra filmler püskürtme kabini içerisinde kendi kendine 10-15 saat soğumaya bırakılmıştır.

3. YARIİLETKEN MALZEME ANALİZ TEKNİKLERİ

3.1. Giriş

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

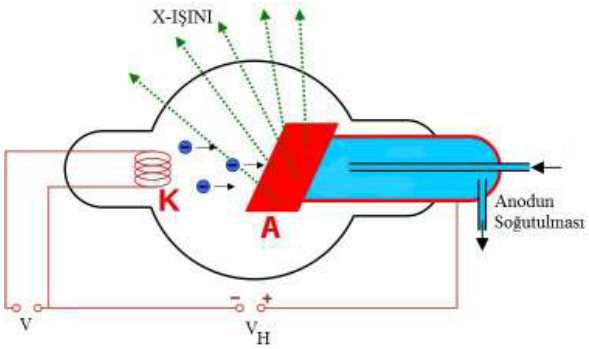
3.2. Yapısal Özellikler

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 iç yapısı 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 $\AA$ olan elektromanyetik dalgalardır. Dalga boylarının atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir olması kristal hakkında bilgi edinmeyi sağlamaktadır. Ayrıca dalga boyu X-ışınının dalga boyu kadar küçük olan nortonlar veya elektronlar kullanılarak da kristalin yapısı hakkında bilgi edinilebilir (Blakemore, 1985; Durlu, 1996).

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Rontgen 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 kırınıma 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 içyapının 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 yayınlanan 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.

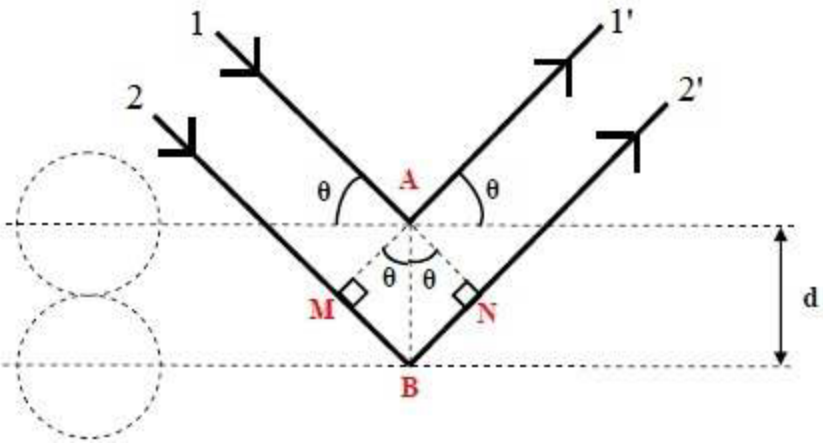


Şekil 3.1. X-ışını elde etmede kullanılan x-ışını tüpü.

X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansıması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansıması 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.

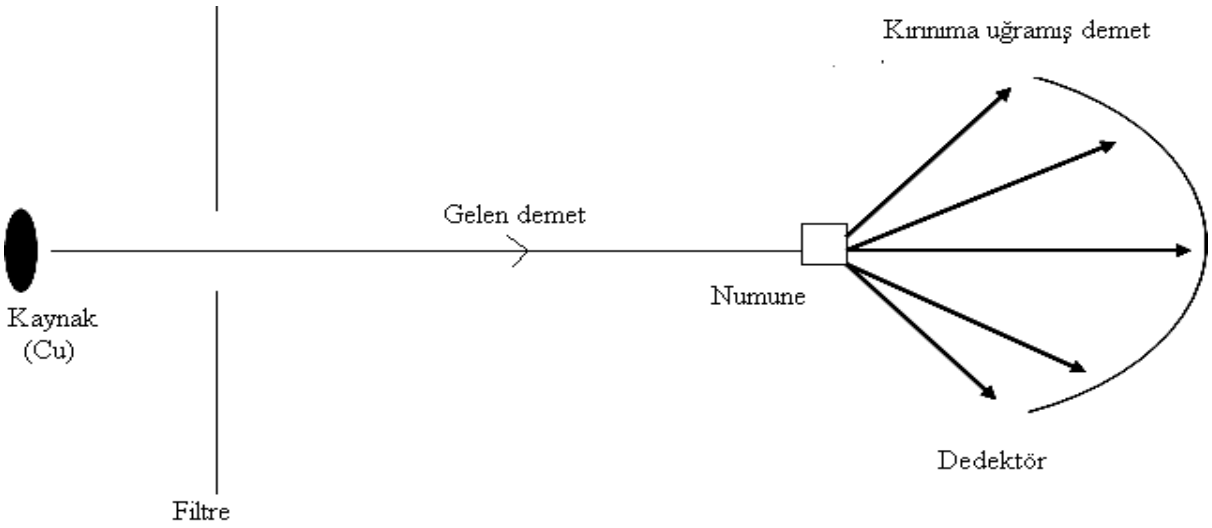
Bir kristalden kırınım olayının açıklanması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Kırınım olayı Şekil 3.2' de gösterildiği gibi, kristaldeki atomların oluşturduğu farklı düzlemlerden yansıyan dalgaların kırınımları sonucu oluşur. Yansıma düzlemleri kristalin yüzeyini oluşturan düzlemlerden tamamen farklı olabilir (Kittel, 1996). Kristalin paralel düzlemlerine θ acısı yaparak gelen tek dalgaboylu X-ışınları paralel birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkilerler. Girişim yapıcı ise 1 numaralı ve 2 numaralı ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşittir (Cullity, 1978; Dikici, 1993).

Bu durumun olabilmesi için Şekil 3.2' ye göre, $n\lambda=2d\sin\theta$ 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 3.2' de görüldüğü gibi X-ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım acısı 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 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 yarı pik genişliği dar ve şiddetleri büyük yani pikler keskin ise filmlerin kristalleşmelerinin iyi olduğu, yarı pik 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 karsılaşmadan 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).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{3.1}$$

Burada D tane boyutu, β ilgili kristal yönü için radyan olarak yarı pik genişliği, θ_B Bragg açısı ve λ kullanılan X-ışınının dalgaboyudur. 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.

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

Burada $I_0\ (h_i\ k_i\ l_i)$, $(h_i\ k_i\ l_i)$ 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 seklinde 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

$$\delta = \frac{n}{D^2} \tag{3.3}$$

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 orgu düzlemlerine sahip tanelerin bulunduğunu gösterir (Joseph, et al., 1999). Bu durum aşağıdaki denklem ile verilir:

$$\langle e \rangle = \frac{d - d_0}{d_0} \tag{3.4}$$

Burada <e> 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. Optik Özellikler

Yarıiletkenlerin optiksel özelliklerinin incelenmesi ile bant yapıları hakkında bilgilerin yanında malzeme içerisindeki elektronların ve hollerin davranışları ile ilgili bilgiler de elde edilebilir. Herhangi bir ortam üzerine değişik frekanslardan oluşmuş bir ışın demeti gönderildiğinde, frekanslar arasında ortamı meydana getiren atomların

enerji seviyelerini kararlı bir duruma yükseltecek enerjide olanların enerjileri atom tarafından soğurulur. Soğurma ölçümleri geniş bir dalgaboyu aralığında yapılırsa, ortamdan geçen ışınların bağıl şiddetleri ile dalgaboyları arasındaki bağıntı soğurma spektrumunu verir. Her bir malzemenin yayınladığı dalgaboyları birbirinden farklıdır ve kendine özgüdür. Aynı şekilde her malzemenin soğuracağı dalgaboyları da diğer malzemelerinkinden farklı olacaktır. Bu nedenle soğurma spektrumları kullanılarak bir yarıiletkenin bant yapısı incelenip, yasak enerji aralığı hesaplanabilir. Bu metot optik metot olarak bilinir. Ayrıca elde edilen soğurma spektrumu yardımı ile bir takım teorik hesaplamalar sonucu, geçirgenlik, kırılma indisi, soğurma katsayısı, yansıtırlık, dielektrik sabiti gibi bazı optik parametreler de belirlenebilir (Essick and Mather, 1993). Bir yarıiletken malzemenin bant yapısını araştırmak için kullanılacak en uygun ve direkt yol o malzemenin optiksel soğurma spektrumunu incelemektir. Soğurma işleminde, bilinen enerjili bir foton yarıiletken içerisindeki bir elektronu düşük enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Dolayısı ile gelen bir ışık önüne yerleştirilen yarıiletken malzemeden geçen ışığın şiddeti dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak incelenebilir ve bu sayede malzemedeki elektron geçişleri ve izinli elektronik enerji seviyelerinin dağılımları hakkında bilgi edinilebilir. Bir yarıiletkenin optiksel soğurma katsayısı direkt olarak optiksel geçirgenlik bilgilerinden hesaplanabilir.

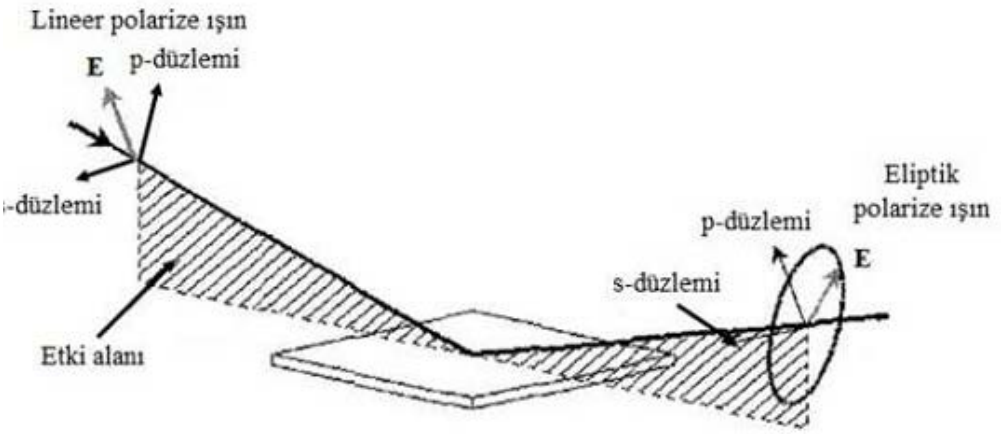
3.3.1. Spektroskopik Elipsometre Tekniği

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 elipsometre tekniği vardır. Bu teknik, polarize ışık ile bir numunenin dielektrik özellikleri, tabaka kalınlığı, optik sabitleri (kırılma indisi ve sonum katsayısı), kimyasal bileşimi, kristalleşmesi, anizotropisi ve homojenliği gibi birçok özelliği hakkında bilgi veren ilk tahrip edici olmayan teknik olarak bilinir.

Elipsometre 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.

Elipsometre cihazı yaygın olarak tek dalgaboylu 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 dalgaboyu aralığında spektroskopik ölçümler alınır. Spektroskopik elipsometrenin üstünlüğü çok katmanlı yapıların kalınlıklarını da belirleyebilmesi ve malzemenin optik sabitlerini verebilmesidir. Buna karşılık tek dalgaboylu 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 3.4’ de sınır yüzeyinden yansıyan polarize ışın gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Sınır yüzeyinden yansıyan polarize ışın (Söyleyici, 2011).

Elektromanyetik dalganın kutuplanma durumu elipsometrik parametreler olarak bilinen Ψ ve Δ değerleri ile verilir. Böylece polarizasyon durumunu değiştiren numune hakkında bilgi edinilir. Gelme düzlemine paralel polarize olan yansıma büyüklüğü R_p ve dik polarize olan yansıma genliği R_s ile gösterilir. R_p değerinin R_s değerine oranı elipsometrik Ψ parametresinin ifadesini verir.

$$\tan\psi = \frac{R_p}{R_s} \tag{3.5}$$

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

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \tag{3.6}$$

Burada Δ_p ve Δ_s sırasıyla R_p ve R_s nin fazlarıdır. Elipsometrik parametreler direk olarak elipsometreden okunan büyüklükler değildir. Elipsometre üzerinden okunan R_p ve R_s değerlerinden elipsometrik parametreler olan Ψ ve Δ ya geçiş yapabilmek için kullanılan çeşitli hesap teknikleri vardır (Legaya, et al., 2007; Söyleyici, 2011).

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

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \tag{3.7}$$

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

$$k(\lambda) = A_k\, e^{B_k(E-E_b)} \tag{3.8}$$

ifadesi ile verilir. Burada A_k ve B_k Urbach parametreleridir ve

$$E \approx \frac{1240}{\lambda} \qquad \text{ve} \qquad E_b \approx \frac{1240}{\lambda_b} \tag{3.9}$$

olarak verilir. Dalgaboyu 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, monokromatörun sonlu bant genişliğinin neden olduğu dalgaboyu değişimi, bir taban üzerine oluşturulan ince filmin kalınlığının homojen olmaması ve kullanılan tabanın ışığı soğurmasının oldukça düşük (k~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.

Çalışmamızda kullanılan spektroskopik elipsometre cihazının fotoğrafı Şekil 3.5’ de verilmiştir.



Şekil 3.5. Spektroskpik elipsometre cihazının fotoğrafı.

3.3.2. UV-VIS Spektroskopi Tekniği

Opto-elektronik cihazların kullanımı ve teknolojisi geliştikçe yarıiletken malzemelerin optik özelliklerinin incelenmesi önem kazanmaktadır. Opto-elektronik 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 opto-elektronik 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:Mg filmlerinin fotovoltaik güneş pillerinde ve opto-elektronik aygıtlarda kullanım potansiyelini belirlemek için UV spektrofotometre ve Spektroskopik elipsometre cihazları kullanılarak alınan ölçümlerden optik özellikleri incelenmiş ve Mg katkı oranının etkisi araştırılmıştır.

