CuO:Zn FİLMLERİNİN ULTRASONİK KİMYASAL PÜSKÜRTME TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Melek ENGİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK Anabilim Dalı

EYLÜL, 2006

THE PRODUCTION OF CuO:Zn FILMS BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE AND THE INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL PROPERTIES

Melek ENGİN

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

SEPTEMBER, 2006

CuO:Zn FİLMLERİNİN ULTRASONİK KİMYASAL PÜSKÜRTME TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMESİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Melek ENGİN

Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

FİZİK Anabilim Dalı

KATIHAL FİZİĞİ Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: **Doç. Dr. Ferhunde ATAY**

Eylül, 2006

Melek ENGİN' in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "CuO:Zn Filmlerinin Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Doç. Dr. Ferhunde ATAY

Üye : Prof. Dr. Ayşe Çiğdem ERÇELEBİ

Üye: Prof. M. Selami KILIÇKAYA

Üye: Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE

Üye: Yrd. Doç. Dr. Derya PEKER

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

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Günümüzde sürekli gelişen ve yenilikler arayan opto-elektronik teknolojisinde saydam iletken oksit malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. p-tipi saydam iletken oksitlerden biri olan bakır oksit filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 250±5°C taban sıcaklığında ve farklı Zn katkı oranlarında elde edilmiştir. Üretilen filmlerin elektrik, optik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Bakır oksit filmlerinin kalınlıklarının 0.48–0.36 μm arasında değiştiği ve bakır oksit içersine katkılanan Zn katkı oranı artıkça kalınlıklarının azaldığı belirlenmiştir. XRD desenlerinden tüm filmlerin polikristal yapıda oldukları ve %3 Zn katkılı bakır oksit filmlerinin kristalleşme düzeylerinin diğer filmlere göre iyileştiği belirlenmiştir. Tüm filmlerin geçirgenlik, yansıma ve soğurma gibi optik özellikleri incelenmiş ve optik metot ile yasak enerji aralıklarının 1.923–2.641 eV arasında değiştiği gözlenmiştir. Oda sıcaklığında alınan I-V ölçümleri ile tüm filmlerin elektriksel iletim mekanizmaları incelenmiş ve bazı filmlerin ohmik bazı filmlerin ise sığ ve derin tuzaklı yapıya sahip oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca karanlık ve aydınlık şartlar altında tüm filmlerin iki uç tekniği ile elektriksel iletkenlikleri hesaplanmıştır.

SUMMARY

Recently, opto-electronic technology which is continuously developing and searching for innovations needs transparent conducting oxide materials. The copper oxide films which are one of the p-type transparent conducting oxides were deposited at 250±5°C substrate temperature and different Zn doping amounts by ultrasonic spray pyrolysis technique. Electrical, optical and structural properties of the films were investigated. The thicknesses of copper oxide films were found between 0.48-0.36 μm and it was determined that the thicknesses of the films reduced with increasing Zn doping amount. It was seen from XRD patterns that all films have polycrystalline structure and the crystallinity levels of CuO:Zn (at 3 %) films are better than the other films. The optical properties such as transmittance, reflection and absorption were investigated and the energy gap of produced films was found between 1.923–2.641 eV by using optical method. The electrical conduction mechanisms were determined with I-V measurements obtained at room temperature and it was determined that some films have ohmic and the other films have shallow and deep trap structures. Also, at dark and light conditions the electrical conductivities were calculated by two-probe technique.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada beni yönlendiren, bilimsel katkılarını ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam sayın Doç. Dr. Ferhunde ATAY' a sabır ve ilgisinden dolayı en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Dr. Vildan BİLGİN ve Arş.Gör. Dr. İdris AKYÜZ' e teşekkür ederim.

Her zaman sevgisiyle, desteğiyle ve büyük sabrıyla yanımda olan çok değerli ablam Arş. Gör. Handan ENGİN KIRIMLI' ya çok teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde hiç şüphesiz ki en büyük emeği ve katkısı olan; sevgi, destek ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli babama, anneme ve kardeşlerim Leyla Gül ve Gözdenur' a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET……...**i**
SUMMARY……**ii**
TEŞEKKÜR…………...**iii**
İÇİNDEKİLER.....**iv**
ŞEKİLLER DİZİNİ……...**vi**
ÇİZELGELER DİZİNİ……...**viii**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ…….…...**ix**

1. GİRİŞ VE AMAÇ…….……...1
1.1.Giriş……1
1.2.Yarıiletkenler ve Yarıiletken İnce Filmler……...2
1.3.Bakır Oksit Filmleri...……..4
1.4.Amaç……6

2. BAKIR OKSİT FİLMLERİNİN ÜRETİLMESİ
2.1.Giriş……7
2.2.Kimyasal Püskürtme Tekniği……..7
2.3.Bakır Oksit Filmlerinin Elde Edilmesi……..10

3. BAKIR OKSİT FİLMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ
3.1Giriş……12
3.2.Bakır Oksit Filmlerinin Yapısal Özellikleri…….…14

4. BAKIR OKSİT FİLMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ
4.1.Giriş……...23
4.2.Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri…….23
4.3.Bakır Oksit Filmlerinin Optik Özellikleri…….26

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5. BAKIR OKSİT FİLMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

5.1.Giriş……..38

5.2. Bakır Oksit Filmlerinin Karanlık ve Aydınlık Şartlarda Elektriksel Özellikleri……. 41

5.2.1.Bakır oksit filmlerin karanlık şartlar altında elektriksel özellikleri ……..41

5.2.2.Bakır oksit filmlerinin farklı aydınlık şartlar altında elektriksel özellikleri……..41

6. TARTIŞMA VE SONUÇ……..59

KAYNAKLAR……...64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin şematik diyagramı…….8
2.2. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin fotoğrafı…….9
3.1. BZ0 filmlerinin x-ışını kırınım deseni……...…..15
3.2. BZ1 filmlerinin x-ışını kırınım deseni…….....17
3.3. BZ3 filmlerinin x-ışını kırınım deseni…….18
3.4. BZ5 filmlerinin x-ışını kırınım deseni…….20
4.1. Bakır oksit filmlerinin yüzde geçirgenliklerinin dalga boyuna göre değişimi…….28
4.2. Bakır oksit filmlerinin soğurma değerlerinin dalga boyuna göre değişimi…….30
4.3. Bakır oksit filmlerinin yüzde yansımalarının dalga boyuna göre değişimi……..32
4.4. .BZ0 filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği…….34
4.5. BZ1 filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği……..35
4.6. BZ3 filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği…….35
4.7. BZ5 filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği…….36
5.1(a). Sığ tuzaklı SCL iletimi için I-V karakteristiği…….40
5.1(b). Derin tuzaklı SCL iletimi için I-V karakteristiği…….40
5.2. BZ0 filmlerinin karanlıktaki I-V karakteristiği……...42
5.3. BZ1 filmlerinin karanlıktaki I-V karakteristiği……...43
5.4. BZ3 filmlerinin karanlıktaki I-V karakteristiği……...44
5.5. BZ5 filmlerinin karanlıktaki I-V karakteristiği……...45
5.6 BZ0 filmlerinin a) 10 mW/cm^2 b) 20 mW/cm^2'lik aydınlatma şartları altında I-V karakteristiği…….47
5. 7 BZ1 filmlerinin a) 10 mW/cm^2 b) 20 mW/cm^2'lik aydınlatma şartları altında I-V karakteristiği. ……...49
5.8 BZ3 filmlerinin a) 10 mW/cm^2 b) 20 mW/cm^2'lik aydınlatma şartları altında I-V karakteristiği. ……50

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

5.9. BZ5 filmlerinin a) 10 mW/cm^2 b) 20 mW/cm^2'lik aydınlatma şartları altında I-V karakteristiği. ……...52
5.10. BZ0 filmlerinin karanlık ve aydınlıktaki I-V karakteristiği……...54
5.11. BZ1 filmlerinin karanlık ve aydınlıktaki I-V karakteristiği……...55
5.12. BZ3 filmlerinin karanlık ve aydınlıktaki I-V karakteristiği……...56
5.13. BZ5 filmlerinin karanlık ve aydınlıktaki I-V karakteristiği……...57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1 Zn katkılı bakır oksit filmlerinin numune kodları ve kalınlıkları ……...11
3.1. BZ0 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler……..15
3.2. BZ1filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler ……..17
3.3. BZ3 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler …….19
3.4. BZ5 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler ….……20
3.5. Bakır oksit filmlerinin yarı pik genişliği, tane boyutu ve dislokasyon yoğunluğu..21
3.6. Bakır oksit filmlerinin tercihli yönelimleri, örgü sabitleri ve hacimleri…….....22
4.1. Bakır oksit filmlerinin farklı dalga boyları için yüzde geçirgenlikleri ……...27
4.2. Bakır oksit filmlerinin farklı dalga boyları için soğurma değerleri….……....29
4.3. Bakır oksit filmlerinin farklı dalga boyları için yüzde yansımaları…….31
4.4. Bakır oksit filmlerinin 600 nm dalga boyu için bazı optik özellikleri…….33
4.5. Bakır oksit filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri ……..36
5.1. Bakır oksit filmlerin karanlık ve aydınlıktaki özdirenç değerleri……53
5.2. Bakır oksit filmlerinin 10 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında fotoiletkenlik ve fotohassasiyet değerleri. ……58

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E_c	: İletim bandının alt sınırı
E_v	: Valans bandının üst sınırı
E_g	: Yasak enerji aralığı
SİO	: Saydam iletken oksitler
$\mathring{A}$	: Angstrong
Ω	: Ohm
UKP	: Ultrasonik Kimyasal Püskürtme
rf	: Radyo frekansı
BZ0	: 250±5 °C taban sıcaklığında üretilen bakır oksit filmleri
BZ1	: 250±5 °C taban sıcaklığında üretilen %1 Zn katkılı bakır oksit filmleri
BZ3	: 250±5 °C taban sıcaklığında üretilen %3 Zn katkılı bakır oksit filmleri
BZ5	: 250±5 °C taban sıcaklığında üretilen %5 Zn katkılı bakır oksit filmleri
XRD	: X-ışını kırınım deseni
n	: Dalga sayısı
λ	: Dalgaboyu
d	: Düzlemeler arası uzaklık, film kalınlığı
θ	: Bragg açısı
2θ	: Kırınım açısı
B	: Maksimum şiddetli pikin radyan olarak yarı pik genişliği
D	: Kristal tanesini çap olarak boyutu
(hkl)	: Miller indisleri
°	: Derece
I/I_o	: Geçen ışığın şiddetinin gelen ışığın şiddetine oranı
ASTM	: American Society for Testing Materials
UV	: Mor ötesi

α	: Lineer soğurma katsayısı
A	: Absorbansı
$h\nu$	: Gelen fotonun enerjisi
T	: Geçirgenlik
R	: Yansıma
n_o	: Kırılma indisi
eV	: Elektron volt
E_{gd}	: Direkt bant aralığı enerji değeri
I-V	: Akım voltaj karakteristiği
ρ	: Özdirenç
σ	: İletkenlik
l	: Her bir kontağın uzunluğu
d.l	: Malzemenin kesit alanı
L	: İki kontak arasındaki uzaklık

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

Teknolojik gelişmeler sonucunda elektronik endüstrisinde yarıiletken malzemeler oldukça önemli bir yere sahiptir. Transistör, diyot, fotovoltaik güneş pilleri ve dedektörlerin temelinde bu malzemeler kullanılmaktadır. Günümüzde önemli bir yeri olan ve yaygın olarak kullanılan elektronik cihazların temel taşı olan yarıiletken malzemelerin hem ekonomik ve basit bir metotla elde edilebilmesi hem de özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi üzerine pek çok çalışma yapılmaktadır.

Bilindiği gibi insanlık yaşamı ve ülkelerin kalkınması için zorunlu ve vazgeçilmez bir ihtiyaç olan enerjiye olan talep ve gereksinim, dünyada artan nüfus ve gelişmekte olan teknolojiye bağlı olarak her geçen gün artmaktadır. Bu durum kullanılan enerji kaynaklarının sınırlı ve tükenir olma sorununu gündeme getirmiştir. Hızla tükenen, her geçen gün fiyatları yükselen ve çevreyi kirleten birincil enerji kaynaklarının yerine yenilenebilir, ucuz ve tükenmez temiz enerji kaynaklarının araştırılmasını ve kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının en büyük potansiyelini güneş oluşturmaktadır. Çevre dostu, temiz, tükenmeyen, bedava ve taşıma sorunu olmayan güneş enerjisi, özellikle gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı geniş olan bir enerji kaynağıdır. Günümüzde güneş enerjisinden binalarda ısıtma, soğutma ve sıcak su elde etme gibi bir çok şekilde faydalanılmaktadır. Güneş enerjisinin diğer bir uygulama alanı ise elektrik üretimini elde etmede kullanılan “fotovoltaik güneş pilleri” dir. Uygun optik ve elektrik özelliklere sahip olan yarıiletken malzemelerden yapılan güneş pilleri, kolaylıkla taşınabilmeleri ve monte edilebilmelerinden dolayı ekonomiye de katkı getirmektedirler.

1.2. Yarıiletkenler ve Yarıiletken İnce Filmler

Yarıiletkenler element ya da bileşik halinde bulunabilirler. Günümüzde en çok kullanılan yarıiletkenler periyodik cetvelde dördüncü grupta bulunan Si ve Ge elementleridir. Yarıiletkenler, metaller ile yalıtkanlar arasındaki bölgede yer alan ve mutlak sıfırda yalıtkan olarak davranan malzemelerdir.

Yarıiletkenlerde akım geçişi sıcaklık, elektrik alan, aydınlatma gibi dış etkilerle sağlanabilir (Onaran, 1993). Örneğin sıcaklık etkisi uygulandığında, yüksek sıcaklıklarda valans bandındaki elektronlar yeterli miktarda ısıl enerji kazanarak iletim bandına uyarılırlar. Böylece valans bandında oluşan boş durumlar pozitif taşıyıcı gibi davranır ve bu boşluklara hol adı verilir. İletim bandına geçen elektronlar ile hollerin sayısı sıcaklıkla orantılıdır (McKelvey, 1996).

Yarıiletkenler has ve katkılı yarıiletkenler olmak üzere iki gruba ayrılır. Has yarıiletkenlere katkısız yarıiletkenler de denmektedir. Bir yarıiletkende serbest hollerin ve serbest elektronların sayısı birbirine eşit ise, yarıiletken has yarıiletken olarak adlandırılır. Katkılı yarıiletkenler n-tipi ve p-tipi olmak üzere kendi içerisinde ikiye ayrılır. Buradaki amaç yarıiletken kristalini oluşturan atomların bazılarının yerine farklı atomlar yerleştirerek elektriksel özelliklerini değiştirmektir.

Yarıiletken ince filmler yarıiletken cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yarıiletken filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplama yapılacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin bir taban üzerine ince bir tabaka halinde dizilmesi ile oluşturulan yarıiletken malzemelerdir (Bilgin, 2003; Akyüz, 2005). Tipik olarak ince filmlerin kalınlığı 1μm civarındadır. Kullanılan tabanın temizliği, fiziksel ve kimyasal yapısı filmin tabana tutunma derecesini önemli ölçüde etkiler.

Yarıiletken ince filmler yapısal mükemmellik derecelerinin azalmasına bağlı olarak; tek katlı (homoepitaksiyel), çok katlı (heteroepitaksiyel) ve polikristal filmler olmak üzere üç ana grupta toplanır (Koelmans, 1971). İnce film üretilmesinde taban olarak mikroskop camı, seramik, metal ve grafit gibi malzemeler kullanılabilir (Kittel,

1996). Yarıiletken filmleri üretmek için vakumda buharlaştırma, kimyasal buharla çöktürme, epitaksiyel, rf sputtering ve kimyasal püskürtme tekniği gibi teknikler kullanılabilir (Sze, 1981; Krishnakumar et.al.,1987). Ancak akademik çalışmalarda daha çok ekonomik ve basit olması nedeniyle kimyasal püskürtme tekniği tercih edilmektedir.

İnce filmler güneş pillerinde n-tipi ve p-tipi malzemeler olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler güneş pillerinde temel tabakalar olup, pencere materyali ve soğurucu tabaka görevi yaparlar. Güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılacak ince filmlerin elektriksel özdirencinin düşük ve optiksel geçirgenliğinin yüksek olması, soğurucu tabakanın ise yüksek soğurma özelliğine sahip olması gerekmektedir. Bu özelliklere sahip filmler elde edebilmek için uygun madde ile uygun miktarda katkı yapılmaktadır. Farklı yarıiletken malzemelerin üretimi, bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi ve bu filmlerin fotovoltaik güneş pillerinde ve bazı optoelektronik cihazlarda kullanımları hakkında yapılan çalışmalar literatürde sıkça yer almaktadır.