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.

$$I_O = I_T + I_A + I_R \tag{3.10}$$

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

$$T + A + R = 1 \tag{3.11}$$

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_O, geçen ışığın şiddeti I ve malzemenin kalınlığı d ise, lineer soğurma katsayısı α ;

$$\alpha = 2.303 \frac{\log_{10} (I/I_0)}{d} \tag{3.12}$$

denklemi 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 uyarmak için yeterli enerjiye sahip değillerse, soğurulma yerine geçirilirler ve malzeme saydam olarak davranır. Geçirgenlik, gecen 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 malzemeden geçen ışığın şiddeti (I),

$$I = (1-R)^2 (I_0 e^{-\alpha d}) \tag{3. 12}$$

olarak yazılabilir. (Benramdane, et al., 1997). Bu ifade, malzemenin üst ve alt yüzeylerindeki yansımaların eşit olduğu durum için geçerlidir. Yansıma ve soğurmadan

kaynaklanan kayıpların yanında malzeme içerisinde saçılma yoluyla da ışık kaybı olabilir.

Işık bir malzemeden 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;

$$\tilde{n} = n + ik \tag{3.13}$$

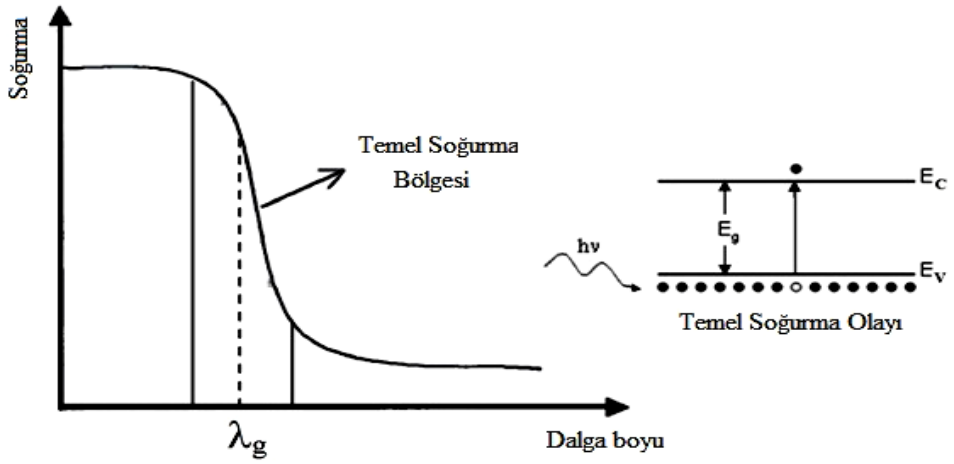
ifadesi ile tanımlanır. Kompleks kırılma indisinin reel kısmı, yani *n*, denklemde tanımlanan kırılma indisi ile aynıdır. Sanal kısmı ise, yani *k*, sönüm katsayısı olarak adlandırılır. Aşağıdaki denklemden de görülebileceği gibi sönüm katsayısı ortamın soğurma katsayısı ile bire bir ilgilidir (Fox, 2001).

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \tag{3.14}$$

Yarıiletken üzerine gelen ışığın enerjisi $h\nu \geq E_g$ ise gelen ışık yarıiletken tarafından soğurulur ve bir elektron-hol çifti oluşur. $h\nu < E_g$ durumunda ise farklı soğurma mekanizmaları söz konusu olabilir. Bir yarıiletken malzemede gelen fotonun enerjisine ve yarıiletkenin yasak enerji aralığına göre temel olarak ışığın soğurulması olayları şöyle sıralanabilir: 1) Temel soğurma olayı 2) Eksitonlar tarafından soğurma olayı 3) Katkı atomları tarafından soğurma olayı ve 4) Serbest taşıyıcılar tarafından soğurma olayı.

Temel soğurma olayı, bir yarıiletken malzeme üzerine bir foton gönderildiğinde atomların elektronları ile fotonlar etkileşir. Yarıiletken üzerine gelen bir fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan büyükse ($h\nu \geq E_g$), bu durumda Şekil 3.6' da görüldüğü gibi valans bandındaki bir elektron bu fotonu soğurarak iletim bandına geçer. Bu olaya temel soğurma olayı denir.

Yarıiletkenlerde soğurma spektrumu Şekil 3.6' da verilmektedir. Uzun dalgaboylarında yani küçük enerjilerde soğurma değerleri düşüktür ve bu dalgaboyu aralığında malzeme üzerine gelen fotonların enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçüktür ($h\nu < Eg$). Bu bölgede yarıiletken yüksek derecede geçirgen olarak davranır ve saydamdır. $h\nu > Eg$ olan kısa dalgaboylarında, yani yüksek enerjilerde malzemenin soğurma özelliği baskınlaşır ve yarıiletken opak bir malzeme olarak davranır. Saydamlıktan opaklığa keskin geçiş bölgesi ise temel soğurma bölgesi olarak bilinir ve bir yarıiletkenin yasak enerji aralığı bu bölge içerisine düşer.



Şekil 3.6. Yarıiletkenlerde soğurma spektrumu (Akyüz, 2000).

Yarıiletken malzemelerde temel soğurma bölgesinde direkt ve indirekt geçiş olmak üzere iki geçiş meydana gelebilir.

Direkt geçiş; Şekil 3.7. (a)' da görüldüğü gibi valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji-momentum uzayında aynı *k* değerinde ise direkt geçişler meydana gelir. Bu geçişte valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük olan bir fotonu soğurması gerekir. Bu durumda elektron valans bandından iletim bandına geçer ve valans bandında bir hol oluşur. Soğurulan fotonun dalga vektörü küçük olduğu için,

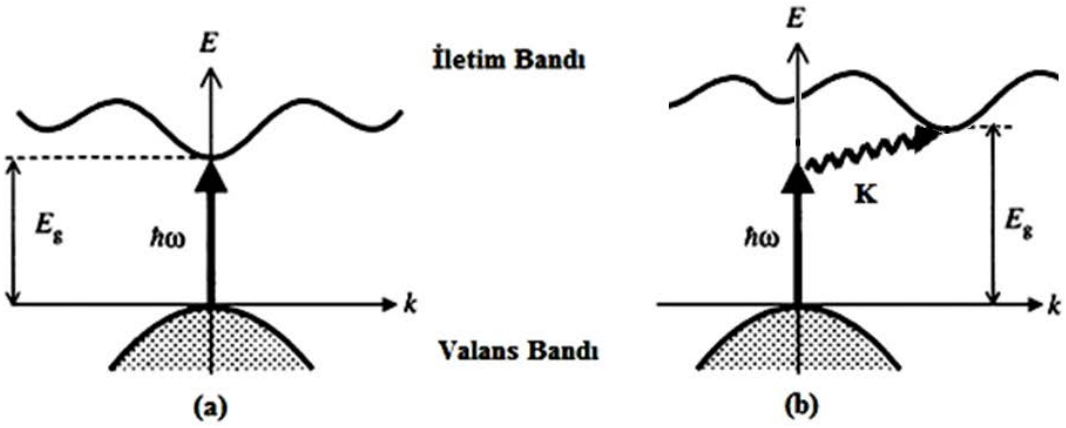
direkt geçiş *k* değerinde bir değişikliğe yol açmaz. Direkt geçişte enerji ve momentum korunur.

İndirekt geçiş ise valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı enerji-momentum uzayında aynı k değerinde değil ise bu durumda indirekt geçişler meydana gelir. Şekil 3.7. (b)' de görüldüğü gibi, bu geçişte valans bandındaki bir elektronun iletim bandına çıkabilmesi için fotonun yanında bir fononun soğurulması veya salınması gerekir.

Bir yarıiletkenin soğurma katsayısı α ile foton enerjisi $h\upsilon$ arasındaki bağıntı;

$$n_0 \alpha h\nu \cong (h\nu - E_g)^n \qquad (n_0=1) \tag{3.15}$$

ifadesi ile verilir. Burada n_0 kırılma indisi, *n* izinli direkt geçişler için 1/2 ve izinsiz direkt geçişler için 3/2 değerini alan bir sabittir. Direkt geçişli bir yarıiletken malzemede soğurma katsayısının karesinin $(\alpha h\upsilon)^2$ enerjiye $(h\upsilon)$ karşılık çizilen grafiğinin lineer kısmının enerji eksenini $(\alpha h\upsilon)^2=0$' da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletken malzemenin bant aralığını verir.

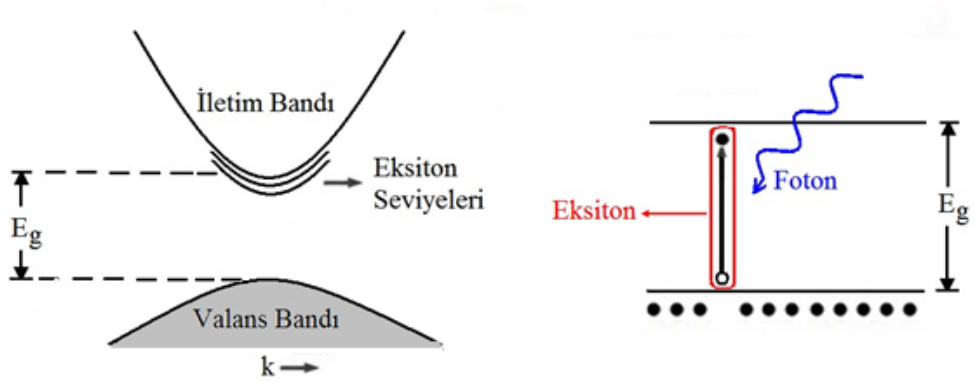


Şekil 3.7. Yarıiletkenlerde (a) Direkt ve (b) İndirekt soğurma olayları (Fox, 2001).

Eksitonlar tarafından soğurma olayı; Yarıiletkenlerde bağlı bir elektronla hol birbirlerini Coulomb kuvvetiyle çekerler ve birbirlerinin etrafında dönerler. Bu şekilde oluşan elektron-hol çiftine eksiton denir (Şekil 3.8). Eksitonlar tarafından soğurma olayı için;

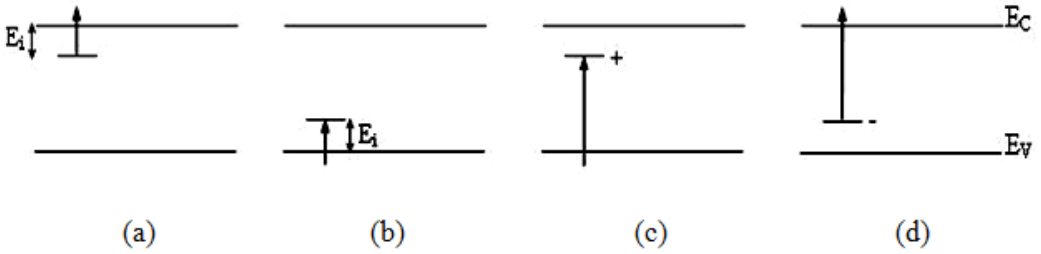
$$h\nu \geq E_g - E_{eks} \tag{3.16}$$

şartının sağlanması gerekir. Burada E_{eks} eksitonun bağlanma enerjisidir.



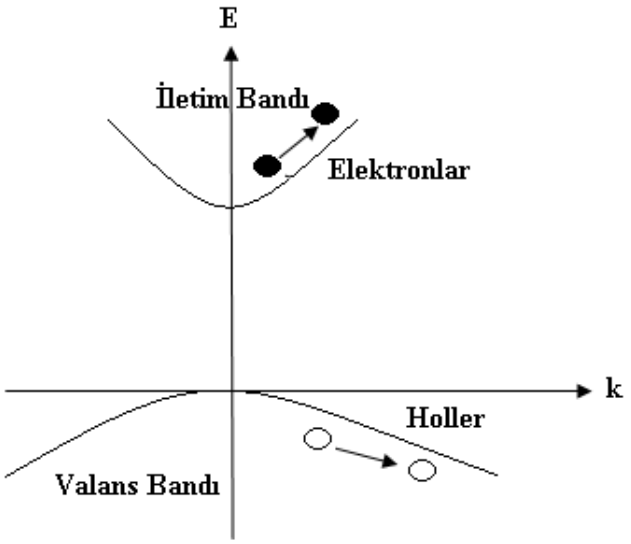
Şekil 3.8. Eksitonlar tarafından soğurma olayı (Söyleyici, 2011).

Katkı atomları tarafından soğurma olayı; Bu soğurma olayı katkılı yarıiletkenlerde meydana gelir. Yarıiletkene gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçük ($h\upsilon < E_g$) ise valans bandındaki elektronlar iletim bandına çıkamaz. Bu durumda Şekil 3.9' da görüldüğü gibi gelen foton yarıiletkenin tipine göre donör veya akseptör atomları tarafından soğurulur. Şekil 3.9'de E_i safsızlık enerji seviyesini temsil etmektedir.



Şekil 3.9. Katkı atomları ve bantlar arasındaki geçişler. (a) donör-iletim bandı (b) valans bandı-akseptör (c) valans bandı-donör (d) akseptör-iletim bandı (Akyüz, 2005).

Serbest yük taşıyıcıları tarafından soğurma olayı; Yarıiletkene gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da küçük ise ($h\upsilon \leq E_g$), bu foton valans bandındaki bir hol ya da iletim bandındaki bir elektron tarafından soğurulabilir. Böylece Şekil 3.10' da görüldüğü gibi serbest yük taşıyıcıları aynı bant içerisinde daha yüksek enerji seviyelerine uyarılırlar.

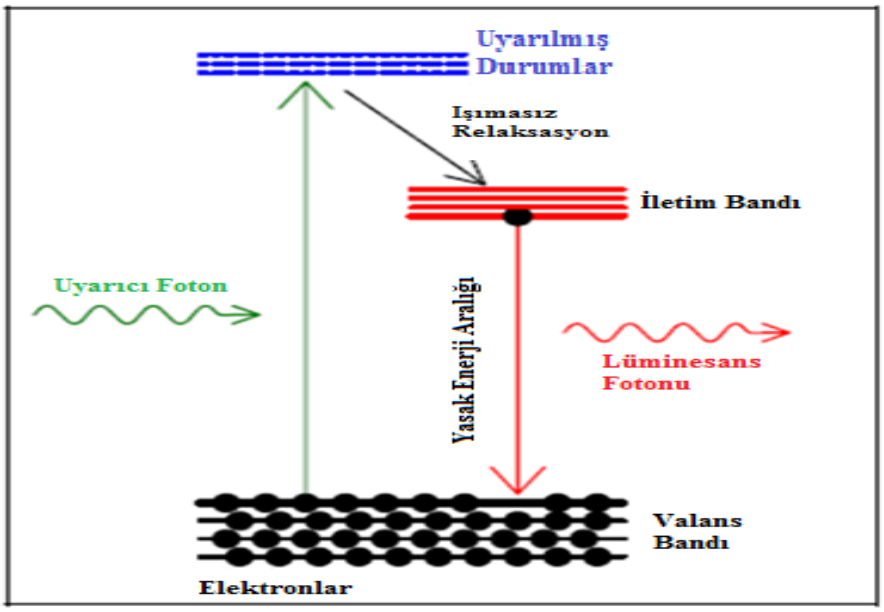


Şekil 3.10. Serbest taşıyıcılar tarafından soğurma olayı (Söyleyici, 2011).

3.3.3. Fotolüminesans Spektrometre Tekniği

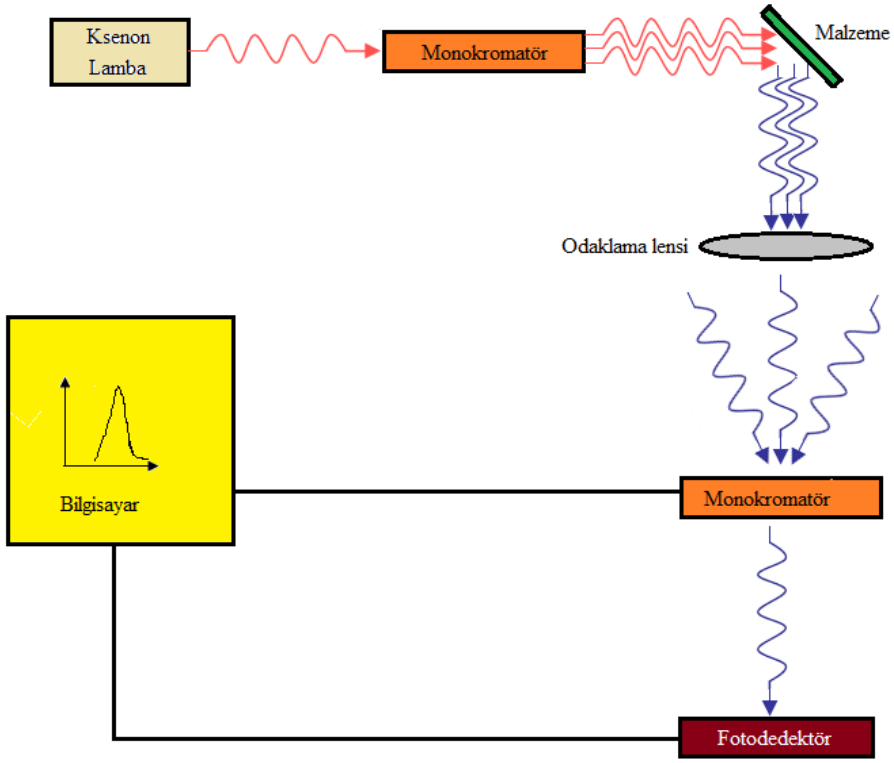
Yarıiletken bir malzeme uygun enerji ile uyarıldığında, malzeme tarafından elektromanyetik ışıma salınması olayına "lüminesans" adı verilir. Malzemeyi uyarma çeşitlerine göre lüminesans olayı; fotolüminesans, katodolüminesans ve elektrolüminesans olmak üzere üçe ayrılır. Fotolüminesans olayında malzemenin uyarılması malzeme üzerine gönderilen fotonun soğrulması ile, katodolüminesansta malzemenin elektron demeti kullanılarak bombardıman edilmesi ile ve elektrolüminesansta ise malzemeye bir elektrik alanın uygulanması ile gerçekleşir.

Yarıiletken malzeme yasak enerji aralığından daha büyük enerjili bir fotonla uyarıldığında, valans bandındaki bir elektron bu fotonu soğurarak iletim bandına geçer ve böylece elektron hol çifti oluşur. İletim bandındaki elektron, fazlalık enerjisini 10^{-13} s kadar çok kısa bir zaman diliminde fononlara aktararak iletim bandının dibine gelir. Bu olaya "gevşeme olayı" denir. Daha sonra bu elektron iletim bandından valans bandına geri döner (yeniden birleşim olayı) ve bu geçiş sırasında bir foton salınımı sonucu ışımalı geçiş yapar. Bu ışımalı geçiş "fotolüminesans" olarak adlandırılır.



Şekil 3.11. Fotolüminesans olayı (Fox, 2001).

Fotolüminesans spektroskopi tekniği malzemelerin optik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir tekniktir. Hızlı ve kullanışlı olan bu teknik; malzemeye zarar vermemesi, malzeme boyutu ve kalınlığı hakkında sınırlama getirmemesi gibi avantajları ile ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmada üretilen ZnO:Mg filmlerinin fotolüminesans spektrumlarını almak için floresans spektrometre cihazı kullanılmıştır. Tipik bir floresans spektrometre cihazı (Şekil 3.12) malzemeyi uyarma kaynağı (XE lamba veya lazer), monokramotör, ayna, malzeme tutucu ve dedektör sistemlerini içerir. Bu teknik, temel olarak malzemenin bir ışık kaynağı ile uyarılması sonucu bozulan denge durumuna geri dönerken saldığı elektromanyetik ışınımı ölçmeye dayanır. Malzemeden yayınlanan bu fotonların şiddeti enerji veya dalgaboyuna bağlı olarak dedektör tarafından toplanır ve bilgisayardan spektrum olarak veriler elde edilir. Fotolüminesans spektrumları kullanılarak malzeme içerisindeki görünür derin kusurların oluşturduğu tuzaklar incelenebilir.



Şekil 3.12. Floresasns spektrometre cihazı şematik gösterimi (Gençyılmaz, 2013).

3.4. Yüzeysel Özellikler

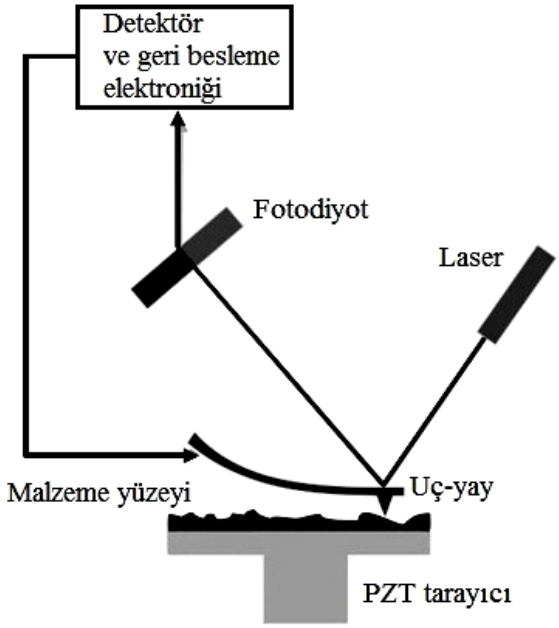
Yarıiletken filmlerin yüzeysel özelliklerinin malzeme performansında önemli bir etkisi vardır. Bu nedenle elde edilen filmlerin yüzey özelliklerinin detaylı bir şekilde analizi önem arz etmektedir. Bu çalışmada atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak filmlerin yüzey özellikleri ve yüzey pürüzlülükleri ile ilgili bilgi edinilmiştir.

Yüzey biliminde kullanılan Taramalı Tünelleme Mikroskobu (TTM), G. Binnig ve W. Rohrer tarafından 1982'de IBM Araştırma Laboratuarları'nda geliştirilmiştir (Binnig, 1986). Bu cihaz bilim tarihinde çok önemlidir ve orijinal çalışmadan dört yıl sonra Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür (Serway, 1996).

TTM' nin başarıları yeni taramalı mikroskop metotlarının geliştirilmesine esin kaynağı olmuştur. Bunlardan biri olan AKM; Binnig, Quate ve Gerber tarafından 1986'da icat edilmiştir. Çok hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla atomlar arası kuvvetler ölçülebilir. İğne "cantilever" denilen yaya tutturulmuştur. TTM gibi tüm teknikler piezoelektrik güç çeviricilerinin kullanımını temel alır. AKM bu metotlar arasında en yaygın uygulama alanına sahiptir ve hızla gelişmekte olan nanoteknoloji için vazgeçilmezdir. Elektronik, telekomünikasyon, biyoloji, kimya, otomotiv, uzay-havacılık ve enerji gibi endüstrilerde kullanılmaktadır. İnce ve kalın kaplamalar, seramikler, kompozitler, camlar, metaller, polimerler ve yarıiletkenler AKM ile incelenebilir (Oura, 2003, Usanmaz, 2005).

AKM, numuneyi nano boyutta görüntülemek, ölçmek ve değiştirmek için kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Bu teknikte bilgi yüzeyi mekanik bir uç vasıtasıyla hissederek elde edilir. AKM, numune yüzeyini bir-iki mikron uzunluğunda ve genelde 100 Å' dan daha az bir çapa sahip keskin bir uç (tip) yardımıyla inceler. Tip, 100-200 μm uzunluğunda bir yayın serbest ucuna yerleştirilir. Tip ile numune

yüzeyi arasındaki kuvvetler (10^{-8}-10^{-6} N) Hooke yasasına göre yayın eğilmesine ya da sapmasına neden olur. Tip numune üzerinde gezinirken ya da numune tip altında taranırken bir detektör yaydaki sapmayı ölçer. Ölçülen bu sapmalar bir bilgisayar vasıtasıyla yüzey topografisinin bir haritasını oluşturur. AKM' de ölçülen kuvvetler duruma göre; mekanik kontak kuvvetleri, Van der Waals kuvvetleri, kapiler kuvvetler, kimyasal bağlar, elektrostatik ve manyetik kuvvetler olabilir. Genelde sapma miktarının ölçümü Şekil 3.13.'te görüldüğü gibi yayın yüzeyinden yansıyan lazerin bir dizi foto diyot ile algılanması sonucu gerçekleştirilir. Bu hareketten faydalanılarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler, yazılım aracılığı ile derlenerek görüntü elde edilir (Doğan, 2004).



Şekil 3.13. Atomik Kuvvet Mikroskobu'nda temel görüntü alma mekanizması (Ketenci, 2010).

Çeşitli AKM görüntü modlarını kullanmak fiziksel özellikleri daha detaylı anlamamızı sağlar (Srivastava, 1997). AKM, görüntüleme metotlarına bağlı olarak birkaç farklı modda çalışmaktadır. Genelde mümkün görüntüleme modları statik (contact) ve dinamik (non-contact) olmak üzere iki gruba ayrılır. Her bir mod kendine has problemlerin çözümünde kullanılabilir. Bu araştırmacıya çeşitlilik sunar ve verilen

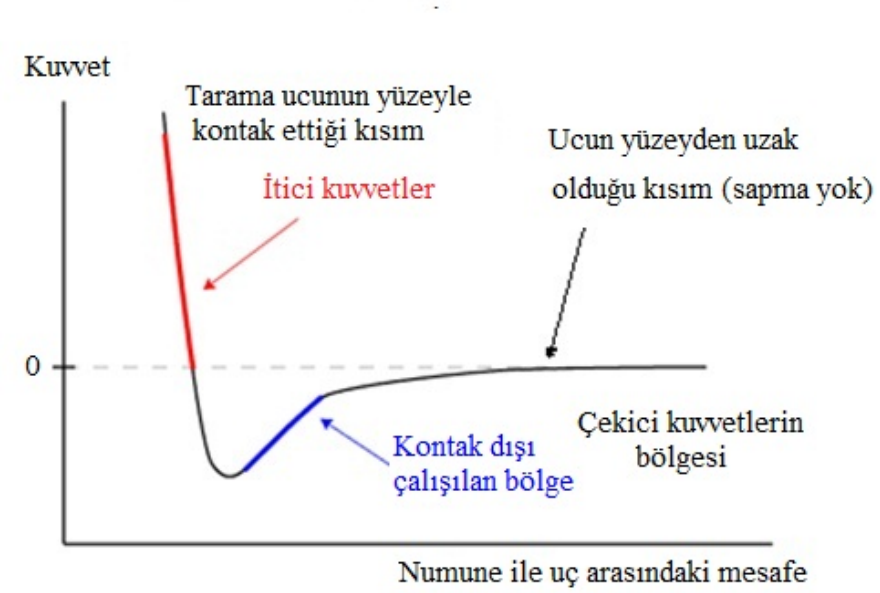
bir deneysel şart göz önünde bulundurularak mikroskobu en uygun ve etkin modda çalıştırma imkanı sağlar.