Son yıllarda hızla artan yaygın kullanım alanlarına sahip saydam iletken oksit (SİO) filmlerinin üretilmesi ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi üzerine pek çok çalışma yapılmaktadır. SİO filmler düşük elektriksel özdirence, görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip ve özellikle güneş pillerinde kullanım için uygun bant aralıklı yarıiletken malzemelerden meydana gelir. Bu elektro-optik özellikleri sebebiyle SİO filmleri güneş pilleri, elektrolüminesans devreler, sıvı kristal ekranları, detektörler ve gaz sensörleri gibi opto-elektronik devrelerde yaygın kullanım alanları bulmaktadır. SİO olarak çok sık tercih edilen kalay oksit (SnO_2), indiyum oksit (In_2O_3) ve indiyum kalay oksit (ITO) filmleri gibi yüksek geçirgenlik ve iletkenlik gösteren, düşük sıcaklıklarda ve sabit tabanlar üzerinde homojen kalınlığa sahip alternatif filmler üretmek amacı ile yapılan çalışmalar ZnO ve CdO gibi filmleri gündeme getirmiştir.

1.3. Bakır Oksit Filmleri

Bilindiği gibi n-tipi malzeme olarak ZnO, SnO_2, In_2O_3 ve ITO gibi saydam iletken oksitler (SİO) güneş pilleri, sıvı kristal ekranlar, dedektörler ve gaz sensörleri gibi pek çok optoelektronik uygulamalarda yaygın kullanım olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin iyi optiksel geçirgenliğe ve elektriksel iletkenliğe sahip olması gerekir. Bu malzemelerin yanında p-tipi iletkenliğe sahip SİO' ler de vardır, bunların en bilindikleri $CuGaO_2$ ve $SrCuO_2$' dir (Alkoy and Kelly, 2005). p-tipi SİO'lar diyotlar, transistörler ve ışık yayan diyotlar gibi p-n eklem tabanlı oksit aygıtlar için umut verici malzemelerdir (Morales et.al., 2004; Liu et.al., 2005).

Bakır oksit, p-tipi iletkenlik gösteren SİO' ların en önemlilerinden biridir. Bakır oksit filmleri I-VI.grup bileşiği olup, CuO (tenorite) ve Cu_2O (cuprite) olmak üzere iki genel bileşik halinde oluşur (Morales et.al., 2004). Bakır oksit (Cu_2O) kübik kristal sistemine sahiptir ve örgü sabitleri a=b=c=4.2696 Å dur. Bakır iki oksit bileşiği (CuO) monoklinik kristal sisitemine sahiptir ve örgü sabitleri a=4.685 Å, b=3.428 Å, c=5.132 Å ve β=99.42°' dir (Borzi et.al.,2000).

Bakır oksit filmleri fotoelektrokimyasal özellikleri, güneş termal dönüşüm performansları, düşük maliyetleri, zehirsiz olmaları, bakırın doğada bol miktarda bulunması ve üretimin kolay olmasından dolayı güneş pilleri gibi fotovoltaik aygıtların üretilmesinde, elektrot olarak Li pillerinde, diyotlar da ve transistörlerde kullanım alanı bulunmaktadır (Chaudhary et.al., 2003; Morales et.al, 2004; Morales et.al., 2004). 2.1-2.6 eV' luk enerji aralığına sahip Cu_2O filmleri güneş pilleri için ve 1.7-2.1 eV' luk yasak enerji aralığına sahip CuO filmleri de yüksek soğurma özelliğinden dolayı seçici soğurucu tabaka olarak güneş-termal enerji kolektörleri için ilgi çekici malzemelerdir. Ayrıca bu filmler direk bant geçişli p-tipi yarıiletkenlerdir (Thobor and Pierson, 2003; Ray, 2000; Liu et.al., 2005).

Bakır oksit ince filmleri kimyasal buharla çöktürme, elektro çöktürme, termal oksitleme, magnetron sputtering, sol-gel oluşumu ve kimyasal püskürtme tekniği gibi ince film üretim teknikleri ile elde edilebilir (Ray, 2000; Morales et.al, 2004).

Bakır oksit filmlerinin katkı elementine göre geçirgenliklerinin değiştiği yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Örneğin literatürde Al katkılı bakır oksit ince filmlerinin %95 geçirgenlik değerine sahip olduğu görülmüştür (Maruyama,1998).

Bu farklı tekniklerle elde edilen filmlerin optik, yapısal ve elektriksel özellikleri incelenerek bakır oksit filmleri hakkında daha geniş bilgiler edinilmektedir. Bakır oksit filmlerinin iki bileşik halinde oluştuğu gözlenmiş ve film üzerinde katkı atomlarının kristal yapısındaki etkileri incelenmiştir. Bu incelemelerde kristal yapısında CuO (tenorite) veya Cu_2O (cuprite) bileşiklerinden birisinin daha baskın olduğu literatür çalışmalarında gözlemlenmiştir (Borzi et.al.,2000; Chaudhary et.al., 2003; Thobor and Pierson, 2003).

Literatürde yapılan çalışmalarda genellikle bakır oksit filmlerinin optik ve yapısal özellikleri incelenmiş, elektriksel özellikleri üzerinde çok az araştırmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalardan bakır oksit filmlerinin oda sıcaklığında tavlama ve bileşiminin değiştirilmesi ile özdirenç değerleri hesaplanmıştır. Yapılan bir çalışmada Cu_2O filminin elektriksel direnci oda sıcaklığındaki 412 Ω.cm olarak hesaplanmıştır. CuO filminin öz direnç değerinin ise 550°C deki tavlama işlemi sonucunda 24 Ω.cm'ye düştüğü tespit edilmiştir (Alkoy and Kelly, 2005). Pierson ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise oda sıcaklığında bakır oksit bileşiklerinin dirençleri 3.10^8 Ω.cm (Cu_2O), 6.10^8 Ω.cm (Cu_3O_4) ve 10^9 Ω.cm (CuO) olarak hesaplanmıştır (Pierson et.al.,2004)

Şu ana kadar yapılan çalışmalarda kimyasal püskürtme tekniği ile bakır oksit filmlerinin elde dilmesinde, taban sıcaklığı yaklaşık olarak 200°-550°C aralığında seçilmiş ve başlangıç püskürtme çözeltisi olarak $CuCl_2.2H_2O$ ve $Cu(CH_3COOH)_2.2H_2O$ bakır asetat gibi tuzların sulu çözeltileri kullanılmıştır (Ray, 2000; Morales et.al, 2004).

Çöktürülen bakır oksit filmlerinin fiziksel, yapısal ve kimyasal özellikleri; kullanılan tekniğe, deneysel parametrelere ve hava oksijen, argon, vakum, hidrojen gibi çeşitli ortamlarda tavlamaya bağlı olarak değişir (Park and Mackenzie, 1995). Farklı

5

elementlerin katkılanması ile bakır oksit filmlerinin özdirenç ve optiksel geçirgenliklerinin değiştiği bilinmektedir (P.Saravanan et.al.;2005). Çeşitli devre uygulamalarında istenilen kalitede filmler elde edebilmek için bakır oksite katkı maddesi olarak tercih edilen elementler Zn, Al, Li, Ag, Pd, Ar, ve Au' dur.

1.4. Amaç

p-tipi saydam iletken oksitler diyot, transistör ve ışık yayan diyotlar gibi p-n eklem tabanlı oksit aygıtlar için umut verici malzemelerdir. Bu malzemeler arasında bakır oksit filmleri teknolojik uygulamalar açısından önemli bir yere sahiptir. Ancak literatürde daha çok yüzeysel olarak yapılmış çalışmalar yer almaktadır. Özellikle bakır oksit filmlerinin optik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Buradan yola çıkarak, bu çalışmadaki amacımız, katkısız ve %1, %3 ve %5 oranlarında Zn katkılı bakır oksit filmlerini ekonomik ve kolay bir teknik olan ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğini kullanılarak üretmek ve elde edilen bakır oksit filmlerinin elektrik, optik ve yapısal özelliklerini ayrıntılı bir şekilde incelemektir. Ayrıca bakır oksit filmlerinin belirtilen özellikleri üzerine Zn katkısının etkisini araştırarak, bu filmlerin fotovoltaik güneş pillerinde uygulanabilirliğini belirlemektir.

2. BAKIR OKSİT FİLMLERİNİN ÜRETİLMESİ

2.1. Giriş

Bakır oksit filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği kullanılarak 250 ± 5^0C taban sıcaklığında önceden ısıtılmış cam tabanlar üzerine $Cu(CH_3COO)_2.2H_2O$ bakır asetat çözeltisinden oluşan toplam 50 ml başlangıç püskürtme çözeltisinin 5ml/dk akış hızı ile ~10 dk püskürtülmesi sonucu elde edilmiştir.

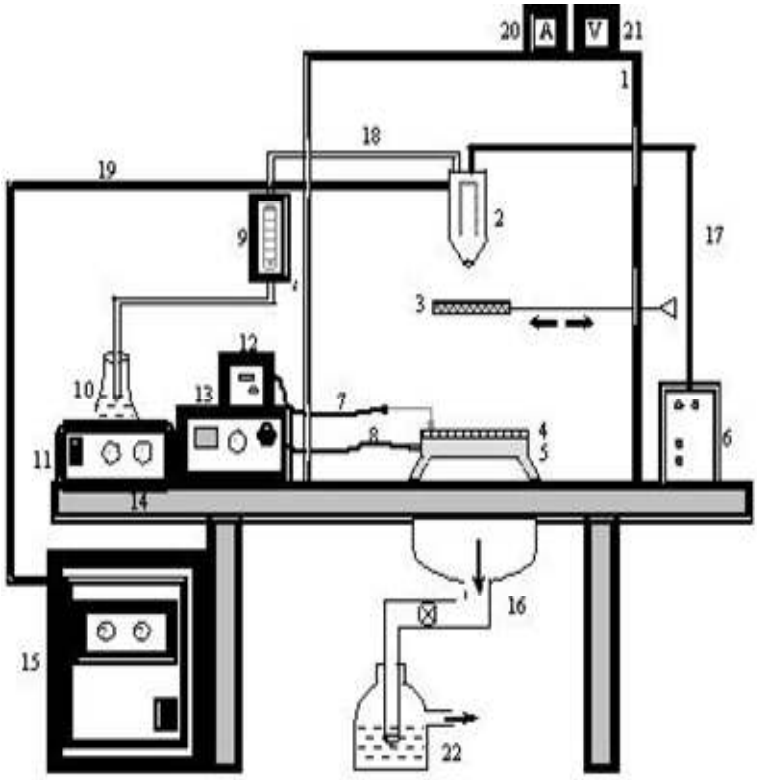
2.2. Kimyasal Püskürtme Tekniği

Elektronik endüstrisinde yarıiletkenlerin kullanılması bu malzemelerin üretilmesi üzerine yapılan çalışmalara hız kazandırmıştır. Yarıiletken malzemelerin elde edilmesinde kullanılan bazı teknikler vakumda buharlaştırma, rf sputtering, kimyasal buhar çöktürme, elektro çöktürme ve kimyasal püskürtmedir (Choy and Su, 2001).

Bu teknikler arasında kimyasal püskürtme tekniği çöktürülecek malzemenin elementlerini içeren tuzların farklı konsantrasyonlarda hazırlanan sulu çözeltilerinden elde edilen başlangıç püskürtme çözeltisinin taşıyıcı gaz olarak kullanılan azot gazı ya da hava yardımıyla atomize edilerek ısıtılmış cam tabanlar üzerine belli bir süre püskürtülmesi işlemidir (Pamplin, 1979). Kimyasal püskürtme tekniğinde püskürtme çözeltisinin konsantrasyonu ve miktarı, taban sıcaklığı, püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklık, kullanılan katkı elementinin cinsi ve miktarı, püskürtme hızı ve zamanı, taşıyıcı gaz ve taban cinsi gibi deneysel parametreler elde edilen yarıiletken malzemelerin fiziksel özelliklerinin önemli ölçüde etkilemektedir (Krishnakumar et al., 1987). Bu deneysel parametrelerin değiştirilmesi ile yarıiletken malzemenin kalınlığı ve yasak enerji aralığı gibi fiziksel özellikleri değiştirilebilir (Afify et al.,1991).

Kimyasal püskürtme tekniğinin bazı avantaj ve dezavantajları vardır. En önemli avantajıları basit ve ekonomik olması, düşük enerji tüketimi sağlaması, katkı olayının basit olması, vakum gerektirmemesi ve cm^2 mertebesinde geniş yüzeyli filmlerin elde

edilebilmesidir (Vigil et al., 2000). Ayrıca bu teknikle elde edilen filmler polikristal yapıda olmaktadır (Goyal et al., 1992; Beck and Covivera, 1996). Metal ve tek kristal ince filmlerin elde edilememesi bu tekniğin dezavantajlarından biridir. Ayrıca bu teknik ile düzgün kalınlıklı ve homojen filmlerin üretilmesi de zordur. Ancak kimyasal püskürtme tekniğine ultrasonik püskürtme başlıklı bir parça eklenerek daha homojen kalınlıkta filmlerin elde edilmesi sağlanabilir. Bu durumda teknik ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği olarak adlandırılır. Bu çalışmada bakır oksit filmlerini üretmek için UKP tekniği kullanılmıştır. Bu tekniğin şematik diyagramı ve fotoğrafı sırası ile Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2.1. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin şematik diyagramı.

Burada, (1) püskürtme odacığı, (2) ultrasonik püskürtme başlığı, 3) hareketli tava, (4) cam tabanlar, (5) gömme rezistanslı bronz blok, (6) osilatör, (7) ve (8).termoçift, (9) akış hızı ölçer, (10) çözelti kabı, (11) ısıtıcılı-manyetik karıştırıcı, (12) yüzey sıcaklık göstergesi, (13) gömme rezistanslı bronz bloğun ısı kontrol edici düzeneği, (14) masa,

(15) hava kompresörü, (16) fan, (17) osilatör kablosu, (18) çözelti akış hortumu, (19) hava hortumu, (20) ac ampermetre, (21) ac voltmetre, (22) içi kısmen su dolu kabı göstermektedir.



Şekil 2.2. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin fotoğrafı.

UKP tekniğinde taban sıcaklığı otomatik olarak gömme rezistanslı bronz bloklu elektrik ısıtıcısı (5000–6000 watt) ile sağlanmaktadır ve demir konstantan termoçift ile kontrol edilmektedir. UKP tekniğinde taban sıcaklığının sabit bir değerde tutulması çok zordur ve belirlenen taban sıcaklığından $\pm 5^{o}C$ gibi bir sapma olmaktadır. Püskürtme esnasında taban sıcaklığı püskürtme ve kullanılan taşıyıcı gazın etkisiyle düşmektedir. Bundan dolayı istenen sıcaklıkta film üretebilmek için püskürtme yapılamadan önce taban daha yüksek sıcaklıkta ısıtılmalıdır. Taban sıcaklığının düşük ya da yüksek olması

filmlerin tabana tutunmasını, kalınlıklarını ve dolayısıyla fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Düşük taban sıcaklığı filmlerin kalın olmasına ve yüksek taban sıcaklığı ise filmlerin daha ince olmasına sebep olur. Taban sıcaklığı, termoçiftin çıkışına dijital gösterge bağlanarak direkt olarak okunmaktadır. Temoçift ile taban arasına çok az miktarda indiyum konularak ısıl iletim sağlanmaktadır (Köse,1993; Atay, 2002).

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

Taban ile püskürtme başlığı arasındaki uzaklık üretilen malzemelerin kalınlıklarını ve fiziksel özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Bu uzaklık genellikle 30–40 cm arasında değişmektedir. Püskürtme başlığının tabana yakın olması taban üzerinde bazı tortuların oluşmasına ve taban sıcaklığının ani bir şekilde düşmesine sebep olmaktadır. Daha uzun mesafelerde ise tabana ulaşan damlacıkların miktarı azalmakta, taban sıcaklığı artmakta ve sonuç olarak elde edilen filmler düzgün kalınlıklara sahip olmamaktadır.

2.3. Bakır Oksit Filmlerinin Elde Edilmesi

Bakır oksit filmleri UKP tekniği kullanılarak 250±5^{o}C taban sıcaklığında mikroskop cam tabanlar (objekttrager,1x1 cm^2) üzerine ~5ml/dk akış hızında ~10dk süreyle püskürtülerek elde edilmiştir.

Katkısız ve Zn katkılı bakır oksit filmlerinin elde edilmesinde bakır ve çinko kaynağı olarak sırasıyla ≥ %99 lik $Cu(CH_3COO)_2.2H_2O$ (Merck, 0.1 M) ve %98' lik $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ (Merck, 0.1 M) kullanılmıştır. Üretilecek filmin kaynağını içeren çözeltiler toplam 50 ml olacak şekilde belirli hacimlerde karıştırılmış ve bu karışım çözelti hem püskürtme işleminden önce hem de püskürtme işlemi esnasında magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 1 bar basınçlı sıkıştırılmış hava yardımı ile ~10 dk süre ile püskürtülmüştür.

Taban olarak kullanılan mikroskop camları ve püskürtme başlığı arasındaki mesafe ~35 cm olarak sabitlenmiş ve tüm filmler için çözeltiler aynı mesafeden püskürtülmüştür.

Filmlerin üretimi tamamlandıktan sonra 8–10 saat soğutmaya bırakılmıştır. Soğuyan filmler daha sonra ölçüm için saklama kapları içersinde muhafaza edilmiştir.