Statik mod: Uç-numune ayrımı birkaç Å mertebesindedir. Bu yüzden AKM ucu numune ile yumuşak bir fiziksel kontaktadır. Uç üzerindeki kuvvet iticidir ve 10^{-9} N mertebesindedir. Bu kuvvet, yayın bir piezoelektrik parça ile numune yüzeyine doğru itilmesi sonucu oluşur. AKM statik modunda yaydaki sapmalar algılanıp bir DC geri besleme amplifikatörde (yükselticide) arzu edilen bir takım sapma değerleri ile karşılaştırılır. Araştırılan yüzeye zarar vermekten kaçınmak için yay sert olmamalıdır. Yani yayın yay sabitinin numune atom bağının etkin yay sabitinden daha düşük olması gerekir. Böylece uç-numune etkileşmesi yüzey topografisindeki değişimleri izleyen yayın eğilmesine sebep olur (Oura, 2003).

Dinamik Mod: Dinamik modda ise, yay temel rezonans frekansına yakın bir değerde titreştirilir. Titreşim genliği, faz ve rezonans frekansı tip-numune etkileşme kuvvetleri nedeni ile değişir. Titreşimdeki bu değişiklikler numunenin karakteristiği hakkında bilgi verir. Yay numune yüzeyine yakın bölgede (yaklaşık 10–100 Å) titreştirilir. Dinamik AKM 1987'de geliştirilmiştir ve statik AKM ve taramalı tünel mikroskobuna göre bazı avantajları vardır. Dinamik AKM' de var olan itici kuvvetlerin yokluğu yumuşak numunelerin görüntülenmesine imkan sağlar. Ayrıca; dinamik AKM'de numunenin iletken olmasına da gerek yoktur.

AKM' de tip ile numune arasındaki kuvvetler incelendiğinde, farklı tip-numune uzaklıklarına göre farklı kuvvetler baskın hale gelebilmektedir. Yay ile numune etkileşiminde tip-numune mesafesinin kuvvete göre etkileşmesi Şekil 6.2' de verilmektedir. Kontakt süresince ve yay yüzeyi deforme ederken elastik itme kuvvetleri baskındır. Bu yaklaşım Hertz modeli olarak bilinir. Birkaç 10Å mertebesindeki tip numune ayrımlarında asıl etkileşme Van der Waals kuvveti adı verilen moleküller arası etkileşmedir. Aynı mesafelerde sıvı filmler söz konusu olduğunda etkileşme kapiler ve

adezyon kuvvetleri kaynaklıdır. Daha uzun mesafelerde elektrostatik etkileşme kuvvetleri baskın hale gelir. 1000 Å gibi mesafelerde ise manyetik kuvvetler baskınlık kazanır.



Şekil 3.14. Atomik Kuvvet Mikroskobu'nda yay-numune etkileşmesi (Ketenci, 2010).

Bu çalışmada kullanılan AKM' nin fotoğrafı Şekil 3.15' te verilmiştir.



Şekil 3.15. Ölçümlerde kullanılan AKM' nin fotoğrafı.

3.5. Elektriksel Özellikler

Saydam iletken oksit malzemeler için önemli parametrelerden birisi de elektriksel özdirenç değerleridir. Bu değer, özellikle güneş pillerinde ön kontak uygulamları için önem arz etmektedir. Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için yaygın olarak iki uç, dört uç ve Van der Pauw yöntemleri kullanılmaktadır. Malzemeden 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. İki 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;

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu} \tag{3.17}$$

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 (Söyleyici, 2011).

İki-uç yönteminde akım ve gerilim ölçümleri için aynı uçların kullanılması ölçüm sonuçlarında güvenirliliği azaltmaktadır. Her bir ucun hem akım hem de gerilim ucu olarak kullanılması durumunda iki uç arasındaki toplam direnç;

$$R_T=V/I=2R_c+2R_{sp}+R_s \tag{3.18}$$

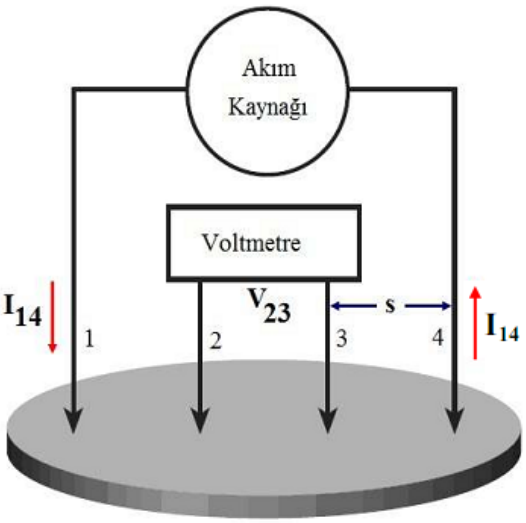
şeklinde olacaktır. Burada R_c her bir metal/yarıiletken kontaktaki kontak direnci, R_{sp} herbir ucun altındaki saçılan direnç ve R_s ise numunenin direncidir. Kontak direnci numuneye değen metal uçtan kaynaklanır. Saçılan direnç ise akım tarafından, küçük metal uçtan yarıiletkene geçerken karşılaşılan direnci temsil eder. Ne R_c ne de R_{sp} tam olarak belirlenemeyeceği için numune direnci R_s de kesin olarak belirlenemez. Bu sorunun bir çözümü yarıiletkenlerin özdirenç ölçümlerinde sıklıkla kullanılan dört uç tekniğidir. Dört uç yöntemini kullanmak için numunenin en az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutları, kontaklar sisteminin boyutlarından daha büyük olmalıdır (Caferov, 1998).

Dört uç tekniğinde uçlardan ikisi akım kaynağı olarak kullanılırken, diğer ikisi gerilimi ölçmek için kullanılır. Gerilimi ölçmek için kullanılan tellerden akım geçemeyeceği için, bu teller üzerinde ve bağlantı ara yüzeyleri üzerinde gerilim düşmesi olmayacaktır. Böylece, bu uçlardan elde edilecek gerilim sadece malzemeden 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).

Şekil 3.16’ da elektriksel özdirenç ölçümünde kullanılan dört uç tekniğinin şematik gösterimi verilmektedir. Bu yöntemde küçük alanlı dört kontak, numunenin düzlemsel yüzeyine yerleşmektedir. İki dış (1 ve 4) kontaktan akım (I_{14}) geçirilir ve iki iç (2 ve 3) kontak arasındaki gerilim (V_{23}) ölçülür. Ölçümler numunenin ısınmaması için düşük akımlarda (µA-mA) gerçekleştirilir (Caferov, 1998). Birbirinden eşit uzaklıkta (s) yerleşen dört kontak sistemi kullanıldığında numunenin özdirenci;

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2}\frac{V}{I}\, d\; k \tag{3.19}$$

formülü ile hesaplanabilir. Burada ρ numunenin özdirenci, V ölçülen gerilim, I sürülen akım, d malzeme kalınlığı ve k ise numune geometrisine bağlı düzeltme çarpanıdır. k kenar etkileri, kalınlık etkileri ve uç yerleştirme etkileri gibi düzeltmeleri yapar



Şekil 3.16. Dört uç tekniği ile özdirenç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi.

4. ZnO:Mg FİLMLERİNİN KARAKTERİZASYONU

4.1. Giriş

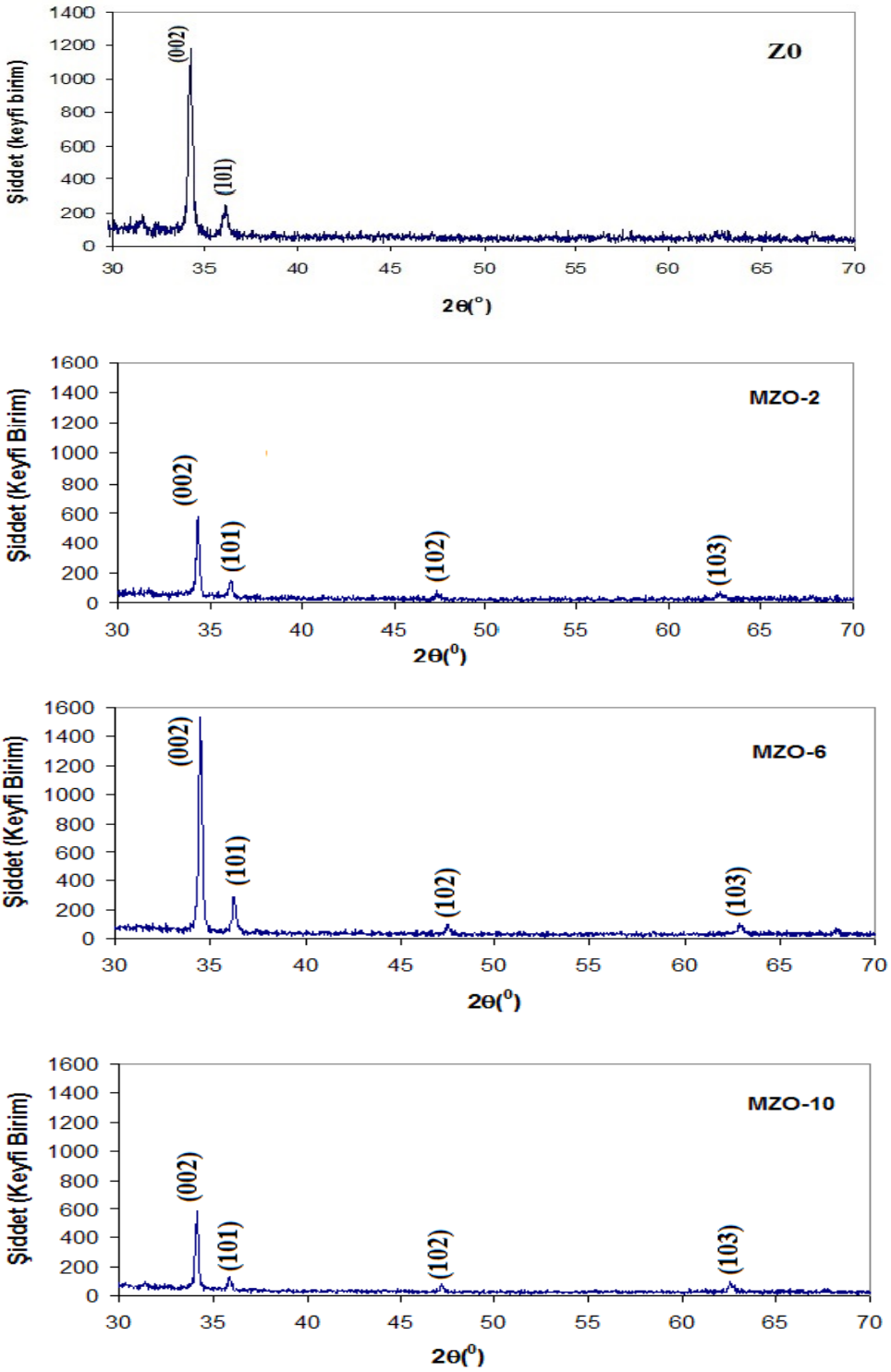
Yarıiletkenlerin teknolojik uygulamalarda kullanılabilmeleri için fiziksel, yapısal, yüzeysel ve optik özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Kristal kusurlarının, bant yapılarının, elektriksel iletim özelliklerinin ve yüzeysel özelliklerin bilinmesi ile uygulama amacına göre uygun malzemeler seçilebilir. Bu bölümde elde edilen katkısız ve Mg katkılı ZnO (MZO) filmlerinin yapısal, yüzeysel, elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi sonucunda elde edilen sonuçlar analiz edilmiş ve yorumlanmıştır.

4.2. ZnO:Mg Filmlerinin Yapısal Özellikleri

ZnO:Mg filmlerinin yapısal özellikleri üzerine Mg katkılama işleminin etkisini görmek amacıyla tüm filmlerin XRD desenleri Rikagu X-Ray Diffractometer cihazında λ=1.5406 $\acute{A}$ dalgaboylu CuK_{α} ışını kullanılarak toz metodu ile 30°≤2θ≤70° aralığında alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanarak yapısal özellikleri analiz edilmiştir. Bu amaçla, XRD desenlerinden alınan kırınım açısı (2θ), düzlemler arası mesafe (d) ve yarı pik genişliği (β) değerleri kullanılarak; tane boyutu (D) ve makro-gerilme $(<e>)$ değerleri hesaplanmış ve bu değerler yardımıyla yapısal özellikleri açıklanmıştır.

MZO filmlerinin XRD desenleri Şekil 4.1' de verilmektedir. Tüm filmlerin XRD desenleri incelendiğinde farklı şiddet ve genişliklere sahip piklerin varlığı filmlerin polikristal yapıda oluştuğunun bir göstergesidir.

MZO filmlerine ait XRD desenlerinden alınan kırınım açısı *(2θ)*, düzlemler arası mesafe *(d)* ve yarı pik genişliği *(β)* değerleri kullanılarak hesaplanan tane boyutu *(D)* ve makro-gerilme *(<e>)* değerleri diğer yapısal parametrelerle birlikte Çizelge 4.1' de verilmiştir. Çizelge 4.1 incelendiğinde, tüm filmlerin polikristal yapıda hegzagonal ZnO fazında oluştukları görülmektedir. Çizelge 4.1'de filmlere ait 2θ ve d değerlerinin ASTM (00-036-1451) kartlarında verilen değerlere göre farklılık gösterdiği dikkat çekmektedir. Mg katkılı ZnO filmlerinde (002) kırınım pikinde Z0 filmindekine göre kaymalar olduğu dikkat çekmektedir. Bu durumun Mg^{+2} (0.57Å) ve Zn^{+2} (0.60 Å) iyonlarının yarıçaplarından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Literatürde Mg katkılı ZnO filmleri için yapılan çalışmalarda da uyumlu sonuçların olduğu belirlenmiştir (Zhuang, 2011)



Şekil 4.1. MZO filmlerinin XRD desenleri.