Bakır oksit filmlerinin içersine %1, %3 ve %5'lik oranlarda Zn elementi katkılanmıştır ve filmler sırası ile BZ0 (katkısız filmleri), BZ1, BZ3 ve BZ5 olarak adlandırılmıştır.

Bütün çalışma süresince tüm bakır oksit filmlerinin üretilmesi için taban sıcaklığı, püskürtme hızı, püskürtme zamanı, püskürtülen toplam çözelti miktarı ve soğuma süresi gibi deney parametrelerinin aynı olmasına özen gösterilmiştir. Ayrıca tüm filmler hava ortamında elde edilmiştir.

Üretilen bakır oksit filmlerinin kalınlıkları metolurjik optik mikroskop cihazı ile ölçülmüştür ve bu değerler ile numune kodları Çizelge 2.1' de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Zn katkılı bakır oksit filmlerin numune kodları ve kalınlıkları.

Malzeme	**Kodu**	**Kalınlık (μm)**
Bakır oksit	BZ0	0.53
%1 Zn katkılı bakır oksit	BZ1	0.48
%3 Zn katkılı bakır oksit	BZ3	0.38
%5 Zn katkılı bakır oksit	BZ5	0.36

3. BAKIR OKSİT FİLMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

3.1. Giriş

Bir malzemenin kristal yapısını incelemek için yaygın olarak kullanılan tekniklerden birisi X- ışını kırınımı (XRD) tekniğidir (Goldstein et al.,1992). X- ışınları 0.1-100 Å aralığındaki dalga boylarına sahip yüksek enerjili elektromagnetik dalgalardır. XRD ile malzeme tahrip olmaz ve küçük bir parçası analiz için yeterlidir. X-ışınlarının dalga boyları kristal katılarda atomlar arasındaki mesafe ile kıyaslanabilir mertebede olduğu için kristal yapıların incelenmesinde kullanılmaktadır (Cullity, 1956; Blakemore, 1969).

Polikristal yapıya sahip malzemelerin incelenmesinde toz metodu kullanılır (Smith, 1990). Bu metotta kristal toz haline getirilir ve bu toz haline gelmiş kristal içine monokromatik X-ışınları demeti gönderilir. Malzeme üzerine gönderilen X-ışınları, Bragg kanununa ($n\lambda=2dSin\theta$) göre belirli açılarda kırınıma uğrar (Askeland,1998). Böylece kırınım deseni, saçılan ışının şiddetinin kırılma açsı 2θ'ya göre değişimiyle elde edilir (Smith,1990).

Bilinmeyen bir alaşımın kırınım deseni ve ASTM (American Society for Testing Materials) kartları kullanılarak bu cisim tayin edilebilir. Üstelik bu difraksiyon desenlerinden şiddetli pik ve bu pikin genişliklerine bakılarak malzemenin kristalleşme seviyesi ile ilgili bilgiler elde edilebilir. Kristalleşmenin iyi olması için pik şiddetinin keskin, yüksek, genişliğinin dar ve zemin şiddetinin düşük olması gerekmektedir. Eğer tam tersi ise kristalleşmenin kötü olduğu söylenebilir (Cullity, 1966).

Katı malzemelerin mikro yapılarına bakıldığında, birçok taneden meydana geldiği görülür. Tane, malzeme içerisinde atom dizilimlerinin özdeş olduğu bir kısımdır. Buna rağmen atomların yönelimi her komşu tane için farklıdır (Askelad, 1998). Malzemenin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri üzerinde tanelerin büyüklüklerinin çok büyük bir etkisi vardır.

Bir kristal yapıdaki tanelerin her biri farklı bir kristalografik yönlenmeye sahiptir. Bir bütün olarak düşünülürse bütün tanelerin yönleri tesadüfi olarak dağılmış veya bazı özel doğrultu ya da doğrultularda, az veya çok oranda dağılmış olabilir. En son durum için kristal yapının tercihli yönelime sahip olduğu söylenir.

Tercihli yönelim sadece kristalografik bir haldir ve mikroskop görüntüsünde görülen tane şekli ile ilgisi yoktur. Buna göre yönelim varlığı veya yokluğu mikroskop incelemesi ile ortaya konulmaz.

Bu çalışmada tercihli yönelimi belirlemek amacı ile yapılanma katsayısı [$P(h_ik_il_i)$] için Eşitlik 3.1'de verilen ifade kullanılarak Haris analizi gerçekleştirilmiştir (Barret and Massalski, 1980).

$$P(h_ik_il_i) = \frac{I(h_ik_il_i)}{I_0(h_ik_il_i)} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{I(h_ik_il_i)}{I_0(h_ik_il_i)} \right] \tag{3.1}$$

Burada $I_0(h_ik_il_i)$, $(h_ik_il_i)$ düzleminin standart şiddetini ve $I(h_ik_il_i)$ ise aynı düzlemin gözlenen şiddetini ifade eder. Tercihli yönelimler için $P(h_ik_il_i)$ değeri birden büyük olmalıdır (Nair et al., 1998; Connoly, 2003).

Kristal tanelerinden birinin boyutu 10^{-5} cm' den daha küçük olursa, genellikle zerre terimi kullanılır. Bu büyüklükteki kristaller Debye halkalarının genişlemesine sebep olur. Bir kırınım pikinin genişliği (B), ortalama tane boyutuna (D) Scherrer formülü ile bağlıdır ve Eşitlik 3.2 eşitliği ile verilmektedir.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\,Cos\theta} \tag{3.2}$$

Burada θ Bragg açısı ve λ kullanılan x-ışınının dalgaboyudur (Mamazza et al., 2005).

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

Dislokasyon yoğunluğu Willamson ve Smallman tarafından verilen

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

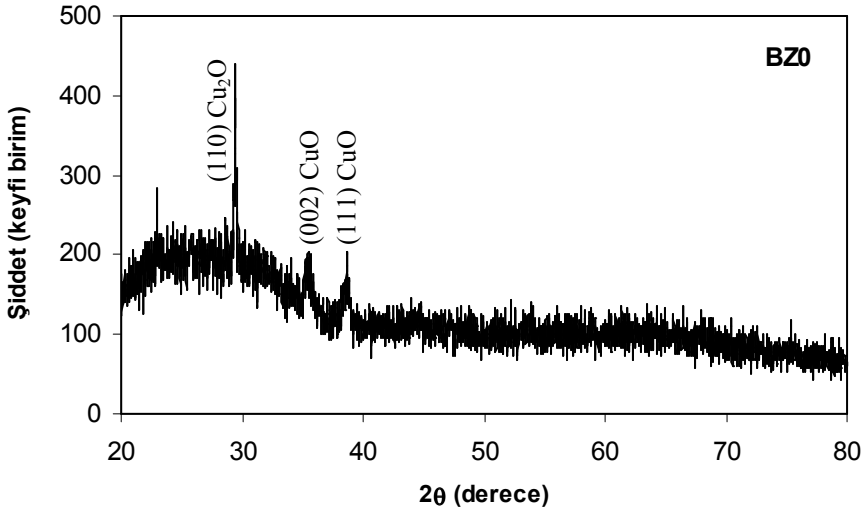
ifadesi kullanılarak hesaplanabilir. Minimum δ değeri için n=1 alınır. Küçük δ değerleri malzemenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir (Zhao et al., 2002).

3.2. Bakır Oksit Filmlerinin Yapısal Özellikleri

BZ0, BZ1, BZ3 ve BZ5 filmlerinin XRD desenleri Rikagu X-Ray Diffractometer cihazında λ=1.5406 Å dalgaboylu CuK_α ışını kullanılarak toz metodu ile 20°≤2θ≤80° aralığında alınmıştır.

BZ0 filmlerinin XRD deseni Şekil 3.1'de verilmektedir. Elde edilen kırınım deseninde farklı şiddet ve genişliklere sahip çeşitli pikler gözlenmiştir. Bu piklerin kırınım açıları (2θ), düzlemler arası uzaklıları (d), miller indisleri (hkl), kristal sistemleri, şiddet oranları ve yapılanma katsayıları Çizelge 3.1'de verilmektedir. Çizelge 3.1 incelendiğinde BZ0 filmlerinin Cu_2O ve CuO olmak üzere iki fazda oluştukları görülmektedir. Bu çizelgede verilen farklı şiddetlere sahip üç pik için hesaplanan yapılanma katsayısı değerleri incelendiğinde, 2θ=29.40°' de görülen pikin birden büyük yapılanma katsayısı değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Buradan BZ0 filmlerinin tercihli yönelimlerinin (110) doğrultusunda olduğu ve bu filmlerde Cu_2O fazının baskın olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca Şekil 3.1' den katkısız bakır oksit filmlerinin kristalleşme seviyelerinin iyi olmadığı söylenebilir.

BZO filmlerinin (110) doğrultusundaki tercihli yönelimleri için örgü sabitleri a=b=c=4.2936 Å, birim hücrenin hacmi V=79.2 $Å^3$, yarı pik genişliği B=3.35x10^{-3} radyan ve tane boyutu D=428 Å olarak bulunmuştur.



Şekil 3.1.BZ0 filmlerinin X-ışını kırınımı deseni.

Çizelge 3.1.BZ0 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler.

Kristal Sistemi	**2θ**	**d(Å)**	**(hkl)**	**I/I_o**	**P**
Cu_2O (Cuprite)	29.40	3.036	(110)	100	3.391
CuO (Tenorite)	35.40	2.533	(002)	24	0.146
CuO (Tenorite)	38.30	2.348	(111)	24	0.112

BZ1 filmlerinin XRD desenleri Şekil 3.2'de görülmektedir. Bu şekil incelendiğinde (110) düzleminden olan yansımaya ait pikin şiddetinin BZ0 filmlerine

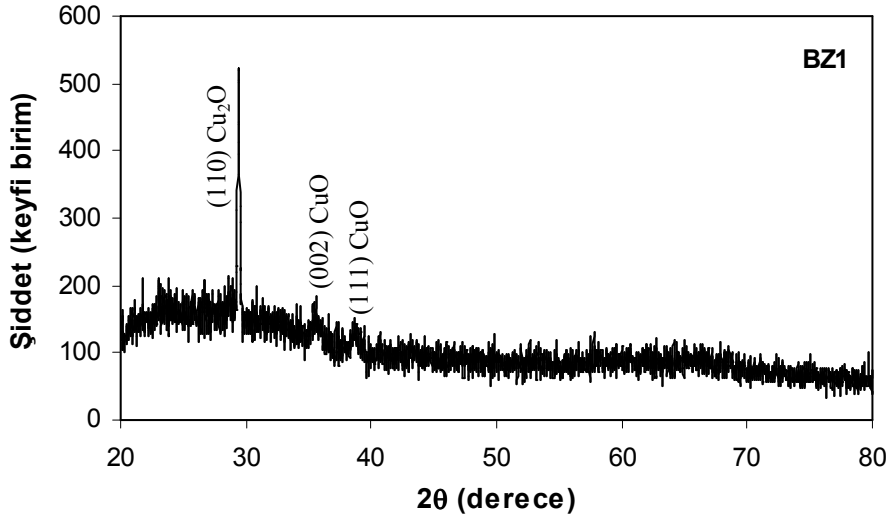
göre az da olsa bir artış gösterdiği dikkat çekmektedir. Ayrıca Şekil 3.1'den 2θ=35.40° ve 38.30°'' de ki kırınım açılarına karşılık gelen (002) CuO ve (111) CuO piklerinin yapıya %1 oranında Zn elementinin katkılanması ile etkilerini kaybetmeye başladıkları söylenebilir. Bundan dolayı %1 Zn katkısı ile elde edilen bakır oksit filmlerinin daha kararlı bir yapı sergilediğini düşünmekteyiz. Buradan Zn katkısı ile Cu_2O fazının baskınlaştığı ve böylece kararlı bir yapı gösterdiği sonucuna varılmıştır. %1 oranında Zn katkısı ile (110) pikinin şiddetindeki artış ve bakır oksit fazlarının (CuO) etkisini kaybetmesi, kristalleşme seviyesinin iyileştiğinin bir göstergesidir.

Elde edilen kırınım deseninden farklı şiddet ve genişliklere sahip piklere ait veriler Çizelge 3.2'de verilmektedir. Bu çizelgede verilen üç pik için yapılanma katsayıları hesaplanmış ve birden büyük yapılanma katsayısı (P) değerine sahip olan 2θ=29.63°'' de görülen (110) doğrultusu BZ1 filmlerinin tercihli yönelimi olarak belirlenmiştir.

BZO ve BZ1 filmlerinin her ikisi için de aynı tercihli yönelimin gözlenmesi, taban sıcaklığının sabit olmasıyla birlikte %1 oranında Zn katkısının henüz tercihli yönelimin doğrultusunu değiştirecek seviyede olmadığını göstermektedir. Şekil 3.2.'den filmlerin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2 incelendiğinde 2θ ve d değerlerinde bir kayma olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum Zn elementinin yapıya girdiğinin bir göstergesidir.

BZ1 filmlerinin (110) doğrultusundaki tercihli yönelimleri için örgü sabitleri a=b=c= 4.2610 Å,, birim hücre hacmi V=77.4 $(Å)^3$, yarı pik genişliği B=2.79x10^{-3} radyan ve tane boyutu D=514 Å olarak bulunmuştur. BZ0 filmlerinin yapısal parametreleri ile BZ1 filmleri kıyaslandığında, %1 Zn katkısıyla yarı pik genişliklerinin azaldığı ve tane boyutunun arttığı belirlenmiştir. Tane boyutunun artması birer kusur olarak davranan tane sınırlarının sayısını azaltacağı için kristalleşme düzeylerinin iyileştiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.2. BZ1 filmlerinin X-ışını kırınımı deseni.

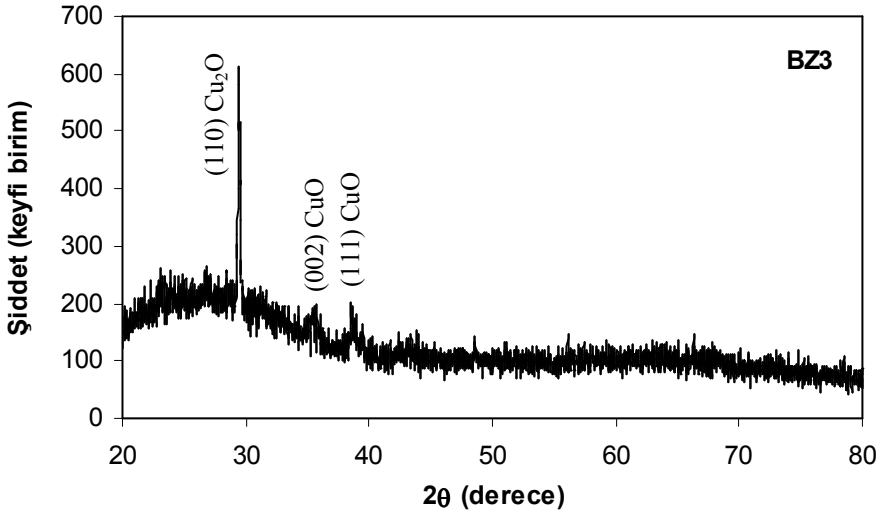
Çizelge.3.2. BZ1filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler.

Kristal Sistemi	**2θ**	**d(Å)**	**(hkl)**	**I/I_0**	**P**
Cu_2O	29.63	3.013	(110)	100	2.82
CuO	35.36	2.537	(002)	14.1	0.494
CuO	38.52	2.335	(111)	12.9	0.186

BZ3 filmlerinin XRD desenleri Şekil 3.3.'de ve bu desen üzerinde görülen farklı şiddet ve genişliklere sahip çeşitli piklere ait veriler Çizelge 3.3'de verilmektedir.

Bakır oksit filmlere %3 Zn katkılanması sonucu kristal yapıda değişimlerin olduğu ve bu değişimlerin %1 Zn katkılı bakır oksit filmlerinki ile benzer olduğu tespit edilmiştir. Yani Zn katkı oranı artırıldığında yapıyı kararsız hale getiren ve kristalleşme seviyesini kötüleştiren bakır oksit fazlarının pasifleştiğini ve (110) pikinin şiddetinde bir artış olduğunu söyleyebiliriz. BZ0, BZ1 ve BZ3 filmlerinin XRD desenleri kıyaslandığında BZ3 filmlerinin en iyi kristalleşme seviyesine sahip olduğu belirlenmiştir. Çizelge 3.3'de verilen pikler için yapılanma katsayısı değerleri incelendiğinde, birden büyük yapılanma katsayısına sahip olan (110) pikinin bu filmler için de tercihli yönelim olduğu saptanmıştır. Ayrıca desen üzerinde görülen piklerin monoklinik (CuO) ve kübik (Cu_2O) fazlarına ait olduğu ve böylece filmlerin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir.