Çizelge 4.1. MZO filmlerinin XRD desenlerine ait veriler.

Numune	2θ (°)	d (Å)	$2\theta_0$ (°) (ASTM)	d_0 (Å) (ASTM)	(hkl)	D (nm)	<*e*> x10^{-3}	Kristal Sist.
Z0	34.22	2.618	34.42	2.603	(002)	35	5.8	ZnO Hex.
	36.06	2.489	36.25	2.476	(101)	30	5.3	ZnO Hex.
MZO-2	34.34	2.609	34.42	2.603	(002)	37	2.3	ZnO Hex.
	36.14	2.483	36.25	2.476	(101)	29	2.8	ZnO Hex.
MZO-6	34.99	2.598	34.42	2.603	(002)	35	-1.9	ZnO Hex.
	36.26	2.475	36.25	2.476	(101)	32	-0.04	ZnO Hex.
MZO-10	34.44	2.602	34.42	2.603	(002)	36	-0.038	ZnO Hex.
	36.18	2.481	36.25	2.476	(101)	32	2.0	ZnO Hex.

Şekil 4.1' i incelendiğinde; MZO filmlerinin XRD desenlerinde Mg elementine ait faz oluştuğunu gösteren pikler olmadığı görülmüştür. Tüm filmler için (002) ve (101) yönelimlerine ait iki pikin baskın olduğu görülmüştür. Buna ek olarak Mg katkısı ile XRD desenlerinde yüksek açılarda ortaya çıkan pikler dikkat çekmektedir. Bu durum yapıya Mg elementinin girmesi ile birlikte farklı yönlerde tanelerin de oluşmaya başladığının bir göstergesidir. XRD desenleri Mg katkı oranına göre incelendiğinde, en çok dikkat çeken nokta %6 Mg katkılı MZO-6 filminde yapısal özelliklerin bozulmadığı ve hatta (002) pikinin şiddetinde artış olduğudur. MZO-2 ve MZO-10 filmlerinde ise (002) pikinin şiddeti azalsa da bu pikin yapıda yine kendini baskın olarak gösterdiği görülmektedir. Tüm filmler için tercihli yönelimin (002) pikine ait olduğu

belirlenmiştir. Bu sonuçlar literatürle de uyumludur (Karthick et al.,2014; Terasako, et al., 2002;). Çizelge 4.1' de verilen ve (002) piki için hesaplanan tane boyutu değerlerinin Mg katkısı ile önemli bir değişim sergilemediği görülmektedir. Bu çizelgede dikkat çeken bir başka nokta ise, aynı pik için hesaplanan makro-gerilme değerlerinin yüksek oranda Mg içeren MZO-6 ve MZO-10 filmleri için negatif olmasıdır. Bu durum düzlemler arası mesafelerin azaldığının ve pikte büyük açılara kayma olduğunun bir göstergesidir. Bu kaymaların sonuçlarından birisi de yapıda deformasyon oluşmasıdır. Bu deformasyonun mertebesi makro-gerilme değerleri analiz edilerek ortaya konulabilir. Çizelge 4.1 incelendiğinde en küçük makro-gerilme değerinin MZO-6 filmine ait olduğu görülmektedir. Bu durum XRD desenlerinden de görülebileceği gibi MZO-6 filmlerinin kristal yapısının diğer filmlere göre daha iki olduğunun bir göstergesidir.

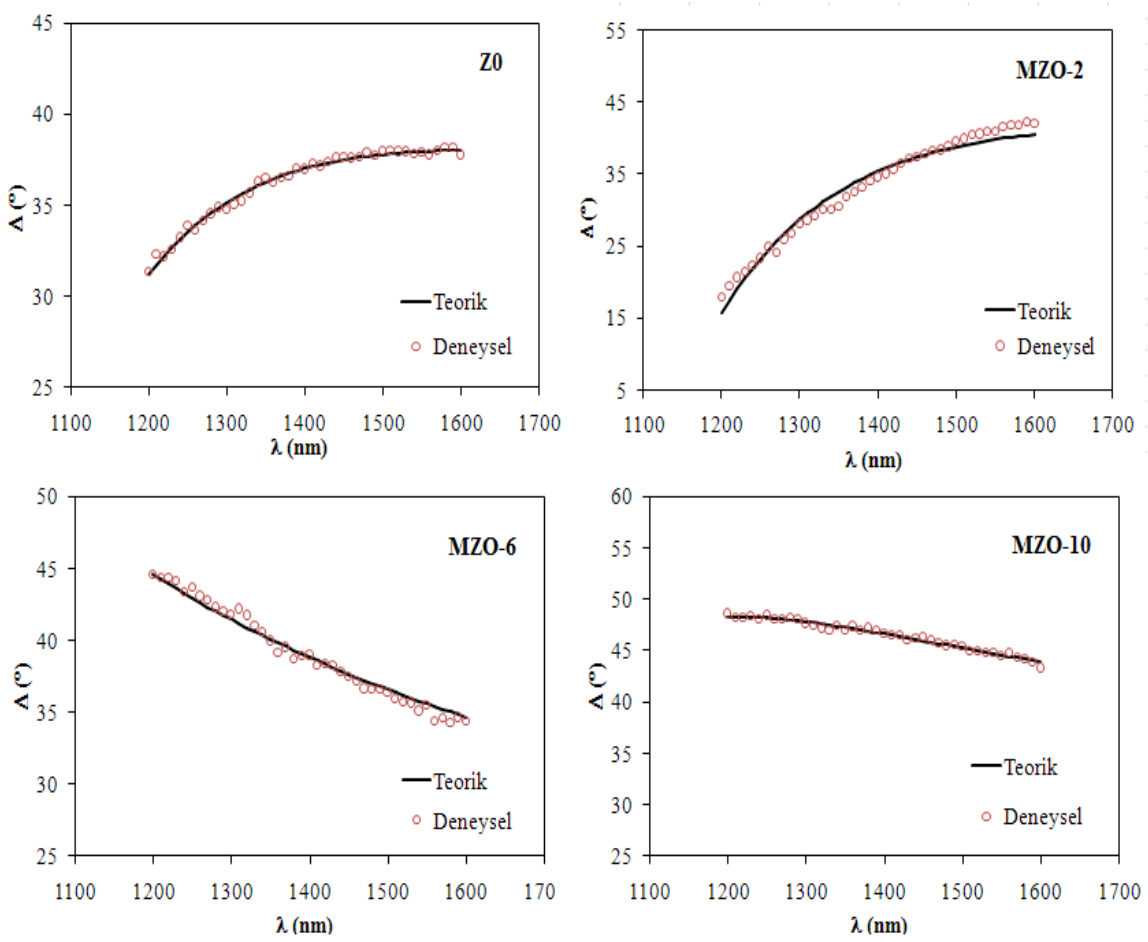
4.3. ZnO:Mg Filmlerinin Optik Özellikleri

Bir yarıiletken malzemenin optiksel özelliklerinin incelenmesi ile bant yapıları hakkında fikir edinilebilir ve malzeme içerisindeki elektron ve hollerin davranışları irdelenebilir. Bu bölümde ZnO:Mg filmlerinin optik özelliklerinin detaylı bir analizi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla filmlerin kalınlarını ve optik sabitlerini belirlemek için spektroskopik elipsometre tekniği kullanılmıştır. Ayrıca soğurma ve geçirgenlik spektrumları alınarak filmlerin yasak enerji aralığı değerleri belirlenmiştir. Son olarak ise bant aralığına dağılmış görünür derin tuzak seviyelerini belirlemek amacıyla floresans spektroskopi tekniği kullanılmıştır.

Üretilen MZO filmlerinin kalınlıklarını belirlemek için PHE 102 Model Spektroskopik Elipsometre cihazı kullanılmıştır. Her film için soğurma katsayısının düşük olduğu uygun ve standart bir aralık, filmlerin soğurma spektrumları göz önüne alınarak, 1200-1600 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca depolarizasyon etkisi olan filmlerin elipsometrik verilerinin alınması aşamasında gelme açısının da önemi

büyüktür. Bu durum, özellikle film yüzeyinden yansıyan ve analizöre ulaşan ışığın şiddet ve fazını etkileyecektir. Bu iki ön koşul değerlendirilerek, tüm filmlerin kalınlıklarını yüksek duyarlıkla tayin etmek için önce malzeme üzerine farklı gelme açılarında (60°, 65°, 70°) 1200-1600 nm dalgaboyu aralığında polarize ışık gönderilerek Δ spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar incelenerek MZO filmleri için en uygun gelme açısı 70° olarak belirlenmiştir. Daha sonra en uygun gelme açıları için deneysel olarak 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.

MZO filmlerinin Δ spektrumları Şekil 4.2' de verilmektedir. MZO filmlerinin Δ spektrumları incelendiğinde, teorik model ve deneysel veri arasındaki uyumun iyi olduğu söylenebilir. Ancak, özellikle Mg katkılı ZnO filmlerinde deneysel ve teorik Δ değerleri arasında uyumsuzluklar olduğu dikkat çekmektedir. UKP tekniği ile üretilen filmler tam olarak düzgün ve homojen olarak elde edilememektedir. Bundan dolayı uyumsuzlukların; filmlerin elde edilmesinde kullanılan üretim tekniğinden ve yüzey etkilerinden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Deneysel Δ değerlerindeki uyumsuzlukların bir başka sebebi de tane sınırları olabilir. Mg katkılı filmlerde Z0 filmine göre fazladan kırınım piklerinin ortaya çıkması, bu filmlerde tane sayısının dolayısıyla tane sınırlarının arttığını göstermektedir. Buradan yola çıkarak, bu filmlerde tane sınırlarının gelen ışığın yansımasını etkileyerek yansıyan ışığın polarizasyon durumunda değişikliğe sebep olduğunu ve deneysel Δ değerlerinde bu tip uyumsuzluklara sebep olabileceğini düşünmekteyiz.



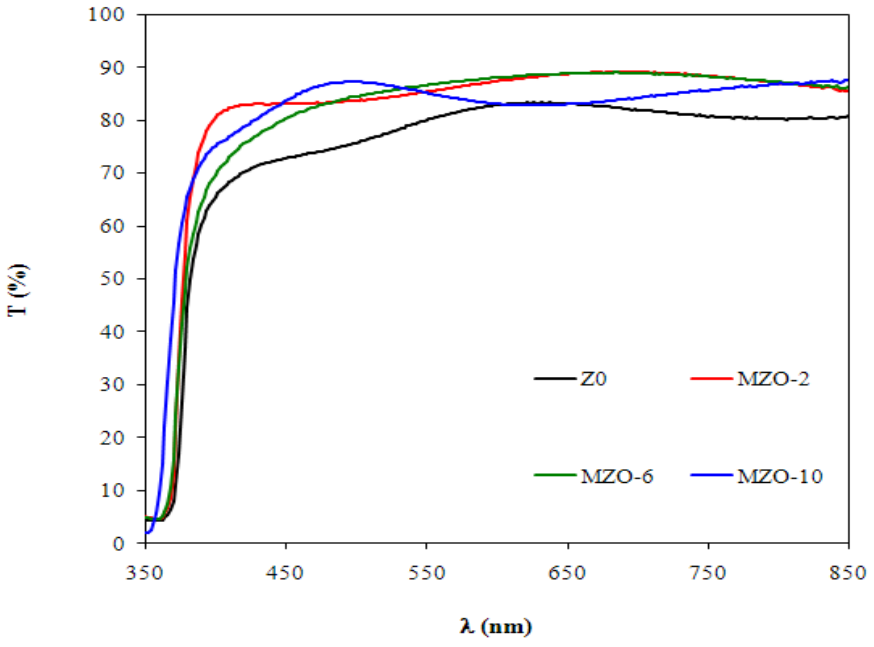
Şekil 4.2. MZO filmlerinin Delta spektrumu.

Deneysel ve teorik Δ değerlerinin analizi sonucunda tüm filmlerin belirlenen kalınlıkları (d), optik sabitleri ve modelleme parametreleri Çizelge 4.2' de verilmektedir. Çizelge 4.2' de görüldüğü gibi, katkısız ZnO ve Mg katkılı ZnO filmlerinin kalınlıkları 101-158 nm arasında değişmektedir. Artan Mg katkısı ile filmlerin kalınlıklarında lineer bir değişim olmadığı dikkat çekmektedir. Artan Mg katkısı ile filmlerin ortalama kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinde ise belirgin bir değişim gözlenmemiştir.

Çizelge 4.2. MZO filmlerinin kalınlıkları, optik sabitleri ve modelleme parametreleri.

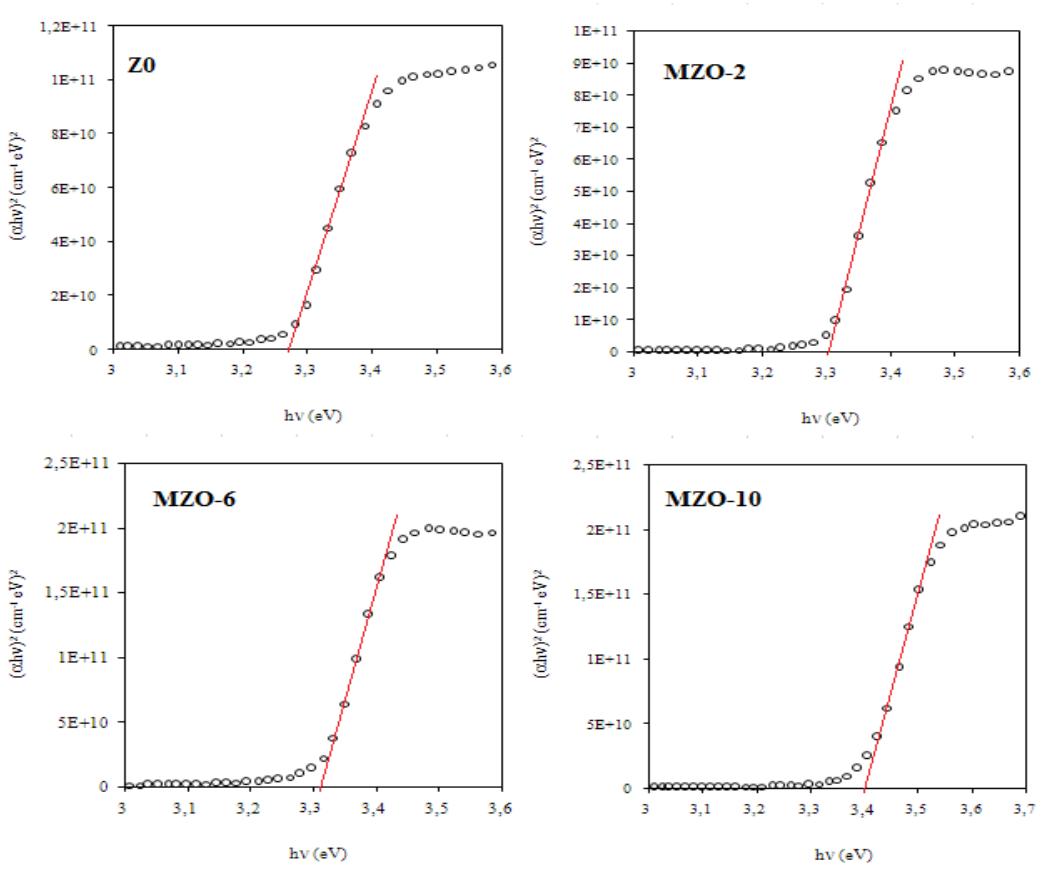
Numune	d (nm)	A_n	B_n (nm)^2	C_n (nm)^4	A_k	B_k (eV)$^{-1}$	n	k
Z0	135	2.02	-0.55	0.71	0.22	1.25	1.922	0.0233
MZO-2	158	2.19	-0.95	0.87	0.24	1.08	1.946	0.0210
MZO-6	101	1.71	0.57	-0.25	0.27	1.10	1.955	0.0319
MZO-10	121	1.94	-0.05	0.29	0.27	1.09	2.003	0.0319

MZO filmlerinin 350-850 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik spektrumları Shimadzu UV/VIS Spectrometer UV-2550 kullanılarak alınmıştır. Tüm filmlerin geçirgenlik spektrumları Şekil 4.3' te verilmektedir. Geçirgenlik değerlerinde keskin azalışın gözlendiği bölgeler, filmlerin temel soğurma bölgeleridir. Katkı oranı artıkça üretilen filmlerde geçirgenlik değerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.3. MZO filmlerinin geçirgenlik spektrumları.

Üretilen filmlerin optik bant aralıklarını belirlemek için optik metot kullanılmıştır. Bunun için; soğurma spektrumlarından faydalanılarak her bir film için lineer soğurma katsayıları hesaplanarak $(\alpha h\nu)^2$' nin $h\nu$' ye göre değişim grafikleri çizilmiştir. Filmlerin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri Şekil 4.4' te verilmektedir. Analizler sonucunda tüm filmlerin direkt bant aralıklı malzemeler oldukları belirlenmiştir. Bu özellik fotovoltaik güneş pilleri uygulamaları için arzu edilen bir özelliktir.



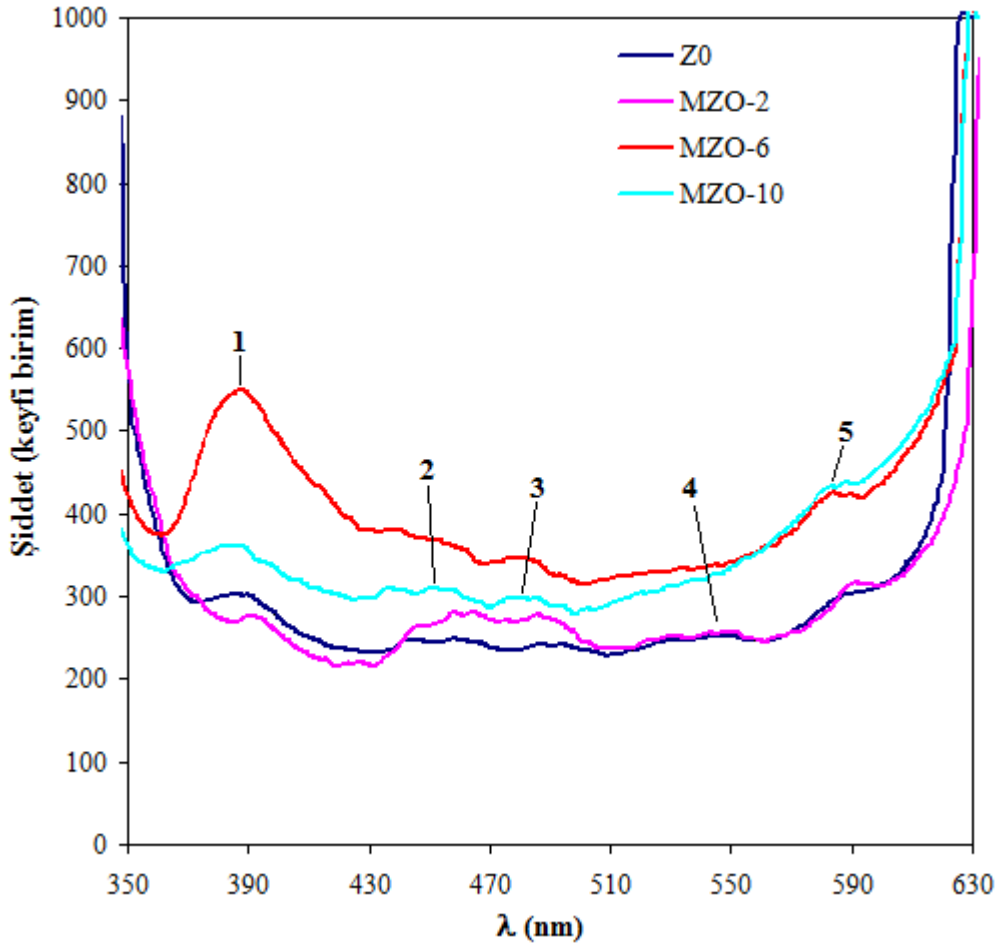
Şekil 4.4. MZO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri.

MZO filmlerinin optik metot kullanılarak belirlenen optik bant aralığı değerleri Çizelge 4.3' te verilmektedir. Bu çizelge incelendiğinde katkısız Z0 filmlerinin optik bant aralığı değerinin Mg katkısı ile arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.3. MZO filmlerinin optik bant aralığı değerleri.

Numune	**Z0**	**MZO-2**	**MZO-6**	**MZO-10**
E_g (eV)	3.27	3.30	3.31	3.39

Üretilen filmlerin lüminesans spektrumları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarında bulunan ve 200-900 nm ölçüm aralıklı ışık kaynağı pulslu Xenon deşarj lamba olan "Perkin Elmer LS55 Floresans Spektrometre" cihazı kullanılarak alınmıştır.



Şekil 4.5. MZO filmlerinin PL spektrumları.

MZO filmlerinin oda sıcaklığında 325 nm dalgaboyunda uyarılarak alınan PL spektrumları Şekil 4.5' te verilmektedir.

MZO filmlerinin PL spektrumları incelendiğinde; Z0 filminde ~390 nm (3.18 eV) dalgaboyunda UV emisyon (1. pik) ; ~446 ve 490 nm dalgaboylarında (2.76, 2.53 eV) mavi emisyon (2. pik) ve ~495 nm (2.5 eV) dalga boyunda yeşil emisyon (3. pik); ~550 nm (2.25 eV) dalgaboyunda Sarı-Turuncu emisyon (4. pik) ve ~592 nm (2.11 eV) dalgaboyunda turuncu emisyon (5. pik) olduğu belirlenmiştir. Görünür emisyonlar ZnO filmlerinin yapısında derin tuzak seviyelerinin bulunduğunu ve yasak bölgeye dağılımlarının farklı olduğunu göstermektedir. UV-görünür emisyonların şiddeti ve görünür spektral bölgede gözlenen farklı geçişler filmlerin üretim şartlarına güçlü bir şekilde bağlıdır. UV emisyon pikinin şiddeti filmlerin yapısında doğal olarak bulunan ve görünür bölgede aktif rol alan derin tuzakların bulunmasından kaynaklanmaktadır. (Mousavi, S.H.et al.., 2011; Hurle, D.T.J et al.., 1993; Park, K et al.., 2002; Lei, Z et al.., 2008).

Mg elementinin katkılanması ile PL piklerinin pozisyonlarında çok fazla değişim olmadığı ancak pik şiddetlerinde değişimlerin olduğu dikkat çekmektedir. Özellikle UV emisyonu temsil eden 1 numaralı pikin MZO-6 filminde yüksek şiddeti ile ön plana çıktığı dikkat çekmektedir. Bilindiği gibi UV emisyon piki malzemenin kristal yapısı ile yakından ilişkilidir MZO-6 filminin de XRD analizleri sonucunda kristal yapısı en iyi film olarak belirlenmesi bu durumu desteklemektedir. Ayrıca, yüksek Mg elementi içeren MZO-6 ve MZO-10 filmlerinde UV emisyon pikinin beklenildiği gibi kısa dalgaboylarına kaydığı görülmüştür. Bu durum Mg elementi katkısı ile optik bant aralığı değerlerindeki değişimi de desteklemektedir.

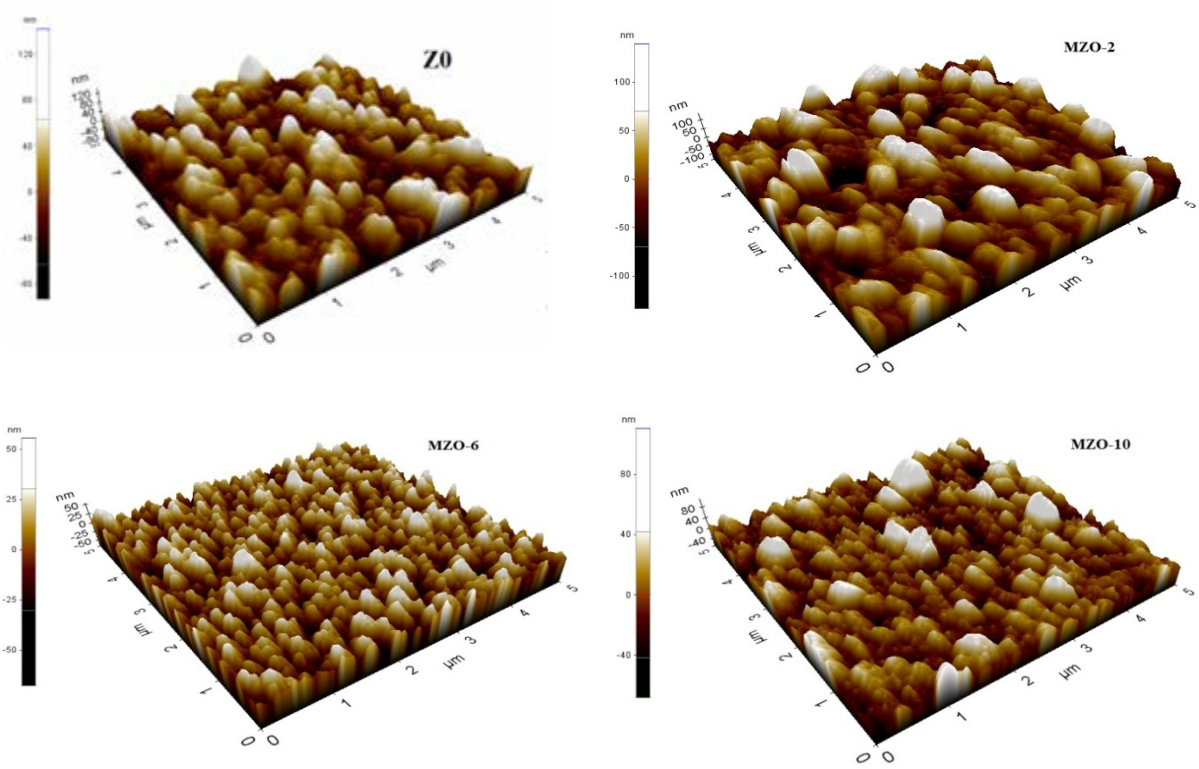
Şekil 4.5' te verilen PL spektrumunda 2 ve 3 numaralı pikler sırası ile ara durum çinko (Zn_i) ve oksijen boşluklarına (V_o) bağlı kusurlara atfedilmiştir (Kumar, et al.,

2006). Özellikle MZO-2 filminde bu piklere karşılık gelen bölgenin şiddet olarak diğer filmlerle kıyaslandığında daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, düşük Mg elementi katkı oranlarında donör etkisi yaratacak kusurların kendini daha fazla gösterdiğine işarettir (Zhang, et al.,2006; Vanheusden, et al., 1996; Heo, et al., 2005; Lin, et al., 2001).