BZ3 filmlerinin (110) doğrultusundaki tercihli yönelimleri için örgü sabitleri a=b=c= 4.2752 Å, birim hücre hacmi V=78.1 $(Å)^3$, yarı pik genişliği B=2.58x10^{-3} radyan ve tane boyutu D=555 Å olarak bulunmuştur. BZ3 filmlerinin yarı pik genişlikleri ve tane boyutları BZ0 filmlerininki ile kıyaslandığında, Zn katkısının artırılması ile yarı pik genişliklerinin azaldığı ve tane boyutunun arttığı belirlenmiştir. Bu durum kristalleşme seviyesinin biraz daha iyileştiğinin bir göstergesidir.



Şekil 3.3.BZ3 filmlerinin X-ışını kırınım deseni.

Çizelge 3.3.BZ3 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler.

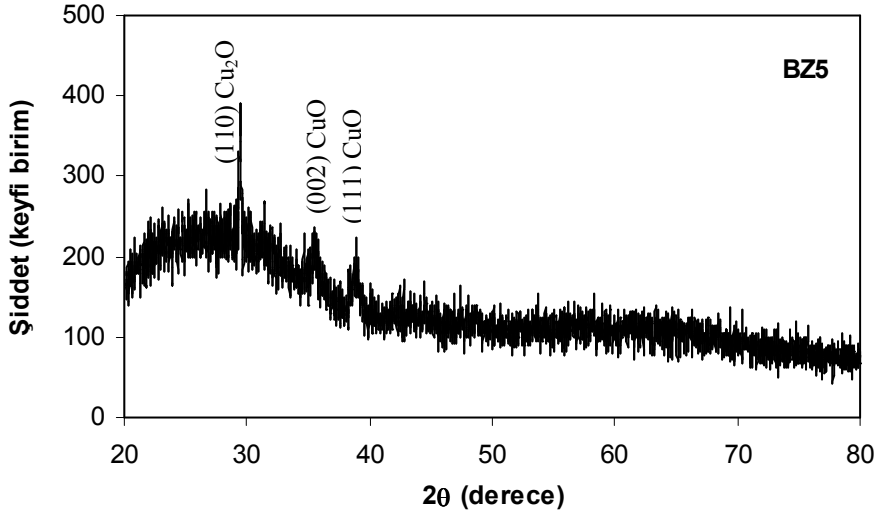
Kristal sistemi	**2θ**	**d(Å)**	**(hkl)**	**I/I_o**	**P**
Cu_2O	29.53	3.023	(110)	100	3.369
CuO	35.43	2.532	(002)	12.3	0.281
CuO	38.76	2.321	(111)	14.7	0.104

BZ5 filmlerin XRD deseni Şekil 3.4.'de görüldüğü gibidir. Kırınım deseninde farklı şiddet ve genişliklere sahip piklere ait veriler de Çizelge 3.4'de verilmektedir. Şekil 3.4 incelendiğinde kristalleşme seviyesinin diğer filmlere göre kötüleştiği dikkati çekmektedir. Özellikle (110) pikinin şiddeti azalırken (002) ve (111) piklerinin şiddetleri artmaktadır. Bu durum yapıyı kararsız hale getiren bakır oksit fazlarının %5 Zn katkısı ile tekrar etkin hale geldiğinin göstergesidir. Burada bakır oksit içerisine %1 ve %3 oranında Zn katkılanması ile yapısal özelliklerde bir iyileşmenin olduğu, ancak %5 oranında Zn katkılanması ile bakır oksit fazlarının etkin olmasından dolayı yapısal özelliklerde bozulmanın olduğu sonucuna varılmıştır. Bu yüzden %5 katkı oranının uygun bir katkı oranı olmadığını düşünmekteyiz. Ayrıca Çizelge 3.4'de verilen üç pik için yapılanma katsayısı değerlerine bakıldığında bu filmler için de tercihli yönelimin (110) doğrultusunda olduğu belirlenmiştir.

BZ5 filmlerinin (110) doğrultusundaki tercihli yönelimi için örgü sabitleri a=b=c=4.2964 Å, birim hücre hacmi V=79.3 $(Å)^3$, yarı pik genişliği B=$3.05x10^{-3}$ radyan ve tane boyutu D=470 A^o olarak bulunmuştur.

BZ5 filmlerinin yarı pik genişlikleri ve tane boyutları BZ0 filmlerininki ile kıyaslandığında, yarı pik genişliğinin az da olsa azaldığı ve tane boyutunun bir miktar

arttığı belirlenmiştir. Bu küçük değişimlere rağmen %5 Zn katkısının yapısal özellikler üzerinde istenilen etkiyi yaratmadığını düşünmekteyiz.



Şekil 3.4.BZ5 filmlerinin X-ışını kırınımı deseni.

Çizelge 3.4. BZ5 filmlerinin kırınım desenlerinden elde edilen bazı veriler.

Kristal Sistemi	**2θ**	**d(Å)**	**(hkl)**	**I/I_o**	**P**
Cu_20	29.38	3.038	(110)	100	3.032
CuO	35.55	2.523	(002)	37.4	0.441
CuO	38.76	2.321	(111)	31.3	0.148

Eşitlik 3.3'de verilen dislokasyon yoğunluğu ifadesi (n=1) kullanılarak tüm filmlerin tercihli yönelimleri için dislokasyon yoğunlukları hesaplanmıştır. Bakır oksit filmlerinin tercihli yönelimleri için hesaplanan yarı pik genişlikleri, tane boyutları ve dislokasyon yoğunlukları Çizelge 3.5'de verilmektedir. Bu çizelgeden Zn katkısı ile yarı pik genişliklerinin azaldığı, tane boyutunun arttığı ve dislokasyon yoğunluğunun azaldığı açıkça görülmektedir. Tane boyutunun artması tane sınırlarının azaldığını ve böylece kristalleşme seviyesinin iyileştiğini gösterir. Ayrıca küçük dislokasyon yoğunluğu değerleri de filmlerin kristalleşme seviyelerinin iyi olduğunu gösterir. Bu açıklamalara göre %1, %3 Zn katkısının bakır oksit filmlerinin yapısal özelliklerini iyileştirdiği söylenebilir. Çizelge 3.5 incelendiğinde BZ3 filmlerinin en küçük dislokasyon yoğunluğu ve en büyük tane boyutu değerine sahip olduğu görülmektedir. Buradan yapısal özellikleri üzerine en olumlu etkinin %3 oranında Zn katkılanması ile elde edilebileceği belirlenmiştir.

Çizelge 3.5 Bakır oksit filmlerin yarı pik genişliği, tane boyutu ve dislokasyon yoğunluğu.

Materyal	**B$x10^{-3}$(radyan)**	**D(A^o)**	**δ$x10^{-6}$**
BZ0	3.35	428	5.46
BZ1	2.29	514	3.78
BZ3	2.58	555	3.246
BZ5	3.05	470	4.52

Çizelge 3.6'da elde edilen tüm filmler için tercihli yönelimlere göre hesaplanan örgü sabitleri ve ASTM kartlarındaki değerler verilmektedir. Bu çizelgeden iki değerin hemen hemen uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.6 Bakır oksit filmlerinin tercihli yönelimleri, örgü sabitleri ve hacimleri.

Materyal	Tercihli Yönelim	Hesaplanan (Å) (a=b=c)	ASTM (Å) (a=b=c)	Hesaplanan V $(Å)^3$	ASTM V $(Å)^3$
BZ0	(110)	4.2936	4.2696	79.2	77.8
BZ1	(110)	4.2610	4.2696	77.4	77.8
BZ3	(110)	4.2752	4.2696	78.1	77.8
BZ5	(110)	4.2964	4.2696	79.3	77.8

4. BAKIR OKSİT FİLMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

4.1. Giriş

Günümüzde yarıiletken malzemelerin incelenmesi optoelektronik devrelerin kullanımı ve teknolojisi geliştikçe önem kazanmaktadır. Optoelektronik devrelerin çalışma şekli yarıiletkenin elektronları ile ışığın etkileşmesi sonucunda yarıiletken içersinde serbest yük taşıyıcılarının oluşturulması olayı ile gerçekleşmektedir. Bu yüzden elektronların fotonlar ile etkileşmesini incelemek yarıiletkenlerin pratikte yaygın olarak uygulanması açısından önem kazanmaktadır (Sing, 1995).

4.2. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

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

Soğurma ölçümleri geniş bir dalga boyu aralığında yapılırsa, ortam tarafından soğrulan ışınların bağıl şiddetleri ile dalga boyları arasındaki ilişki soğurma spektrumunu verir. Her bir malzemenin yayınladığı dalga boyları birbirinden farklı ve kendine özgüdür. Ayrıca her malzemenin soğuracağı dalga boyları farklı olacaktır. Bu nedenle soğurma spektrumları kullanılarak bir yarıiletken malzemenin 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, yansıma ve kırılma indisi gibi bazı optik parametreler de belirlenebilir (Essick and Matter, 1993; Askeland, 1998).

Malzeme üzerine gönderilen bir foton, yarıiletkenin yasak enerji aralığına (E_g) eşit veya daha büyük enerjiye sahipse; bu durumda valans bandındaki bir elektron uyarılır ve iletim bandına geçer. Bu olay soğurma olayı olarak bilinir(Streetman, 1980). Lineer soğurma katsayısı α,

$$\alpha = A/d \tag{4.1}$$

eşitliği kullanılarak bulunur. Burada A absorbans ve d filmin kalınlığını göstermektedir. Soğurma katsayısı malzemenin yoğunluğuna, gelen ışığın dalga boyuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir (Park and Mackenzie, 1995; Smith, 1990).

Yarıiletkenlerde soğurma birkaç şekilde meydana gelir. Bunlardan bir kaçı temel soğrulma, eksitonlar tarafından soğrulma, serbest yük taşıyıcıları tarafından soğrulma ve katkı atomları tarafından soğrulma olaylarıdır.

Temel soğrulma olayı bir elektronun valans bandından iletim bandına uyarılması halindeki geçişi ifade eder. Bu soğurma olayı kendisini soğurma spektrumunda hızlı bir artış ile gösterir ve bu bölge temel soğurma bölgesi olarak bilinir. Temel soğurma bölgesi yarıiletken bir malzemenin enerji aralığını belirlemek için kullanılabilir (Pankove, 1971). Temel soğurma olayının olabilmesi için yarıiletken üzerine gelen fotonun enerjisinin yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük olması gerekir. Yani;

$$h\nu \geq E_g \tag{4.2}$$

olmalıdır. Burada hν fotonun enerjisi ve E_g' de yarıiletkenin yasak enerji aralığıdır.

Temel soğurma bölgesinde direkt ve indirekt olmak üzere iki çeşit geçiş olabilir (Bilgin, 2003; Smith, 1959; Streetman, 1980; McKelvey, 1996). Her iki geçişte de elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler, ancak geçişte kullanılan yollar farklı olabilir (Aybek, 1996). Direkt bant geçişinde; n_o (kırılma indisi), α ve gelen fotonun enerjisi hν ile E_g arasındaki ilişki;

$$n_o \alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^n \tag{4.3}$$

ifadesi ile verilir. Burada n , izinli direkt geçişler için 1/2 değerini alan bir sabiti temsil eder (Kim et.al.,2000; Ammar, 2002; Natsume and Sakata, 2000; Park and Mackenzie, 1995; Terrier et. Al., 1997; Bouderbala et.al., 1999;Subramanyam et.al., 1999; Derraz et.al., 2002).

Direkt bant yapılı yarıiletkenlerde valans bandının üst sınırı (E_v) ile iletim bandının alt sınırı (E_c), enerji-momentum uzayında k=0' da dır. Bu geçişte valans bandındaki bir elektron iletim bandına geçebilmesi için, enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük olan bir fotonun soğrulması gerekir. Direkt bant geçişte enerji ve momentum korunmaktadır.

İndirekt bant yapılı yarıiletkenlerde valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı, enerji-momentum uzayında k=0'da değildir. Bu geçişte valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçebilmesi için, bir fononun soğrulması ya da salınması da gerekir. İndirekt bant geçişte momentum korunur, enerji ise korunmaz.

Direk bant geçişli yarıiletkenlerde soğrulma, indirekt geçişli yarıiletkenlere göre daha kısa mesafede gerçekleşir. Bu durum güneş pillerinde direkt bant yapılı yarıiletkenlerin tercih edilmesi gerektiğini vurgular ve daha az materyal kullanılması anlamına gelir (İzci,1996).

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde kullanılan optik metot aynı zamanda optik geçişler hakkında da bilgi verir. Bu metotta yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı, temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden belirlenir. Bu değişimin lineer kısmının doğrultusunun hν eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$'da kestiği noktanın enerji değeri, yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir (Paraguay et.al., 1999; Nag, 1980).

Malzeme üzerine gönderilen fotonlar, bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyarmak için yeterli enerjiye sahip değillerse, soğrulma yerine geçirilirler ve malzeme saydam olarak davranır. Geçirgenlik, geçen ışık şiddetinin gelen ışık şiddetin

oranı olarak tanımlanır ve T ile temsil edilir (Pankove, 1971). Malzeme ile fotonların etkileşmesi sonucunda meydana gelen diğer bir optik olay 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 (Askelend, 1998). Malzemenin yansıma değeri;

$$R=1-\sqrt{\mathrm{Te}^{\mathrm{A}}} \tag{4.4}$$

eşitliği ile bulunur. Burada T geçirgenlik, A absorbansı göstermektedir. Absorbans değerini hesaplamak için,

$$T=10^{-A} \tag{4.5}$$

ifadesi kullanılır (Özsan,et.al., 1996).

4.3 Bakır Oksit Filmlerinin Optik Özellikleri

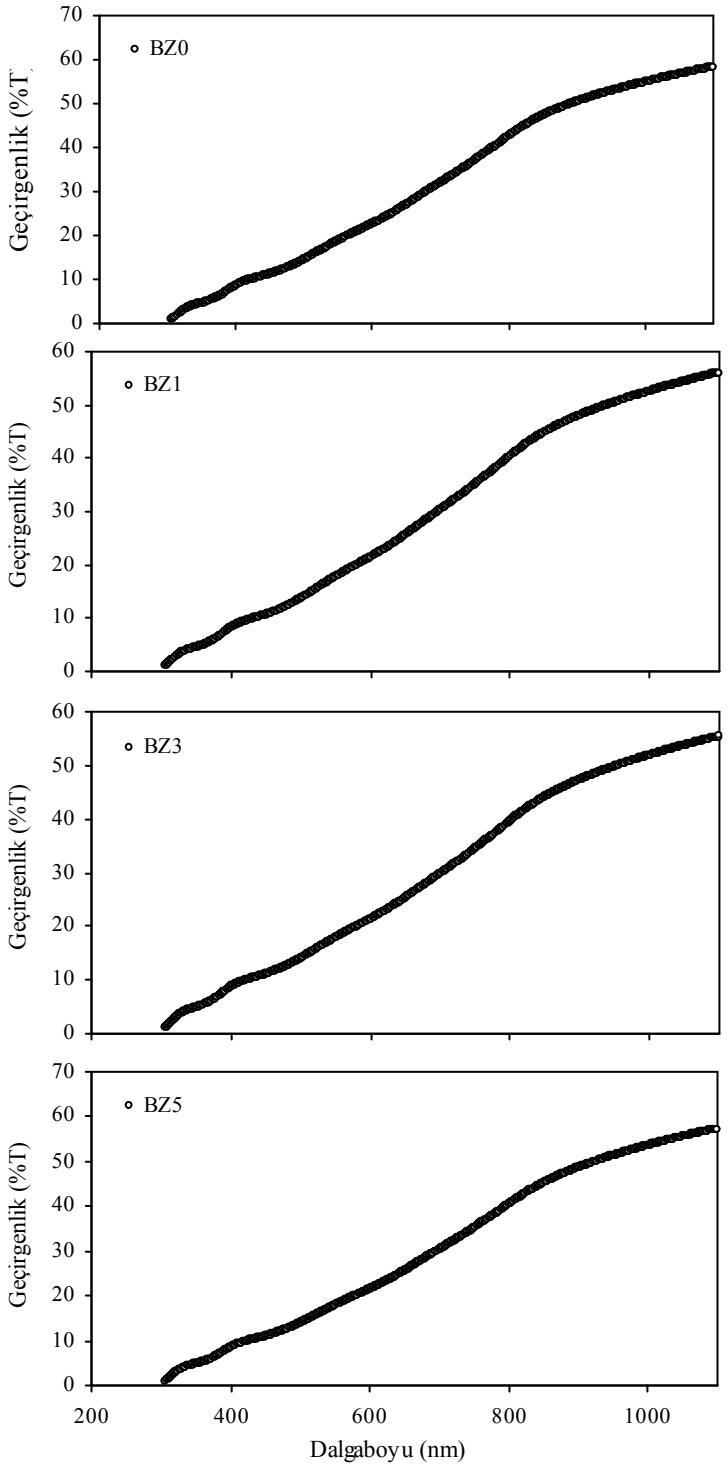
Katkısız ve farklı katkı oranlarında (%1, %3, %5) elde edilen bakır oksit filmlerinin soğurma ve geçirgenlik spektrumları 300-1100 nm dalgaboyu aralığında bilgisayar destekli Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 2S cihazı (double–beam) kullanılarak alınmıştır. Ayrıca filmlerin yasak enerji aralıkları optik metot kullanılarak hesaplanmıştır.