4.4. ZnO:Mg Filmlerinin Yüzey Özellikleri

ZnO:Mg filmlerinin yüzeysel özellikleri üzerine Mg katkılama işleminin etkisini görmek amacıyla tüm filmlerin yüzey görüntüleri Park System XE-100 model AKM cihazı ile alınmıştır. MZO filmlerinin üç boyutlu AKM görüntüleri Şekil 4.6' da verilmektedir. Tüm filmlerin AKM görüntüsü incelendiğinde, yüzeyde rastgele dağılmış farklı yüksekliklere sahip oluşumlar göze çarpmaktadır. Yüzeylerde gözlenen beyaz bölgeler film oluşumu esnasında atomların üst üste yığılmaları sonucunda oluşan kümeleri gösterirken, siyah bölgeler boşlukların varlığı hakkında bilgi vermektedir. Boşlukların, film oluşumu esnasında yüzeye gelen atomların siyah bölgeleri büyüme merkezi olarak tercih etmediklerinden kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz. Ayrıca taban olarak kullanılan camın yüzeyinde bulunan çukur ya da vadi şeklindeki bölgeler de büyüme merkezi olarak seçilebilir ve bu durum da film yüzeylerinin homojenliğini ve düzgünlüğünü etkiler. Yüzeye gelen damlacıklardaki atom grupları ya da atomlar taban üzerinde nükleasyon için uygun bir yer bulmak üzere difüzyon yoluyla yer değiştirebilirler.

Şekil 4.6 incelendiğinde, MZO filmlerinin yüzeylerinde rastgele dağılmış farklı genişlik ve yüksekliklere sahip birbirinden ayırt edilebilir tanecik oluşumları dikkat çekmektedir. Parçacık boyutlarının Z0 ve MZO-2 filmlerinde nispeten daha büyük olduğu görülmektedir. Tüm filmler içerisinde MZO-6 filminin yüzeyi küçük parçacıklardan oluşmuş sıkı ve homojen bir yüzey olarak ön plana çıkmaktadır. Bu durum güneş pili uygulamalarında bir avantaj olarak kendini gösterecektir.



Şekil 4.6. MZO filmlerin üç boyutlu AKM görüntüleri.

Çizelge 4.4' te filmlere ait R_q (rms pürüzlülük) ve R_a (ortalama pürüzlülük) pürüzlülük değerleri verilmiştir. Çizelge 4.4 incelendiğinde, tüm filmlerde 50 nm' nin altında pürüzlülük değerlerinin elde edildiği ve bunlar arasında en düşük pürüzlülük değerinin MZO-6 filmine ait olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.4. MZO filmlerinin R_q ve R_a değerleri.

Numune	**R_a(nm)**	**R_q(nm)**
Z0	26	32
MZO-2	28	36
MZO-6	12	16
MZO-10	16	22

4.5. ZnO:Mg Filmlerinin Elektriksel Özellikleri

Fotovoltaik uygulamalarda kullanılacak olan yarıiletken filmlerin önemli bir diğer parametresi de elektriksel özellikleridir. Bir saydam iletken oksit olarak ZnO filmlerinin yüksek geçirgenlik yanında düşük elektriksel özdirenç değerlerine de sahip olması beklenir. Bu amaçla Mg elementinin ZnO filmlerinin elektriksel özdirenç değerlerine etkisini belirlemek için dört uç tekniği kullanılarak Çizelge 4.5' te verilen elektriksel özdirenç değerleri hesaplanmıştır. Bu çizelge incelendiğinde Mg katkılı tüm filmlerde elektriksel özelliklerde iyileşme dikkat çekmektedir. En düşük elektriksel özdirenç değeri MZO-2 filminde elde edilmiş olup, artan Mg katkısı ile özdirenç değerlerinde bir artma olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.5. MZO filmlerinin özdirenç değerleri.

Numune	**Z0**	**MZO-2**	**MZO-6**	**MZO-10**
ρ(Ωcm)	29.4	4.6	10.8	15.0

Z0 filmine göre MZO-2 filminin özdirencindeki azalışın sebebi, ara durum Mg (Mg_i) veya ara durum çinko miktarının dolayısıyla da taşıyıcı yoğunluğunun artması ile açıklanabilir. Ayrıca MZO-6 filminde Mg katkısı artmasına rağmen özdirenç değerinin daha fazla düşmediği gözlenmiştir. Bu durumun MZO-6 filminde yapıya giren Mg elementinin ara durum olarak davranmaktan ziyade, Zn ile yer değiştirmiş bir kusur olarak davrandığı şeklinde yorumlanabilir. Elektriksel özdirencin taşıyıcı yoğunluğu ile ilgili olduğu bilinen bir gerçektir. Bunun yanında mobilite değerleri de kristal yapısı düzgün filmlerde elektriksel özdirencin düşmesine katkıda bulunabilir. Diğer filmlere göre daha iyi kristal yapıya sahip olan MZO-6 filminde mobilite değerinin daha yüksek olduğunu düşünmekteyiz. Bu durumu desteklemek için ilerideki dönemdeki çalışmalarımızda Hall etkisi ölçümleri yardımı ile filmlerin taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerleri belirlenmeye çalışılacaktır. Mg elementi katkılı filmler içerisinde özdirenci en yüksek olan film MZO-10 filmidir. Bu filmin MZO-2 ile kıyaslandığında kristalleşme seviyeleri arasında belirgin bir fark yoktur. Buna rağmen MZO-10 filminde özdirenç değerinin beklenildiği kadar düşük olmadığı görülmüştür. Bunun sebebinin yüksek Mg katkı oranlarında donör etkisi yaratabilecek ara durum ve oksijen boşluğu durumlarının oluşumunun baskılanmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Buna benzer bir durum literatürde bu tip kusurların oluşum enerjilerinin yüksek Mg oranlarında artması şeklinde yorumlanmıştır (A. Kaushal et al.. 2009)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. Sonuç

Günümüzün en belirgin sorunlarından biri olan enerji ihtiyacı; pahalı, çevreye zararlı ve kısıtlı rezervlere sahip fosil yakıtlar yerine temiz, tükenmez enerji kaynakları üzerine yapılan araştırmaları göz önüne alarak, fotovoltaik güneş pillerinin araştırma/geliştirme çalışmalarına katkı sağlamak amacı ile bu çalışma yapılmıştır. Fotovoltaik güneş pilleri birçok farklı özellik gösteren malzemelerden üretilen birkaç katmanı bulunmaktadır. Bu katmanlardan ön kontak malzeme olarak kullanılacak kısımlarda sıklıkla, yüksek geçirgenliğe sahip saydam iletken oksit (SİO) ailesinin üyeleri kullanılmaktadır. SİO ailesinden olan, doğada kolay bulunması, ucuz olması, kolay elde edilebilmesi, toksik olmayışı gibi özellikleri ile ön plana çıkan çinko oksit (ZnO) yarıiletken filmleri belirgin bir şekilde kendini göstermektedir. ZnO yarıiletken ince filmler, araştırma/geliştirme çalışmalarına elverişli, geniş yüzeylere film çöktürmeye olanak sağlayan, ekonomik bir üretim tekniği olarak kendini gösteren ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği ile üretilmesi amaçlanmıştır. Bu tip malzemelerin araştırma/geliştirme çalışmaları sürekli olarak devam etmektedir. Bunun nedeni var olan teknolojilerin sürekli geliştirilerek iyileştirmesi ile mevcut teknolojilerin ileriye taşınmasına duyulan ihtiyaçlar olarak gösterilebilir. Bu nedenle elde edilen ZnO filmlerinin fiziksel ve elektriksel özelliklerini iyileştirmek amacı ile magnezyum (Mg) elementi katkısı yapılmaya çalışılmıştır. Mg elementinin katkılanmasından sonra, ZnO yarıiletken ince filmlerin görünür bölge geçirgenlik değerlerini muhafaza ederek daha iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olmasının yanı sıra, soğurma kenarının daha yüksek enerjilere kayarak güneş ışığının görünür bölge spektrumundan daha fazla faydalanılması dolayısıyla daha yüksek verimlerde çalışabilecek fotovoltaik güneş pilleri üretilmesine katkı sağlamak amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, son yıllarda saydam iletken oksitler içerisinde kendine önemli bir yer bulan ZnO filmleri, ekonomik ve uygulaması kolay olan, ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile mikroskop cam tabanlar üzerine 350±5°C taban sıcaklığında üretilmiştir. ZnO filmlerinin özelliklerini iyileştirmek amacı ile üç farklı oranında (%2, %6, %10) Mg elementi yapıya katkılanmıştır. Katkı elementinin ZnO filmlerinin özellikleri üzerine etkisini araştırmak için yapısal, optik yüzeysel ve elektriksel analizler gerçekleştirilmiştir.

Filmlerin yapısal özelliklerini incelemek için x-ışını kırınımı tekniği kullanılmıştır. XRD desenlerine bakıldığında tüm filmlerin farklı yönelim ve şiddetlere sahip pikler içerdiği ve polikristal yapıda oluştuğu belirlenmiştir. Tüm filmlerin (002) pikine ait bir baskın yönelim sergilediği görülmüştür. Filmler içerisinde MZO-6 filminin yapısal özellik olarak ön plana çıktığı ve en düşük makro gerilme değerine sahip filmin bu film olduğu belirlenmiştir. Yüksek Mg katkılı filmlerde (MZO-6 ve MZO-10) (002) pikinde yüksek açılara kayma gözlenmiştir. Tane boyutu değerleri incelendiğinde Mg katkısının bu değer üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür.

ZnO:Mg filmlerinin kalınlıklarının belirlenmesi için Spektroskopik elipsometre t kullanılmış ve filmlerin 101-158 nm arasında değişen kalınlık değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin 1200-1600 nm dalga boyu aralığındaki ortalama kırılma indisi değerlerinin de 1.92-2.00 arasında değiştiği saptanmıştır.

ZnO:Mg filmlerinin bant yapılarını incelemek amacıyla görünür bölgede soğurma spektrumları alınmış ve optik metot yardımıyla yasak enerji aralığı değerleri hesaplanmıştır. Üretilen tüm filmlerin direk bant geçişli malzemeler olduğu belirlenmiştir. Bu durum opto- elektronik uygulamalar için bir avantaj teşkil edecektir. Mg katkısı ile tüm filmlerin optik bant aralıklarında bir artış gözlenmiştir. Elde ettiğimiz filmler bu özelliği ile fotovoltaik güneş pili uygulamalarında güneş ışığından daha fazla yararlanmayı mümkün kılacaktır. Ayrıca Mg katkısı ile birlikte filmlerin geçirgenlik

değerlerinde artış gözlenmesi, bir saydam iletken oksit olarak Mg katkılı ZnO' nun aygıt performanslarında umut vaad eden bir malzeme olacağına işarettir.

Opto-elektronik uygumlalar için yarıiletken filmlerin fotolüminesans özelliklerinin bilinmesi de önemlidir. Çalışmamızda 325 nm dalgaboyunda bir uyarıcı kullanılarak tüm filmlerin PL spektrumları alınmıştır. Özellikle UV emisyonun pikinin, kristal yapısı en iyi olan MZO-6 filminde beklenildiği gibi en şiddetli olduğu belirlenmiştir. Ara durum çinko ve oksijen boşluklarını temsil eden mavi ve yeşil emisyonların ise MZO-2 filminde baskınlaştığı görülmüştür. Bu durum elektriksel özdirenç ölçümlerinde tüm filmler içerisinde MZO-2 filminin 4.6 Ωcm ile en düşük özdirenç değerine sahip olmasına sebep olmuştur. Genel anlamda Mg katksının ZnO filmlerinin bant aralığı bölgesindeki tuzak dağılımlarını etkilediği belirlenmiştir.

Filmlerin yüzeysel özelliklerini incelemek ve pürüzlülük değerlerini belirlemek amacıyla Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılmıştır. Tüm film yüzeylerinde ayırt edilebilir tanelerden oluşmuş bir tanelenme dikkat çekmektedir. Özellikle MZO-6 filminin yüzeyi daha küçük parçacıklardan oluşmuş sıkı ve homojen bir yüzey olarak ön plana çıkmaktadır.

Filmlerin elektriksel özdirenç değerlerini belirlemek amacı ile dört uç tekniği kullanılmıştır. Mg katkısı ile tüm filmlerin özdirenç değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. MZO-2 filmi için yapıya Mg elementi katkılanması ile ara durum Mg ve ara durum Zn kusurlarının dolayısı ile taşıyıcı yoğunluğunun arttığı sonucuna varılmıştır. Yüksek Mg içeren filmlerde ise taşıyıcı yoğunluğunun bu derece etkin olmadığı, gerek MZO-10 filminin nispeten yüksek özdirenç değerinden gerekse en iyi kristalleşme seviyesine sahip olmasına rağmen MZO-6 filminin elektriksel özdirencinin daha fazla azalmamasından anlaşılmaktadır. Bu konu ile ilgili detaylı yorumlar yapılabilmesi için, ilerideki çalışmalarımızda Hall etkisi ölçümleri yardımı ile filmlerin taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerleri belirlenmeye çalışılacaktır.