Bakır oksit filmlerinin geçirgenlik spektrumları Şekil 4.1'de ve bu grafiğe ait veriler Çizelge 4.1'de verilmektedir. Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1'den tüm filmlerin uzun dalga boylarında geçirgenliklerinin yüksek olduğu ve yaklaşık 800-1100 nm dalga boyu aralığında saydam malzemeler olarak davrandıkları görülmektedir. 800 nm'den daha kısa dalga boylarında yani daha yüksek enerjilerde filmlerin geçirgenlikleri belirgin bir şekilde azalmakta ve 400 nm dalga boyundan daha kısa dalga boylarına gidildiğinde hafif bir dalgalanma olmaktadır. Bu dalgalanmanın tam olarak sebebi anlaşılamamıştır.

Ancak geçirgenlik değerlerinde görülen bu basamaklı değişim, malzeme içersinde bulunan farklı enerjilere sahip tuzak seviyelerinin artan enerji ile sıralı bir şekilde soğurma olayına katılmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Ayrıca katkısız bakır oksit filmleri içerisine farklı oranlarda Zn katkılanmasının filmlerin geçirgenlikleri üzerinde önemli bir değişim yaratmadığı Şekil 4.1'den açıkça görülmektedir. Bu durumun katkı maddesi olarak seçilen Zn elementinin atom numarasının Cu elementinin atom numarasına yakın olmasından ve katkı miktarının düşük olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Çizelge 4.1 Bakır oksit filmlerinin farklı dalga boyları için yüzde geçirgenlikleri.

λ(nm)	**BZ0**	**BZ1**	**BZ3**	**BZ5**
400	8.55	8.17	8.63	8.49
500	14.4	13.6	13.9	13.9
600	22.4	21.3	21.3	21.4
700	31.9	30.2	29.7	30.2
800	42.5	40.3	39.5	40.4
900	50.3	48.0	47.3	48.5
1000	54.8	52.5	51.8	53.5
1100	58.2	56.0	55.4	57.3

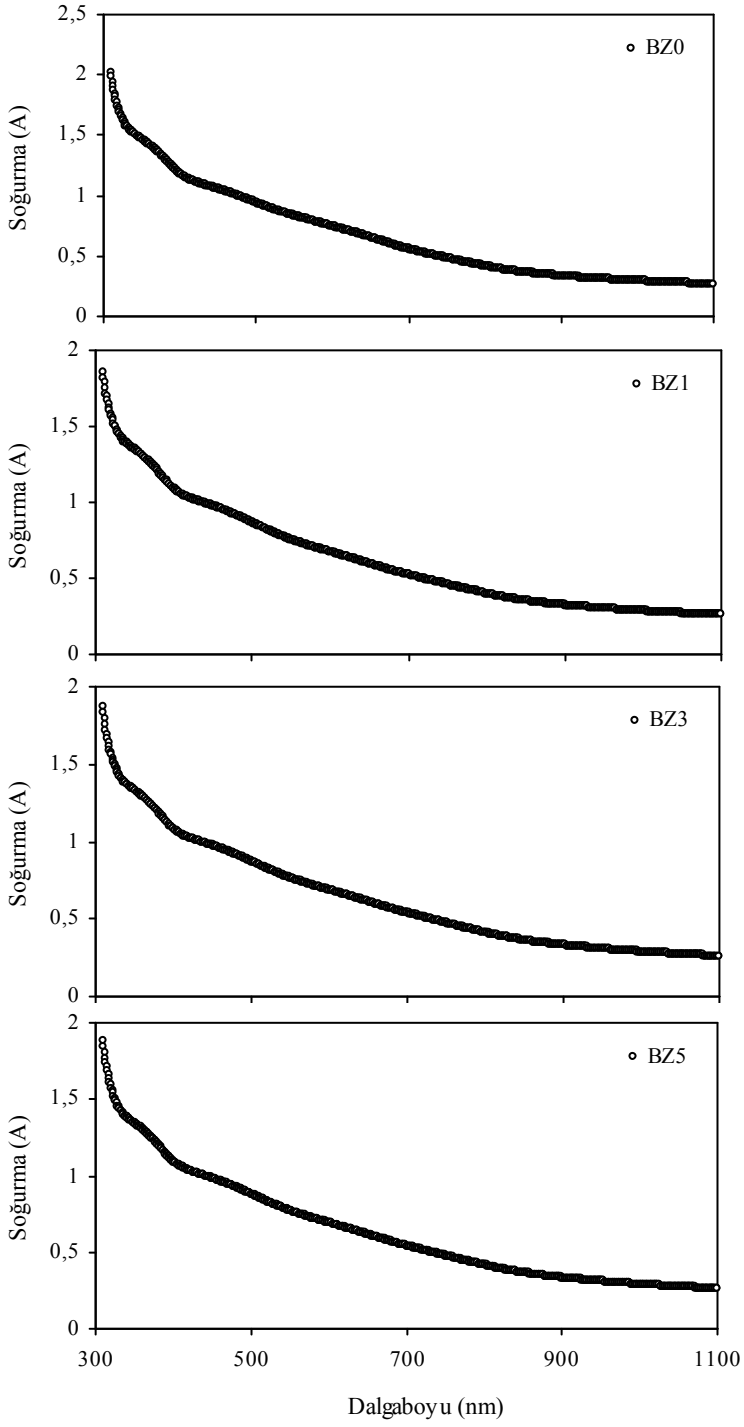


Şekil 4.1 Bakır oksit filmlerinin yüzde geçirgenliklerinin dalga boyuna göre değişimi.

Bakır oksit filmlerinin soğurma spektrumları Şekil 4.2'de ve bu grafiklere ait veriler Çizelge 4.2'de verilmektedir. Şekil 4.2'den görüldüğü gibi tüm filmler kısa dalga boylarında yüksek absorblama özelliklerinden dolayı opak malzemeler olarak davranırken uzun dalga boylarında saydam malzemeler olarak davranmaktadır. Ayrıca uzun dalga boylarından kısa dalga boylarına gidildikçe yaklaşık 400 nm dalga boyuna kadar soğurma değerleri yavaş bir şekilde ve daha sonra belirgin bir şekilde artış göstermektedir. Tüm filmler için soğurma değerlerinde keskin artışın görüldüğü bölgeler temel soğurma bölgelerine karşılık gelmektedir. Şekil 4.2'den tüm filmlerin soğurma spektrumlarının hemen hemen aynı olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum filmlerin temel soğurma kenarlarının Zn katkısı ile önemli ölçüde değişmediğinin de bir göstergesidir. Yani Zn katkısı bakır oksit filmlerinin soğurma özellikleri üzerine önemli bir etki yapmamıştır. Yaklaşık 400 nm'den daha kısa dalga boylarında Şekil 4.1'de görülen dalgalanma soğurma spektrumlarında da gözlenmektedir.

Çizelge 4.2. Bakır oksit filmlerinin farklı dalga boyları için soğurma değerleri .

λ (nm)	**BZ0**	**BZ1**	**BZ3**	**BZ5**
400	1.18	1.09	1.08	1.09
500	0.94	0.87	0.87	0.88
600	0.75	0.67	0.69	0.69
700	0.56	0.52	0.54	0.54
800	0.42	0.40	0.41	0.42
900	0.34	0.32	0.33	0.33
1000	0.29	0.28	0.29	0.29
1100	0.27	0.26	0.260	0.26

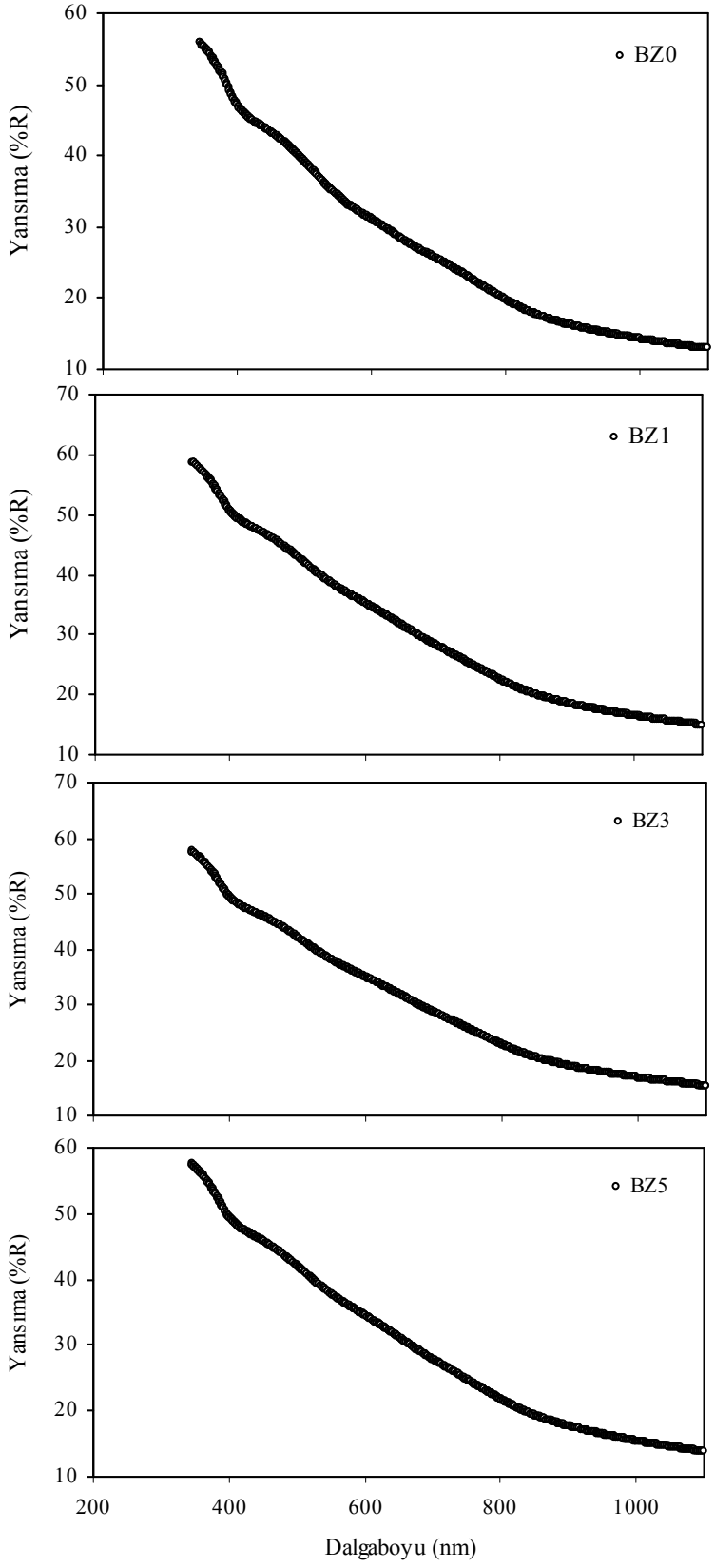


Şekil 4.2 Bakır oksit filmlerin soğurma değerlerinin dalga boyuna göre değişimi.

Bakır oksit filmlerinin yansıma spektrumları Şekil 4.3'de ve bu grafiğe ait veriler Çizelge 4.3'de verilmektedir. Yansıma spektrumları ve Çizelge 4.3 incelendiğinde bakır oksit filmlerinin yansıma değerlerinin yüksek olduğu saptanmıştır. Yüksek yansıma değerlerinin bakır oksit filmlerinin serbest taşıyıcı yoğunluklarının yüksek olmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca yapıya Zn elementinin katkılanması ile yansıma değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı da saptanmıştır. Yansıma spektrumlarından kısa dalga boylarına gidildikçe yansıma değerlerinin belirgin bir şekilde arttığı ve tüm filmlerin benzer davranış sergilediği görülmektedir. Çünkü kısa dalgaboylarında gelen ışığın enerjisi artacak ve malzemenin elektronları ile daha fazla etkileşecektir. Bu durumun filmlerin yansıtma özelliğini artırdığını düşünmekteyiz.

Çizelge 4.3. Bakır oksit filmlerinin farklı dalga boyları için yüzde yansımaları.

λ(nm)	**BZ0**	**BZ1**	**BZ3**	**BZ5**
400	47.2	50.7	49.5	49.6
500	39.2	43.0	42.2	42.1
600	31.2	35.4	34.9	34.6
700	25.4	28.6	28.6	27.9
800	19.7	22.5	22.8	21.8
900	16.1	18.6	18.9	17.7
1000	14.2	16.5	16.8	15.4
1100	12.9	14.9	15.3	13.8



Şekil 4.3. Bakır oksit filmlerinin yüzde yansımalarının dalga boyuna göre değişimi.

Katkısız ve Zn katkılı bakır oksit filmlerin 600 nm dalga boyu için geçirgenlik, yansıma ve lineer soğurma katsayısı değerleri Çizelge 4.4 verilmektedir. Bu çizelge incelendiğinde bakır oksit filmleri içersine farklı oranlarda Zn elementi katkılanmasının, filmlerin özellikleri üzerinde az da olsa bir değişime neden olduğu görülmektedir. Özellikle %3 ve %5 oranlarında Zn katkısının filmlerin soğurma özelliklerini iyileştirdiği söylenebilir. Üretilen filmler p-tipi malzemeler oldukları için özellikle filmlerin soğuruculuğu önemli bir optik parametredir. Bu açıdan bakıldığında daha yüksek Zn katkı oranlarına sahip bakır oksit filmlerinin soğurma özelliklerinin daha iyi olabileceğini düşünmekteyiz.

Çizelge 4.4.Bakır oksit filmlerinin 600 nm dalga boyu için bazı optik özellikleri.

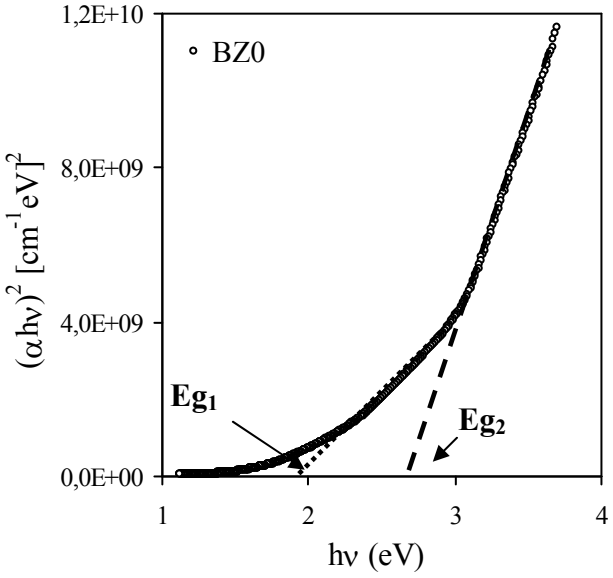
λ=600nm	**BZ0**	**BZ1**	**BZ3**	**BZ5**
T(%)	22.54	21.34	21.27	21.42
R(%)	31.08	35.32	34.97	34.57
α	14066	14029	18084	19230

Bakır oksit filmlerinin yasak enerji aralıklarını belirlemek için optik metot kullanılmıştır. Bunun için her bir filmin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin lineer kısımlarının doğrultularının hν eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$'da kestiği noktanın enerji değerleri filmlerin yasak enerji aralıkları olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu grafiklerden geçişlerin direkt geçişler olduğu tespit edilmiştir.

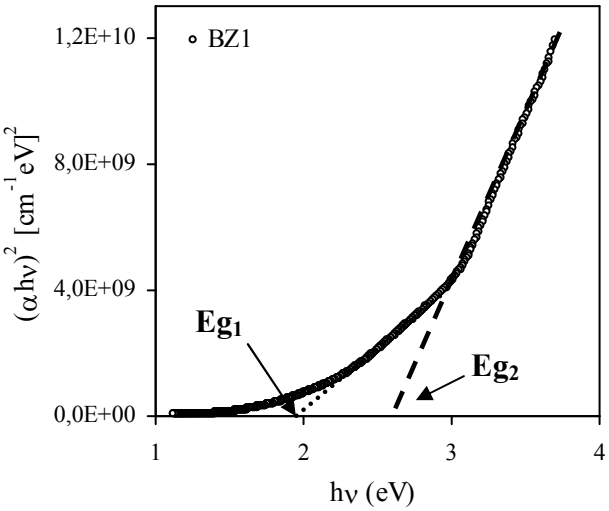
BZ0 filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği Şekil 4.4' de verilmektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi hν eksenini farklı enerji değerlerinde kesen iki lineer bölge vardır ve bu bölgelerde lineer soğurma katsayısı belirgin bir şekilde artmaktadır. Bu

lineer kısımların doğrultularının hν eksenini kesen noktalarının enerji değerleri sırasıyla 1.923 eV ve 2.641 eV olarak bulunmuştur. Bu enerjiler sırasıyla E_{gd1} ve E_{gd2} olarak adlandırılmıştır. Burada E_{gd1} enerji değeri CuO malzemesinin enerji aralığına ve E_{gd2} enerjisi ise Cu_2O malzemesinin enerji aralığına karşılık gelmektedir. Literatürde bakır oksit filmlerinin CuO ve Cu_2O olmak üzere iki temel bileşik halinde oluştuğu ve sırasıyla bant aralıklarının 1.9-2.1 eV ve 2.1-2.6 eV olduğu bilinmektedir (Maruyama,1998; Thobor and Pierson,2003; Alkoy and Kelly,2005).

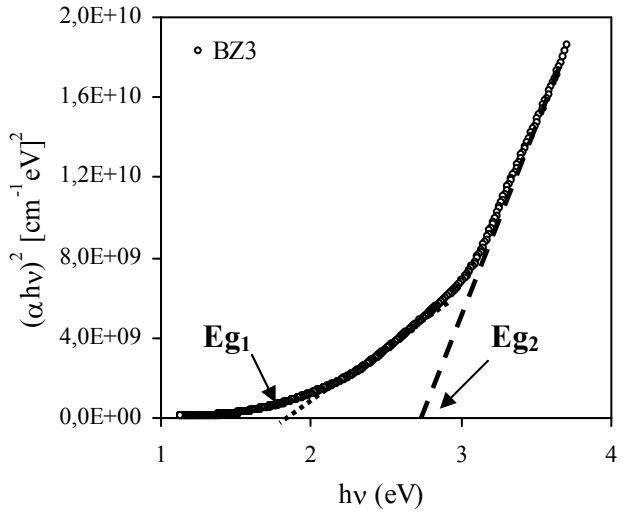
%1, %3 ve % 5 Zn katkılı bakır oksit filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri Şekil 4.5-4.7'de verilmektedir. Bu grafikler incelendiğinde Zn katkılı filmlerin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiklerinin Şekil 4.4'de verilen BZ0 filmlerininkileri ile benzer olduğu görülmektedir. Bu filmler için de hν eksenini farklı değerlerde kesen iki lineer bölge bulunmaktadır. Bu bölgelerden faydalanılarak Zn katkılı bakır oksit filmlerin yasak enerji aralıkları belirlenmiştir.



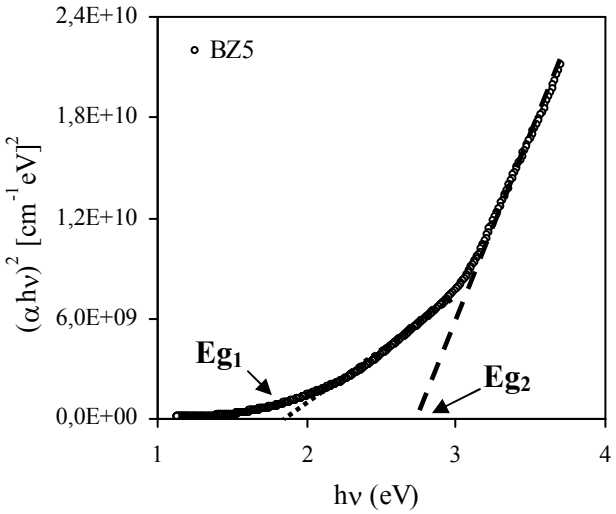
Şekil 4.4. BZ0 filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.



Şekil 4.5. BZ1 filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.



Şekil 4.6.BZ3 filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.



Şekil 4.7. BZ5filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiği.

Tüm filmler için hesaplanan direkt bant aralığı enerji değerleri Çizelge 4.5'de verilmektedir. Bu çizelge incelendiğinde Zn katkısının bant aralıkları üzerine önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmektedir. Bu durumun seçilen Zn katkı oranlarının düşük olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Daha açık olarak bakır oksitten çinko oksite gidilmesi halinde, Zn katkısı ile yasak enerji aralığı değerlerinde önemli bir değişim gözlenebilir.

Çizelge 4.5 Bakır oksit filmlerinin yasak enerji aralığı değerleri.

Malzeme	**E_{gd1} (eV)**	**E_{gd2} (eV)**
BZ0	1.923	2.641
BZ1	1.923	2.652
BZ3	1.923	2.641
BZ5	1.948	2.641

Çizelge 4.5'de verilen enerji aralığı değerleri litaretürdeki çalışma sonuçları ile uyum içindedir (Thobor and Pierson, 2003; Ray, 2000; Liu et.al.,2005, Chaudhary et.al., 2003; Morales et.al, 2004; Morales et.al., 2004).

5. BAKIR OKSİT FİLMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

5.1 Giriş

Elektrik ve elektronik uygulamalar için, malzemelerin elektriksel özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir. Örneğin; düşük elektriksel özdirenç ve yüksek optiksel geçirgenlik, fotovoltaik güneş pillerinde kullanılan yarıiletken malzemelerde istenilen en önemli özelliklerdir (Askeland, 1998).

Yarıiletken materyalin özdirenç ve iletkenlik gibi çeşitli elektriksel özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için akım voltaj (I-V) karakteristiğinden yararlanılır. Bunun için yaygın olarak iki uç, Van der Pauw ve dört nokta uç gibi deneysel teknikler kullanılır.

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 değerleri belirlenir. Elde edilen akım voltaj (I-V) değişim grafiğinin eğimi ve

$$\rho = \frac{\Delta V}{\Delta I} \cdot \frac{d.l}{L} \tag{5.1}$$

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

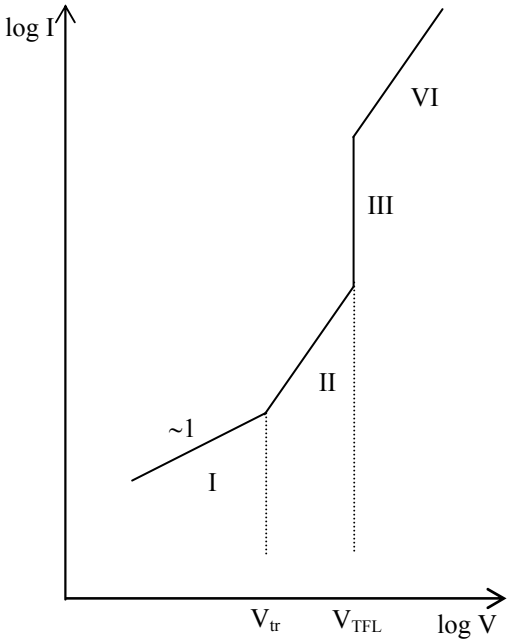
Metal-yarıiletken kontaklarla ilgili ilk çalışma Braun tarafından 1874 yılında yapılmıştır (Sze,1981). Metal-yarıiletken kontaklar yarıiletkenin iş fonksiyonunun metalin iş fonksiyonundan büyük veya küçük olmasına bağlı olarak iki şekilde oluşturulabilir (Kao and Hwang,1979). Space Charge Limitted (SCL) akımı, ohmik kontak özelliğindeki metal-yarıiletken-metal yapılarında gözlenmektedir. SCL akımının

oluşabilmesi için yarıiletkene yeteri kadar taşıyıcının gönderilmesi gerekmektedir. Kontak bölgesine uygulanan bir elektrik alanla yarıiletkene yeteri kadar elektron enjekte edilebilir (Ilıcan,2001).

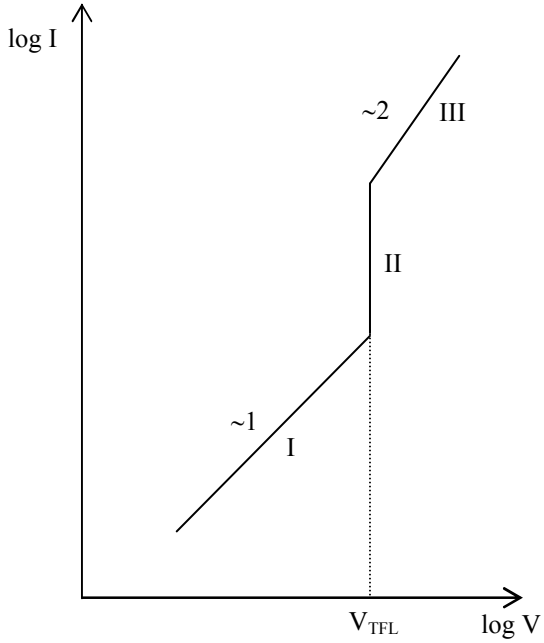
SCL iletimi kristal yapıdaki kusurlar ve safsızlıklara göre değişmektedir. Safsızlıkların enerji seviyeleri yasak enerji aralığında yer alır ve tuzak olarak davranırlar. Tuzaklar fermi enerji seviyesinin altında ve üstünde olmasına göre sığ tuzak ve derin tuzak adını alırlar.

Sığ ve derin tuzaklar söz konusu olduğunda SCL iletimi farklı davranış sergiler. Bir yarıiletkenin I-V karakteristiği $I \alpha V^m$ ifadesine bağlı olarak, m=1 ise ohmik iletim ve m=2 ise SCL iletim özelliği gösterir. Sığ ve derin tuzaklı SCL iletimi için I-V karakteristikleri sırasıyla Şekil 5.1(a) ve Şekil 5.1(b)'de verilmiştir. Şekil 5.1(a)'da I.bölgede serbest yük taşıyıcıları kristal içersine enjekte edilen yük taşıyıcılarına oranla daha fazladır ve bu bölgede ohmik iletim etkin iletim mekanizmasıdır. II.bölgede ise kristal içine enjekte edilen yük taşıyıcılarının sayısı kristal içerisindeki serbest yük taşıyıcıların sayısından daha fazla olur. II.bölgede tuzaklar etkilidir ve serbest taşıyıcılar boş tuzaklar tarafından yakalanır. Bu bölgede $I \sim V^2$ ile değişir ve ölçülen en yüksek akım değeri tuzakların tamamen dolduğu V_{TFL} voltajında gözlenir. I. bölgeden II. bölgeye geçiş voltajı V_{tr}'dir. III. bölgede V_{TFL} voltajından itibaren tuzakların tamamen dolmasından meydana gelen en küçük voltaj aralığında akımda keskin bir artış meydana gelmektedir. IV. bölgede ise akım trap-free square yasasına uyar ve Fermi enerji seviyesi tuzak seviyesine yaklaşır.

Şekil 5.1(b)'de görüldüğü gibi tuzak enerji seviyeleri derin ise, I-V grafiğinde ohmik bölgeden sonra TFL bölgesi gelir (Lambert and Mark, 1970; Kao and Hwang,1979).



Şekil 5.1(a) Sığ tuzaklı SCL iletimi için I-V karakteristiği.



Şekil 5.1(b) Derin tuzaklı SCL iletimi için I-V karakteristiği.

Bir malzemenin ışığa karşı duyarlılığını belirlemek için malzeme üzerine ışık düşürülür. Bu malzeme ışığa karşı duyarlı ise iletkenliklerinde karanlıktaki iletkenliklerine göre artış olması gerekmektedir. Ayrıca malzemenin ışığa karşı duyarlılığını anlamak için $\Delta\sigma/\sigma_k$ şeklinde ifade edilen fotohassasiyet değerine bakılır. Burada $\Delta\sigma=\sigma_a-\sigma_k$ olup, malzemenin fotoiletkenlik değerini vermektedir. σ_a ve σ_k ise sırası ile aydınlık ve karanlık şartlardaki iletkenliklerdir (Brushan and Sharma,1990). Fotohassasiyet değerinde üç olası durum söz konusudur ve bu durumlar aşağıda verilmiştir.

$\sigma_a < \sigma_k$ ise $\Delta\sigma/\sigma_k < 0$ (Işıktan olumsuz etkilenme durumu)

$\sigma_a = \sigma_k$ ise $\Delta\sigma/\sigma_k = 0$ (Işığa karşı duyarsız)

$\sigma_a > \sigma_k$ ise $\Delta\sigma/\sigma_k > 0$ (Işığa karşı duyarlı)

5.2 Bakır Oksit Filmlerinin Karanlık ve Aydınlık Şartlarda Elektriksel Özellikleri

Bakır oksit filmlerinin uygulanan voltaja bağlı olarak iletim mekanizmalarını ve elektriksel iletkenliklerini belirlemek için filmler üzerine gümüş yapıştırıcı (Gümüş Pasta) ile metal kontaklar düzlemsel formda yapılmıştır. Tüm filmler için kontak uzunluğu ~1 mm ve iki kontak arasındaki uzaklık ~1.5 mm olarak ayarlanmıştır. Oda sıcaklığında karanlık ve aydınlık şartlar altında I-V ölçümleri Keithley 485 Autoranging Picaommeter ve Philip Harris 5kV Supply d.c cihazları kullanılarak alınmıştır. Aydınlık şartlar altında alınan I-V ölçümlerinde ışık kaynağı olarak Tungstram 300 watt'lık akkor lamba kullanılmıştır (10 mW/cm^2 ve 20 mW/cm^2). Işık şiddeti, skalası 0-125 mW/cm^2 arasında değişen 776 Solarmetre ile ölçülmüştür. Üretilen filmlere 12 V ile 1000 V aralığında voltaj değerleri uygulanarak akım voltaj değerleri ölçülmüştür.

Bu ölçüm sonuçlarından faydalanılarak bakır oksit filmlerinin karanlıkta ve farklı aydınlık şartları altında logaritmik skalada I-V karakteristikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden üretilen filmlerin elektriksel mekanizmaları incelenmiş, iki uç metodu ile özdirenç ve iletkenlik değerleri hesaplanmıştır ve ışığa karşı duyarlılıkları araştırılmıştır.

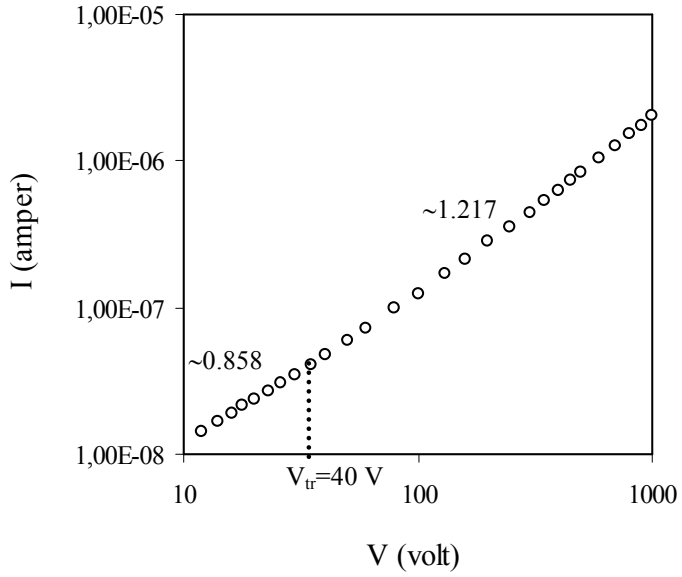
Bakır oksit filmlerinin elektriksel iletkenlikleri, Solomon markalı 40 watt'lık havya ve CEM DT 80B dijital multimetre kullanılarak sıcak uç tekniği ile belirlenmiştir. Bütün filmlerin p-tipinde oldukları görülmüştür.

5.2.1 Bakır oksit filmlerinin karanlık şartlar altında elektriksel özellikleri

BZO filmlerinin I-V karakteristiği Şekil 5.2'de verilmektedir. Bu grafikten 10-40V arasında akımın voltajla $I \sim V^{0.858}$ şeklinde değiştiği ve bu bölgede ohmik iletimin etkin olduğu tespit edilmiştir. Ohmik bölgede serbest taşıyıcılar materyal içerisine enjekte edilen taşıyıcılardan daha fazladır. Böylece akımı serbest yükler oluşturmakta ve enjekte edilen yüklerin katkısı daha az olmaktadır. Bu filmlerde ohmik iletim bölgesinden sonra akımın $I \sim V^{1.217}$ ile değiştiği SCL bölgesi gelmektedir. SCL bölgesi

metalden yarıiletkene enjekte edilen yüklerin sayısının arttığını gösterir. Bundan dolayı bu bölgedeki akımı serbest yükler ve enjekte edilen yükler oluşturmaktadır. Ohmik bölgeden SCL bölgesine geçiş ise V_{tr}=40 volt değerinde gerçekleşmektedir. Buradan BZ0 filmlerinin sığ tuzaklı yapıya sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

BZ0 filmlerinin özdirenç değerleri Şekil 5.2'de gözlenen ohmik bölgedeki veriler ve Eşitlik 5.1 kullanılarak 3.10 x10^4 Ω.cm olarak bulunmuştur.

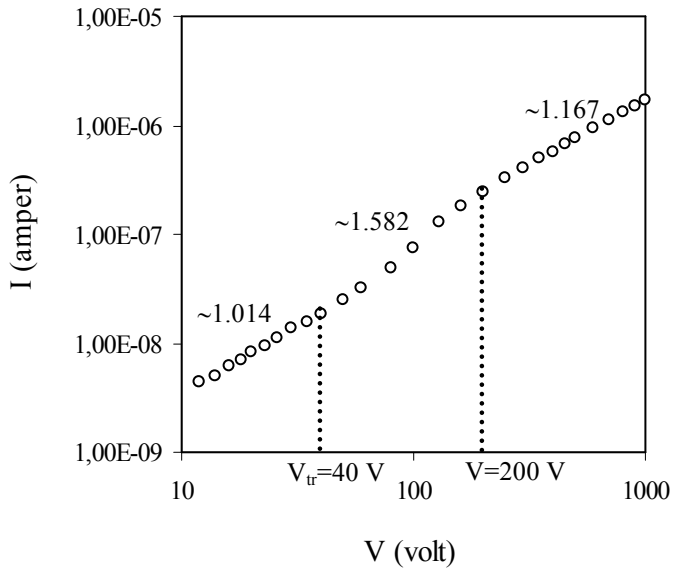


Şekil 5.2. BZ0 filmlerinin karanlıktaki I-V karakteristiği.