5.2. Tartışma

Opto-elektronik uygulamalarda kullanılacak olan malzemelerin ekonomik bir teknikle üretilmesi yanında fiziksel özelliklerinin de detaylı olarak incelenmesi büyük bir önem taşımaktadır. Bu kapsamda çalışmamızda ekonomik ve uygulaması kolay bir teknik olan ultrasonik kimyasal püskürme tekniğinin kullanılması bu amaca hizmet etmektedir. Günümüzde ZnO filmlerinin kullanıldığı uygulama alanlarında aygıt performansını iyileştirmek için birçok farklı element ile katkılama işlemleri yapılmaktadır. Bu çalışmada ise Mg elementi katkı elementi olarak seçilmiş ve üç farklın oranda ZnO yapısına katkılanmıştır. Özellikle %6 Mg katkılı ZnO filminde hem geçirgenlik değerinde artış sağlamış hem de elektriksel iletkenlik değerinde iyileşme olmuştur. Bu durum saydam iletken oksit uygulamaları için büyük bir avantaj teşkil etmektedir.

Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinde deneysel parametreler de üretilen filmin özelikleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. İleriki çalışmalarda püskürtme hızı, taban sıcaklığı, çözelti molaritesi ve farklı çözelti kaynakları gibi parametreler kullanılarak farklı özelliklerde alternatif ZnO filmlerinin üretimi gerçekleştirilebilir. Ayrıca katkılama işleminin yanında üretim sonrası ısıl işlemler uygulanarak, bu filmlerin özelliklerinde dikkate değer değişiklikler yaratılabilir.

KAYNAKLAR

Agashe, C., Marathe, B.R., Takwale, M.G., Bhıde,V.G., 1988. Structural properties of SnO2: F deposited by spray pyrolysis technique, Thin Solid Films, 164, 261–264.

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.

Ajay Kaushal, Davinder Kaur, 2009 Effect of Mg contentonstructural, electricalandopticalpropertiesof $Zn_{1-x}Mg_xO$ nanocompositethinfilms, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 193–198

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., 2000, Puskurtme 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).

Akyuz, I., 2005, CdO Filmlerinin bazı fiziksel özellikleri uzerine Al kalkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskisehir, 119s.

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.

KAYNAKLAR (devam)

Arabacı, E., 2001, ZnS yarıiletken bileşiğinin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eşkisehir, 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 pres

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.

Atay, F., 2001, $Cd_{1-x}Ni_xS$ filmlerinin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 145 s (Yayınlanmamış).

Atay, F., 2001, $Cd_{1-x}Ni_xS$ filmlerinin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 145 s (Yayınlanmamış).

Bacaksiz, E, Aksu, S, Yılmaz, S, Parlak, M and Altunbas, M, 2010, Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 518, 15, 4076-4080.

Bacaksiz, E., Aksu, S., Basol, B.M., Altunbas, 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.

KAYNAKLAR (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.

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 editor), 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 tindoped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Material Chemistry and Physics, 80, 438-445.

KAYNAKLAR (devam)

Caferov, T., 1998, Yarıiletken Fiziği-1, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 200s.

Carballeda-Galicia, D.M., Castanedo-Perez, R., Jimenez-Sandoval, O., Jimenez-Sandoval, S., Torres-Delgado, G. and Zuniga-Romero, C.I., 2000, High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel method, Thin Solid Films, 371, 105-108.

Chao, L.L., Cargil, G.S., Snoeks, E., Marshall T, Petruzzello, J., Pashley, M., 1999, Diffusion lengths of excited carriers in CdxZn1- xSe quantum wells., Applied Physics Letters, 74, 741-743.

Chen, C.H, Kelder, E.M., van dere Put, P.J.J.M. and Schoonman, J., Mater Chem, J., 1996,765.

Chen H.S., Qi J.J., Huang Y.H., Liao Q.L., Zhang Y., 2007 Acta Phys. Chim. Sin. 23, 55.

Choi, Y.S., Lee, C.G., Cho, S.M., 1996, Transparent conducting $Zn_xCd_{1-x}O$ thin films prepared by the sol-gel process, Thin Solid Films, 289, 153-158.

Connoly, R., 2003, Introduction to x-ray powder diffraction, Springer.

Cullity, B.D., 1978, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing, Massachusetts, USA.

KAYNAKLAR (devam)

Demirselcuk, B., 2010 ZnO İnce filmleri: Co katkısının etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale OnSekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 87s (Yayınlanmamış).

Doğan, M., 2004, 21. Yüzyılın Teknolojisi Nanoteknoloji, Popüler Bilim Dergisi, 128, 32-36.

Durlu, T.N., 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, Bilim Yayınları, Ankara, Türkiye.

Durose, K., Edwards, P.R. and Halliday, D.P., 1999, Materials aspects of CdTe/CdS solar cells, Journal of Crystal Growth, 197, 733-742.

Essick, J.M. and Mather, R.T., 1993, Characterization of a bulk semicunductor's band gap via a near-absorption edge optical transmission experiment, Am.J.Phys.,61(7), 646-649.

Feng L., Liu A., Ma Y., Liu M., Man B., 2010 Acta Phys.Pol. A 117, 257.

Fox, M., 2001, Optical properties of Solids,Oxford Master Series in Condensed matter Physics, Oxford University Press, 305 s.

Gas K., Fronc K., Dziawa P., Knoff W., Wojciechowski T., Zaleszczyk W., Baranowska-Korczyc A., Morhange J.F., Paszkowicz W., Elbaum D., Karczewski Wojtowicz G., T., Szuszkiewicz W., 2009 Acta Phys. Pol. A 116, 868.

KAYNAKLAR (devam)

Gençyılmaz, O., 2013, ZnO filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Co katkısının etkileri, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 40s.

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 coductive ZnO films by spray prolysis, Journal of Materials Sciencse, 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.

Heo Y.W., Norton D.P., Pearton S.J., 2005, J. Appl. Phys. 98, 073502

Hook, J. R., 1999, Solid State Physics, Ceviri Katıhal Fiziği, Koksal F., Litaretur yayıncılık.

Hurle, D.T.J., 1993, Handbook of Crystal Growth, North Holland, Amsterdam.

Jie S., Wang G.Z., Han X.H., Yu Q.X., Liao Y., Li G.P., Hou J.G., 2004 Chem. Phys. Lett. 387, 466.

KAYNAKLAR (devam)

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.

Jung S.W., Park W.I., Yi G.C., Kim M., 2003 Adv. Mater. 15, 1358.

Kaelble, E.F., (Ed), 1967, Handbook of X-rays for diffraction, emission, absorption and microscopy, McGraw-Hill, New York, 25p.

Moon, W.S., Whoo, S.I. ve Park, S.B., 2000, Preparation and characterization of lead zirconate titanete thin films by liquid source misted chemical deposition, Thin Solid Films, 359, 77-81.

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 decompposition of di-n-butyltin (IV) diacetate as a precussor fort the Spray pyrolysis deposition of oriented SnO2 thin films, Solid State Ionics, 141-142, 463-470.

Kang, J. H.; Park, Y. R.; Kim, K. J. 2000 Solid State Commun.,115, 127.

Heo, Y. W.; Kaufman, M.; Pruessner, K.; Norton, D. P.; Ren, F.; Chisholm, M. F.; Fleming, P. H. 2003 Solid-State Electron., 47, 2269.

KAYNAKLAR (devam)

Ketenci, E., 2010, CdO: F Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 98s (Yayınlanmamış).

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.

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 W., M.C. Jeong, J.M. Myoung, 2004, Appl. Phys. Lett. 85, 6167.

Legaya, G., Markeya, L., Meunier-Prestb, R. and Finota, E. 2007, Measurements of thickness dispersion in biolayers by scanning force microscopy and comparison with spectroscopic ellipsometry analysis, Ultramicroscopy, 107, 1111–1117 p.

Lei, Z., Jian-She, L., Yu-hua, L., Qing, J., 2008, Influence of preparation methods on photoluminesence properties of ZnO films on quartz glass, Trans.Nonferrous Met. Soc. China, 18,145-149.

KAYNAKLAR (devam)

Lin B., Fu Z., Jia Y., 2001, Appl. Phys. Lett. 79, 943

Lokhande, B.J. and Uplane, M.D., 2001, Effect of deposition temperature on spray deposited cadmium oxide films, Materials Research Bulletin, 36, 439-447.

Makino, T.; Tamura, K.; Chia, C. H.; Segawa, Y.; Kawasaki, M.; Ohtomo, A.; Koinuma, 2002, H.Appl. Phys Lett., 81, 2355.

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.

Mousavi, S.H., Haratizadeh, H., M inaee, H., 2011, The effect of morphology and doping on photoluminesence of ZnO nanostructures, Optics Communications, 284, 3556-3561 p.

Nair, J.P., Jayakrishnan, R., Chaure, N.B. and Pandey, R.K., 1998, Letter to the Editor: In situ Sb-doped CdTe films, Semiconductor Science end Technology, 13, 340-344.

KAYNAKLAR (devam)

Neamen, D., 2007,Yarıiletken fiziğine giriş, (Çevirenler: Sağlam, M., Ateş, A.), Aktif Yayınevi, Ankara, 1, 147, 164s.

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.

Oura, K., Lifshitsi V. G., Saranin, A. A., Zotov, A. V., Katayama, M., 2003, Surface science, Springer, Berlin, 166, 378, 382.

Özgur, S., 2007, Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile elde edilen CdS filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Eskisehir Osmangazi Üniversitesi, EskiŞehir, (Yayınlanmamış).

Ozyetis, A., 2005, X-Isınları 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, Progress in Crystal Growth and Characterization, An InternationalReview Journal, Pergamen Press, Oxford, 1, 4.

Pamplin, B.R., 1979, Spray pyrolysis of tennory and quaternory solar cell materials, Prog. Crystal Growth Charact, 1, 395-403.

Park, K., Lee, J.S., Sung, S., Kim, S., 2002, Journal of Applied Physics, 41, 7317 p.

KAYNAKLAR (devam)

Patil, P.S., Kadam, L.D., Lokhande, C.D., 1998, Studies on electrochromism of spray pyrolyzed cobalt oxide thin films, Solar Energy Materials and Solar Cells, 53, 229-234.

Perednis, D., Gauckler, L., 2004, Thin film deposition using Spray pyrolysis, Journal of Electroceramics, 14, 103-111.

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.

Sanchez-Juarez, A., Tiburcio-Silver, A., Ortiz, A., Zironi, E.P. and Rıckards, J., 1998, Electrical and optical properties of fluorine-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 333, 196-202.

Serway, A.R., "Serway 3th ed.", K. Çolakoğlu, Palme Yayıncılık, Ankara, 1996, 1205-1208.

Seu Y.L., Pang L., Chia Y.L., Tseung Y.T., Chorng J.H., 2004 J. Phys. D, Appl. Phys. 37, 2274.

KAYNAKLAR (devam)

Shen J.B., Zhuang H.Z., Wang D.X., Xue C.S., Liu H., 2009 Cryst. Growth Des. 9, 2187 .

Siefert, W., 1984, Properties of thin In2O3 and SnO2 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.

Singh, J., 1995, Semiconductor optoelectronics, McGraw-Hill, Inc., USA, 725 p. Smith, W.F., 1990, Principles of materials science and engineering, McGraw-Hill, Inc., USA, 864 p.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 1998, Principles of Instrumental Analysis.Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando, Florida.

Sonawane B.K., Bhole M.P., Patil D.S., 2009, Opt. Quant. Electron. 41, 17.

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 (devam)

Srivastava, G., P., Theory of semiconductor surface reconstruction, 1997, Rep. Prog. Phys., , 60, 561-613.

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

Tompkins, H.G. and Irene, E.A., 2005, Handbook of ellipsometry. Springer Science &Business, 870 p.

Tompkins, H.G. and McGahan, W.A., 1999, Spectroscopic ellipsometry and reflectometry. Wiley-Interscience, New York, 248 p.

Usanmaz, D., 2005, STM/AFM ile yüzey karakterizasyonu, Gazi Üniversitesi, Fen Bilileri Enstitüsü, Ankara, 72 s. (Yayınlanmamış).

Vanheusden K., Seager C.H., Warren W.L., Tallant D.R., Voigt J.A., 1996, Appl. Phys. Lett. 68, 403

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.

Wang G., Ye Z.Z., He H.P., Tang H.P., J.S. Li, 2007, J. Phys. D, Appl. Phys. 40, 5287

KAYNAKLAR (devam)

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.

Yan M., Zhang H.T., Widjaja E.J., Chang R.P.H., 2003, J. Appl. Phys. 94, 5240.

Yılmaz, S., 2005, Dy_2O_3, Eu_2O_3, Sm_2O_3 Katkılanmış β-Bi_2O_3 tipi katı elektrolitlerin sentezlenmesi, karakterizasyonları ve katı hal oksijen iyonik iletkenliklerinin araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 187s.

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.

Zaleszczyk W., Fronc K., Przezdziecka E., Janik E., Presz A., Czapkiewicz M., Wrobel J., Paszkowicz W., Klopotowski L., Karczewski G., Wojtowicz T., 2008, Acta Phys. Pol. A 114, 1451

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.

KAYNAKLAR (devam)

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.

Zhang Y., Song X., Zheng J., Liu H., Li X., You L., 2006, Nanotechnology 17, 1916

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

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.

Zhuang H., Wang J., Liu H., Li J. and Xu P., 2011 Structural and Optical Properties of ZnO Nanowires Doped with Magnesium, Acta Physica Polonica A, Vol. 119 No. 6, 819-823.

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 pulseinjection MOCVD, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 316, 203-206.