BZ1 filmlerinin I-V karakteristiği Şekil 5.3'de verilmektedir. Bu grafikten görüldüğü gibi tüm voltaj aralığı farklı eğimlere sahip olan üç bölgeye ayrılarak incelenmiştir. Bu filmler için de eğimin ~1.014 olduğu birinci bölge (12-40 volt) serbest taşıyıcıların akıma katkısının daha baskın olduğu ohmik bölgeyi göstermektedir. Bu filmlerde ohmik iletim bölgesinden sonra akımın $I \sim V^{1.582}$ ile değiştiği SCL iletim bölgesi gelmektedir. Bu bölgede yükler tuzaklanırken enjekte edilen yüklerin sayısı artmaktadır. Bundan dolayı da SCL iletim bölgesindeki akımı serbest yükler ve enjekte edilen yükler oluşturmaktadır. Ohmik bölgeden SCL bölgesine geçiş voltajı ise V_{tr}=40 V' dur. Eğimin 1.167 olduğu üçüncü bölgede ise yine ohmik iletim etkilidir ve serbest

yük taşıyıcılarının akıma katkısı daha baskındır. Bundan dolayı V=200 volt değerinden itibaren tuzakların etkisini kaybettiğini ve akıma katkılarının giderek azaldığını düşünmekteyiz. BZ1 filmlerinin I-V karakteristiğinin incelenmesi sonucunda sığ tuzaklı yapıya sahip oldukları belirlenmiştir.

BZ1 filmlerinin ohmik bölge için özdirenç değeri $6.56x10^4$ Ω.cm olarak bulunmuştur. BZ1 filmlerinin özdirenci BZ0 filmlerinki ile kıyaslandığında, özdirencin aynı mertebede olduğu ancak değer olarak yaklaşık iki katlık bir artışın olduğu belirlenmiştir. Çünkü p-tipi bakır oksit filmleri içerisine yapıda verici atom görevi yapan Zn elementi katkılanmıştır. Bu durumunun iletim bandındaki serbest elektron yoğunluğunu artırdığını ve bundan dolayı sistemin yük dengesinin sağlanabilmesi için valans bandındaki serbest hol yoğunluğunun azaldığını düşünmekteyiz.

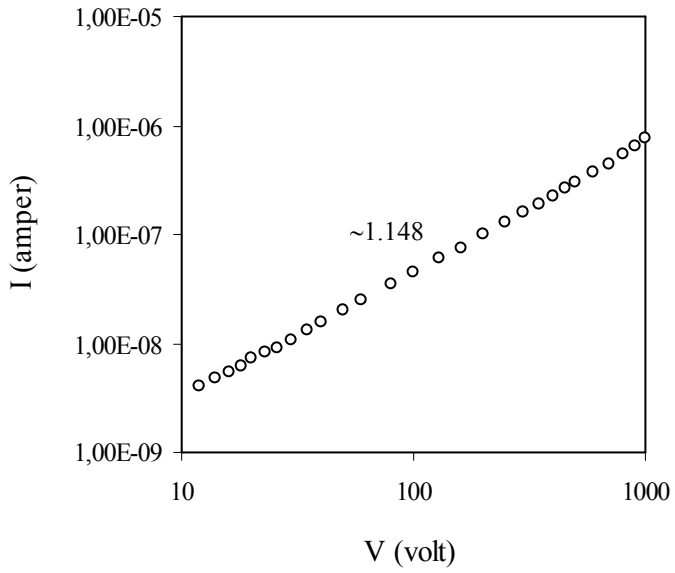


Şekil 5.3 BZ1filmlerinin karanlıktaki I-V karakteristiği.

BZ3 filmlerinin I-V karakteristiği Şekil 5.4'de görülmektedir. Bu grafikten BZ3 filmlerinin içinden geçen akımın uygulanan voltaja bağlı olarak 12V ile 1000V arasında $I \sim V^{1.148}$ şeklinde değiştiği ve bu voltaj aralığında ohmik iletimin etkin olduğu

belirlenmiştir. Buna göre taşıyıcıların malzeme içersine enjekte edilen taşıyıcılardan daha fazla olduğu sonucuna varılabilir. Böylece akımı serbest yükler oluşturmakta ve enjekte edilen yüklerin akıma katkısı daha az olmaktadır. Bu filmler için tuzakların varlığını gösteren SCL iletim bölgesi gözlenememiştir. Buradan BZ3 filmlerinin karanlıkta ohmik iletim mekanizmasına sahip olduğu belirlenmiştir.

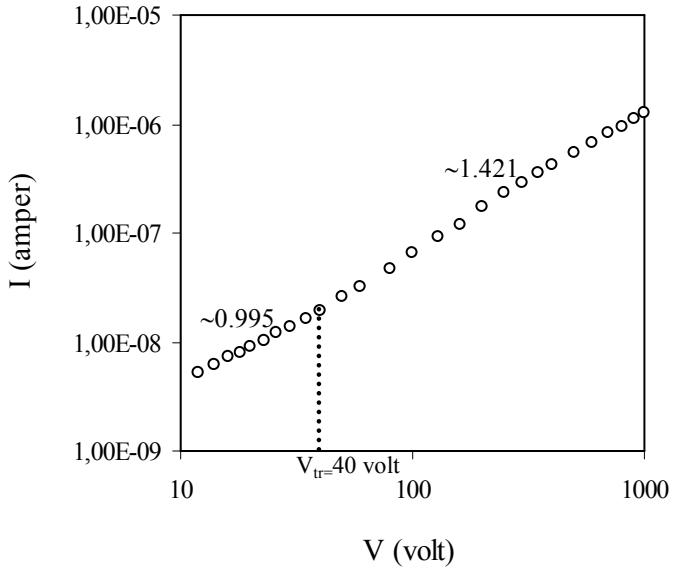
Karanlıkta 12V ile 1000 V aralığında uygulanan voltaj değerlerine karşılık elde edilen sonuçlardan BZ3 filmlerinin özdirenci 3.34×10^4 Ω.cm olarak bulunmuştur. BZ3 filmlerinin özdirenç değerleri BZ0 filmlerinki ile kıyaslandığında, özdirençlerinin aynı mertebede olduğu ancak değer olarak az da olsa bir artış olduğu tespit edilmiştir. Bu artışın BZ1 filmlerinde olduğu gibi Zn katkısından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Ancak BZ3 filmlerinin özdirenç değerleri BZ1 filmlerininki ile kıyaslandığında, azalmanın olduğu görülmüştür. Bu durumun BZ3 filmlerinin kristalleşme seviyelerinin BZ1 filmlerinin kristalleşme seviyesine göre iyileşmesinden kaynaklandığını düşünmekteyiz.



Şekil 5.4 BZ3 filmlerinin karanlıktaki I-V karakteristiği.

BZ5 filmlerinin I-V karakteristiği Şekil 5.5'de verilmektedir. Bu grafikten 12V ile 40V arasında akımın voltajla $I \sim V^{0.995}$ şeklinde değiştiği ve bu bölgede ohmik iletimin etkin olduğu tespit edilmiştir. Böylece akımı serbest yükler oluşturmakta ve enjekte edilen yüklerin katkısı daha az olmaktadır. Bu filmlerde ohmik iletim bölgesinden sonra akımın $I \sim V^{1.42}$ ile değiştiği SCL bölgesi gelmektedir. Bu bölge tuzakların varlığını göstermektedir. Bundan dolayı BZ5 filmlerinin de sığ tuzaklı yapıya sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

Ohmik bölge için BZ5 filmlerinin özdirenç değeri 4.91×10^4 Ωcm olarak bulunmuştur. BZ5 filmlerinin özdirenci BZ0 ile kıyaslandığında özdirençlerinde artış olduğu belirlenmiştir. Bu artışın katkısız bakır oksit filmleri içine katkılanan Zn elementinden kaynaklandığını söyleyebiliriz.



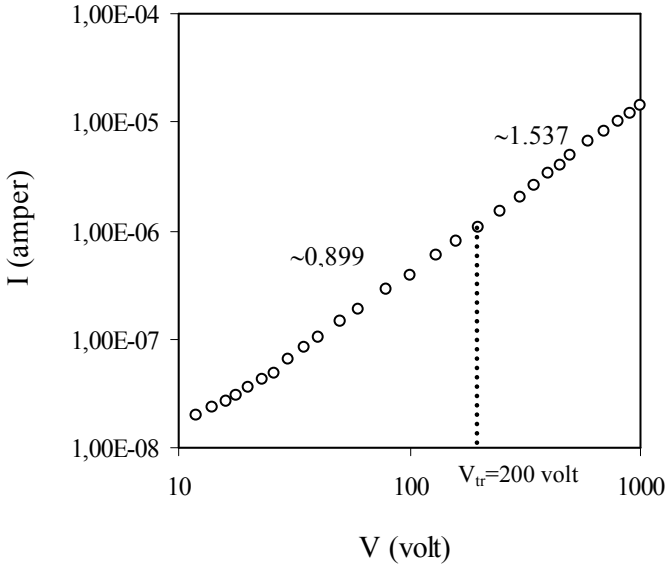
Şekil 5.5 BZ5 filmlerinin karanlıktaki I-V karakteristiği.

5.2.2 Bakır oksit filmlerinin farklı aydınlık şartlar altında elektriksel özellikleri

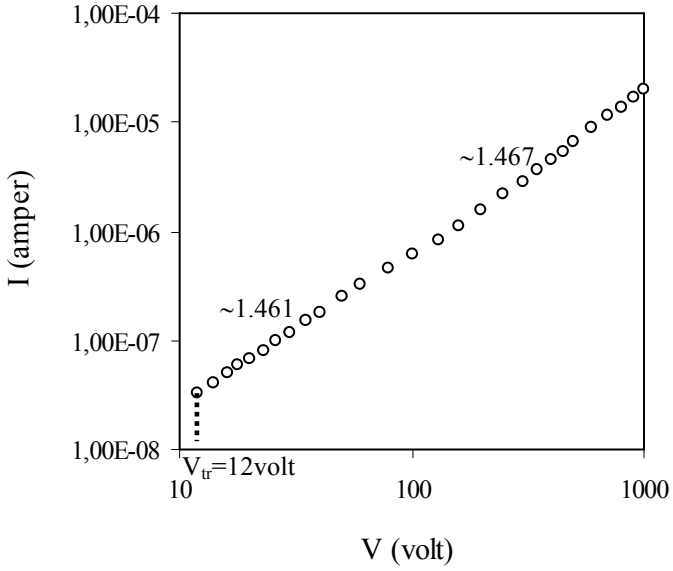
BZ0 filmlerinin 10mW/cm^2'lik aydınlanma şartı altında logaritmik skalada I-V karakteristiği Şekil 5.6(a)'da görülmektedir. Bu grafik incelendiğinde, akımın uygulanan voltaja göre 12V ile 200V arasında $I \sim V^{0.899}$ ve 200V ile 1000V arasında $I \sim V^{1.537}$ şeklinde değiştiği belirlenmiştir. Böylece 12-200V arasında baskın iletim mekanizmasının ohmik olduğunu ve dolayısıyla akımı serbest yüklerin oluşturduğunu söyleyebiliriz. Ohmik iletimden sonra tuzakların dolmaya başladığı SCL iletim bölgesi gelmektedir ve bu bölgeye geçiş voltajı yaklaşık olarak V_{tr}=200V' dur. Bu bölgede akıma hem serbest yükler hem de enjekte edilen yüklerin katkısı olmaktadır. Bu incelemelerden, BZ0 filmlerinin 10 mW/cm^2'lik aydınlatma şartı altında sığ tuzak yapısına sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

BZ0 filmlerinin 10 mW/cm^2'lik aydınlatma şartı altında ohmik bölge için özdirenç değeri $1.76.10^4$ Ω.cm olarak bulunmuştur.

BZ0 filmlerinin 20 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında I-V karakteristiği Şekil 5.6(b)'de görülmektedir. Bu grafik incelendiğinde, 12-1000V arasında uygulanan voltaja göre akımın $I \sim V^{1.461}$ ve $I \sim V^{1.467}$ şeklinde değiştiği gözlenmiştir. Bu bölge tuzakların varlığını gösteren SCL iletim bölgesidir. Bundan dolayı filmlerin sığ tuzaklı yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır. SCL bölgesinden önce olması gereken ohmik bölgenin 12 volt'dan düşük olan voltaj değerlerinde gözlenebileceğini düşünmekteyiz. Ancak 12V'un altındaki voltaj değerleri için akım değerleri ölçülememiştir. Bu yüzden 20 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında filmlerin özdirenç değerleri hesaplanamamıştır. Yine de Şekil 5.5(b) ile Şekil 5.2 de verilen I-V karakteristiklerine bakıldığında ışık etkisi ile akım değerlerinde bir artışın olduğu söylenebilir.



(a)

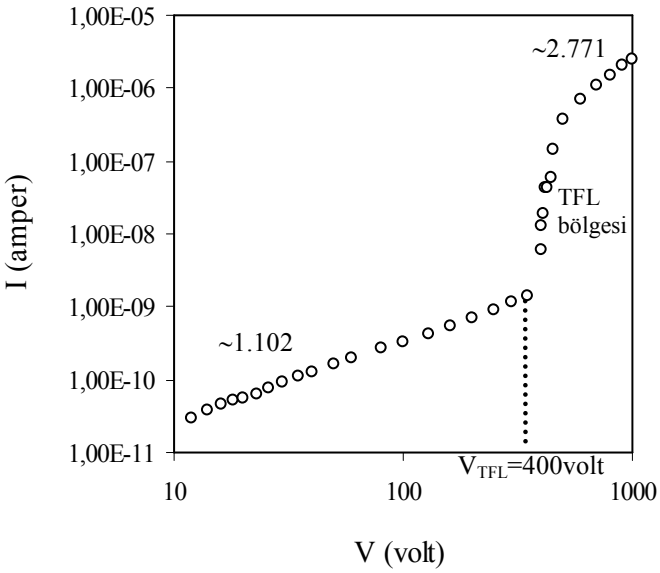


(b)

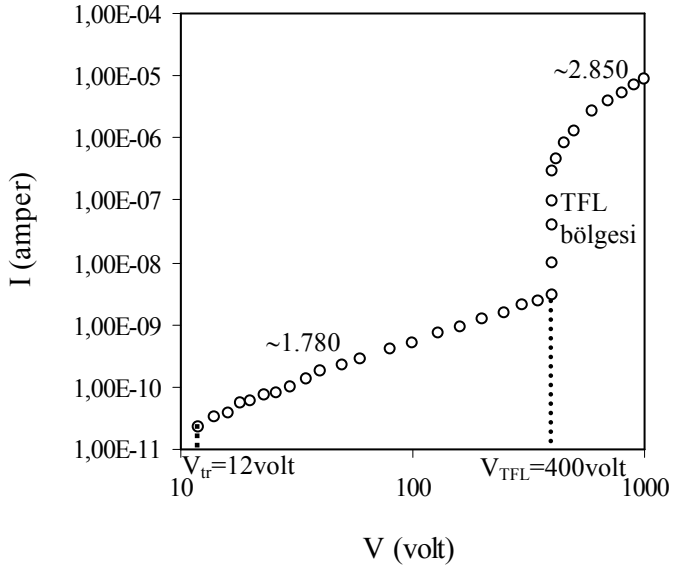
Şekil 5.6 BZ0 filmlerinin a) 10 mW/cm^2 b) 20 mW/cm^2'lik aydınlatma şartları altında I-V karakteristiği.

BZ1 filmlerinin 10 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında I-V karakteristiği Şekil 5.7(a)'da verilmektedir. Bu grafik incelendiğinde akımın 12-400V arasında uygulanan voltaja bağlı olarak $I \sim V^{1.102}$ şeklinde değiştiği ve bu bölgede ohmik iletimin etkin olduğu görülmektedir. Ohmik iletim bölgesinden sonra, 400-410V arasında akım değerlerinde keskin bir artışın olduğu TFL bölgesi gelmektedir. Bu ani artmanın tuzakların tamamen dolmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. TFL bölgesine geçiş voltajı 400V olarak belirlenmiştir. TFL bölgesinden sonra gözlenen bölgede akımın uygulanan voltajla $I \sim V^{2.771}$şeklinde değişmiştir. Buradan filmlerin derin tuzaklı yapıya sahip oldukları söylenebilir. BZ1 filmlerinin 10 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında ohmik bölge için özdirenç değeri $7.94.10^6$ Ω.cm olarak bulunmuştur. BZ1 filmlerinin karanlık ve aydınlık şartlar altında I-V karakteristikleri incelendiğinde ışıktan olumsuz etkilendikleri belirlenmiştir.

BZ1 filmlerinin 20 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında I-V karakteristiği Şekil 5.7(b)'de verilmektedir. Bu grafik incelendiğinde BZ1 filmleri için uygulanan voltaja göre akım değerlerindeki değişimin Şekil 5.7(a)'da verilen değişim ile benzer özellik sergilediği görülmektedir. Ancak eğimin ~1.780 olduğu I.bölge, BZ1 filmleri (20mW/cm^2) için SCL iletim bölgesini göstermektedir. Daha sonra yaklaşık 400 V' luk voltaj değerinde akım değerlerinde oldukça keskin bir artış olduğu TFL bölgesi gelmektedir. Bu bölge tuzakların tamamen dolduğunu gösterir. TFL bölgesinden sonra eğimin yaklaşık ~2.850 olduğu olduğu bölge gelmektedir. Bu filmler için de SCL bölgesinden önce olması gereken ohmik bölge 12 volt'un altında ölçüm alınamadığı için gözlenememiştir. Bu incelemeler sonucunda 20 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında BZ1 filmlerinin sığ tuzaklı yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Ohmik bölge gözlenemediği için 20 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında özdirenç değeri hesaplanamamıştır.



(a)



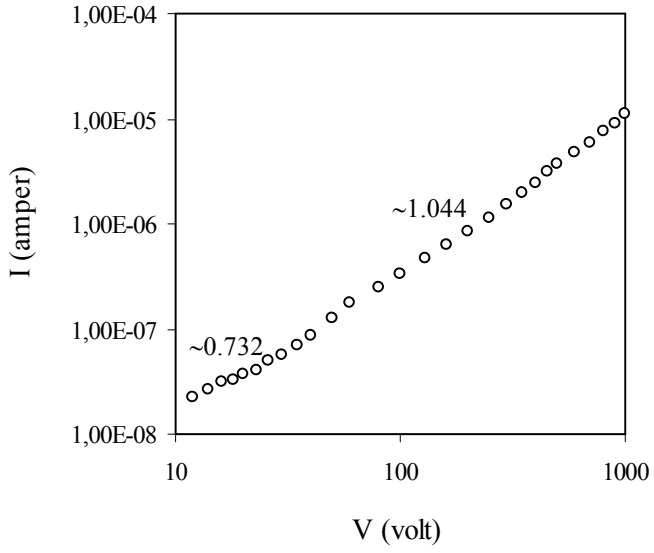
(b)

Şekil 5.7 BZ1 filmlerinin a) 10 mW/cm^2 b) 20 mW/cm^2'lik aydınlatma şartları altında I-V karakteristiği.

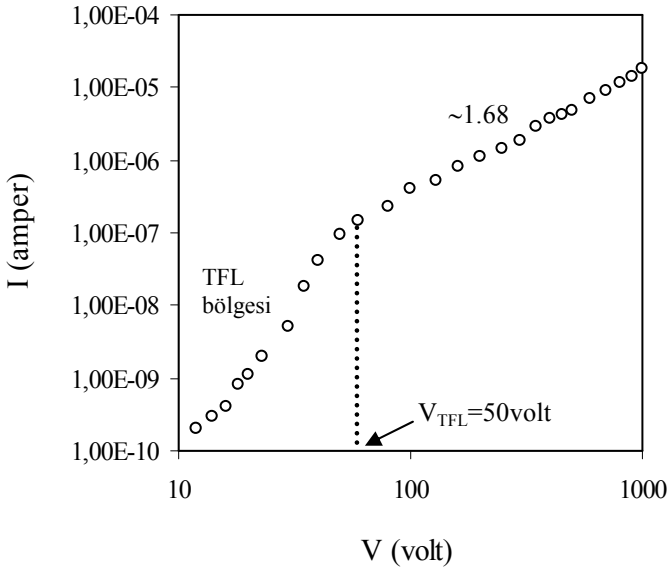
BZ3 filmlerinin 10 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında I-V karakteristiği Şekil 5.8(a)'da görülmektedir. Bu grafik incelendiğinde 12-1000V arasında uygulanan voltajla akımın değişiminin I~V$^{0.732}$ ile I~V$^{1.044}$ şeklinde olduğu ve bu bölgede ohmik iletimin baskın olduğu belirlenmiştir. BZ3 filmleri için, tuzakların varlığını gösteren SCL iletim veya TFL bölgeleri gözlenememiştir.

BZ3 filmlerinin 10 mW/cm^2' lik aydınlık şartı altında ohmik bölge için özdirenç değeri 1.24.10^4 Ω.cm olarak bulunmuştur. BZ3 filmlerinin karanlık ve aydınlık şartları altında I-V karakteristikleri incelendiğinde, ışığa karşı duyarlı oldukları belirlenmiştir.

BZ3 filmlerinin 20 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında I-V karakteristiği Şekil 5.8(b)'de görülmektedir. Bu grafik incelendiğinde 12-50V arasında tuzakların tamamının dolduğunu gösteren TFL bölgesi bulunmaktadır. V_{TFL}=50V değerinde sonra eğimin ~1.680 olduğu bölgede akım trap-free square yasasına uyar ve fermi enerji seviyesi tuzak enerji seviyesine yaklaşır. Ancak bu filmler için de 12V altında ölçüm alınamadığı için ohmik bölge gözlenememiş ve elektriksel özdirençleri hesaplanamamıştır. 20 mW/cm^2'lik aydınlatma şartı altında BZ3 filmlerinin derin tuzaklı yapıya sahip oldukları belirlenmiştir.



(a)



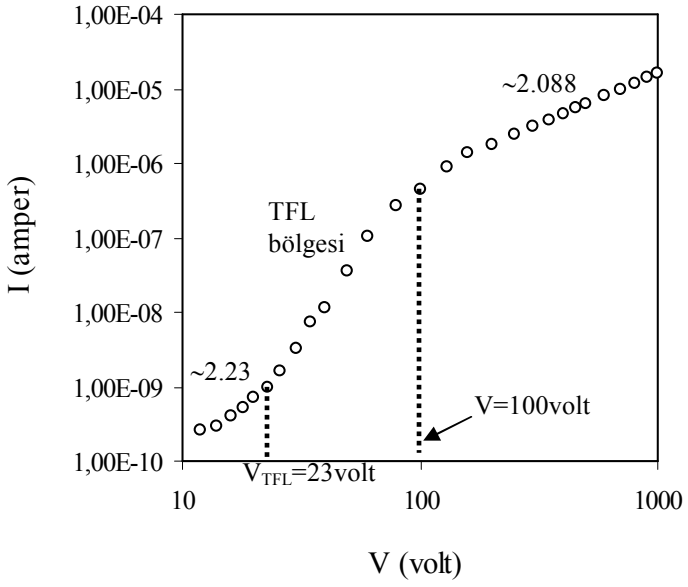
(b)

Şekil 5.8 BZ3 filmlerinin a) 10 mW/cm^2 b) 20 mW/cm^2'lik aydınlatma şartları altında I-V karakteristiği.

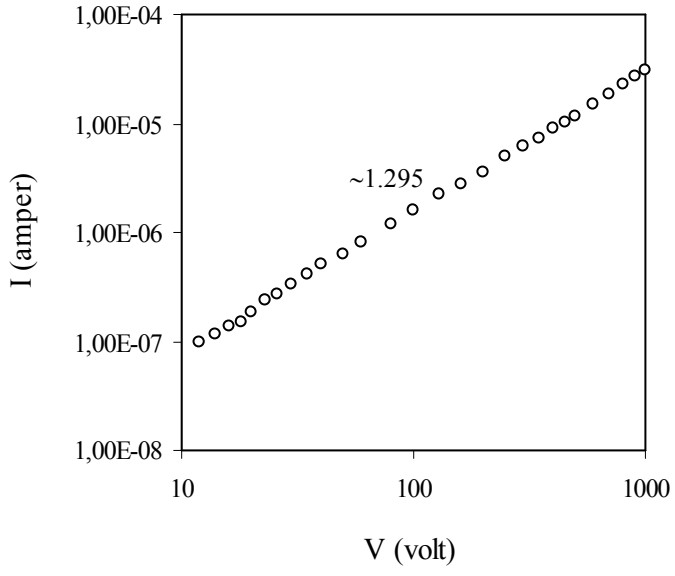
BZ5 filmlerinin 10 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında I-V karakteristiği Şekil 5.9(a)'da görülmektedir. Bu grafik tüm voltaj aralığı üç farklı bölgeye ayrılarak incelenmiştir. I. bölge SCL bölgesini göstermektedir. Bu bölgede akıma katkı daha çok metalden yarıiletkene enjekte edilen taşıyıcılardan gelir. V_{TFL}=23V ile V=100V arasındaki bölge tuzakların tamamının dolmasına karşılık gelen TFL bölgesidir. III. bölge ise akımın trap-free square yasasına uyduğu bölgededir. Buna göre 10mW/cm^2'lik aydınlatma şartı altında BZ5 filmlerinin sığ tuzaklı yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak bu film içinde ohmik bölge gözlenememiştir ve böylece özdirenç değeri hesaplanamamıştır.

BZ5 filmlerinin 20 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında I-V karakteristiği Şekil 5.9(b)'de görülmektedir. Bu grafikten BZ5 filmlerinin içersinden geçen akımın uygulanan voltaja bağlı olarak 12-1000V arasında $I \sim V^{1.295}$ şeklinde değiştiği ve bu bölgenin SCL bölgesi olduğu belirlenmiştir. Böylece akıma katkı daha çok enjekte

edilen yüklerden gelmektedir. Buradan BZ5 filmlerinin 20 mW/cm^{2}' lik aydınlatma şartı altında sığ tuzaklı yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Ancak ohmik bölge gözlenemediği için özdirenç değeri hesaplanamamıştır.



(a)



(b)

Şekil 5.9 BZ5 filmlerinin a) 10 mW/cm^{2} b) 20 mW/cm^{2}'lik aydınlatma şartları altında I-V karakteristiği.

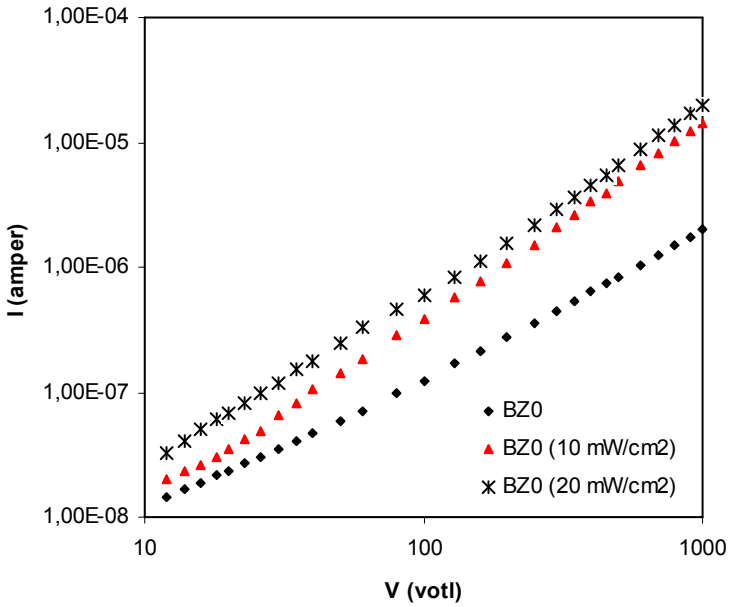
Tüm filmlerin 10 mW/cm^2 ve 20 mW/cm^2' lik aydınlatma şartları altında ohmik bölgeleri için hesaplanan özdirenç değerleri Çizelge 5.1'de verilmektedir. Çizelge 5.1 incelendiğinde karanlıkta tüm filmlerin özdirenç değerlerinin aynı mertebede olduğu ancak değer olarak bakıldığında Zn katkısı ile özdirenç değerlerinde az da olsa bir artış olduğu belirlenmiştir. Bu durumun bakır oksit filmleri içerisine verici atom görevi yapan Zn elementinden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Daha açık olarak Zn katkısı ile iletim bandındaki serbest elektron yoğunluğu artarken, valans bandındaki serbest hol yoğunluğunun azaldığını düşünmekteyiz.

Ayrıca Çizelge 5.1' den 10 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında BZ0 filmlerinin özdirençlerine göre BZ3 filmlerinin özdirençlerinin değer olarak azaldığı ve BZ1 filmlerinin mertebe olarak yüz kat olarak arttığı görülmektedir. Bu durum BZ1 filmlerinin ışıktan olumsuz etkilendiklerinin bir göstergesidir. 20 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında tüm filmlerin I-V karakteristiği incelendiğinde, 12V altında değer alınamadığı için ohmik bölgeler gözlenememiş ve bundan dolayı öz direnç değerleri hesaplanamamıştır.

Çizelge 5.1. Bakır oksit filmlerinin karanlık ve aydınlıktaki özdirenç değerleri.

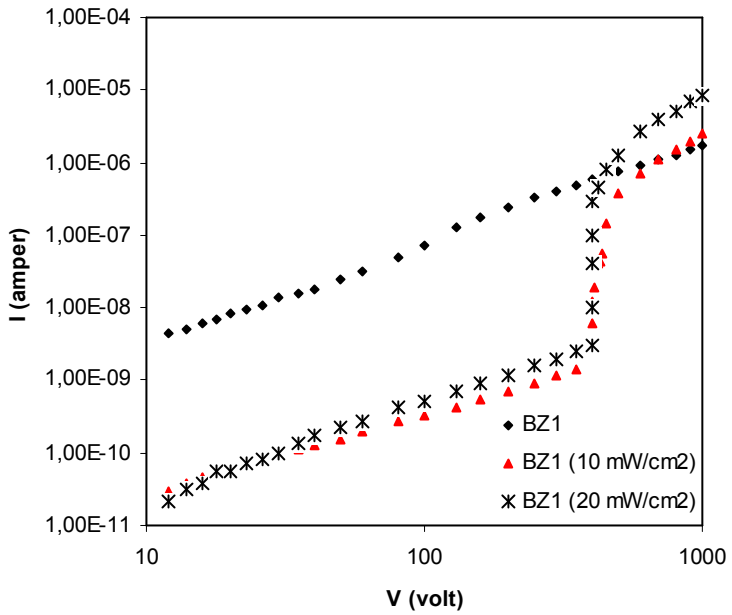
Malzeme	**ρ_k(Ω.cm)**	**ρ_{a1}(Ω.cm) (10 mW/cm^2)**	**ρ_{a2}(Ω.cm) (20 mW/cm^2)**
BZ0	$3.10.\ 10^4$	$1.76.10^4$	_____
BZ1	$6.56.\ 10^4$	$7.94.10^6$	_____
BZ3	$3.34.\ 10^4$	$1.24.10^4$	_____
BZ5	$4.91.\ 10^4$	____	_____

BZO filmlerinin karanlık ve aydınlık şartlar altında akım değerlerinin uygulanan voltaja göre değişim grafiği Şekil 5.10'da verilmektedir. Bu grafikten BZ0 filmlerinin aydınlatma şartları altındaki akım değerlerinin arttığı açıkça görülmektedir. Bu durum ışık etkisi ile özdirenç değerlerinin azaldığını ve iletkenlik değerlerinin ise artığını göstermektedir. BZ0 filmlerinin ışığa karşı duyarlılığını incelemek amacıyla her bir aydınlatma şartı için ayrı ayrı ohmik bölgeler dikkate alınarak hesaplanan fotoiletkenlik ve fotohassasiyet değerleri Çizelge 5.2' de verilmektedir. Bu çizelgeden BZ0 filmlerinin ışığa karşı duyarlı oldukları belirlenmiştir.



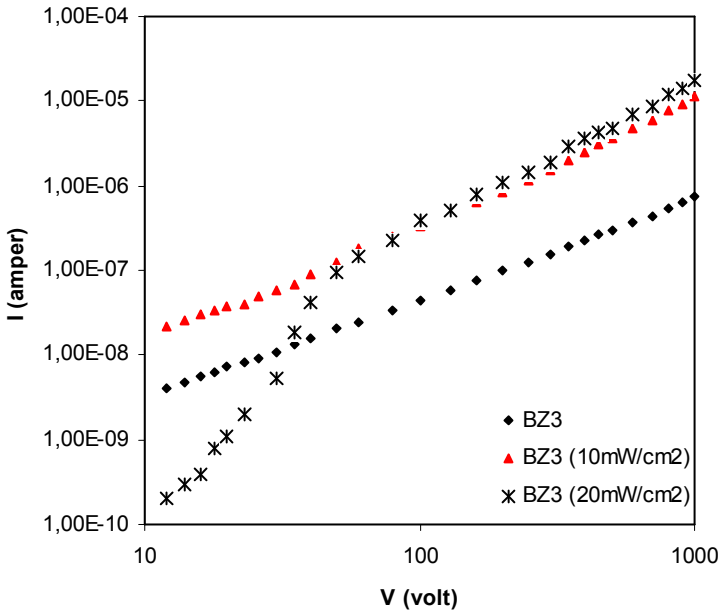
Şekil 5.10 BZ0 filmlerinin karanlık ve aydınlık şartlar altında I-V karakteristiği.

BZ1 filmlerinin karanlık ve aydınlık şartları altında I-V karakteristikleri Şekil 5.11'de verilmektedir. Bu grafikten BZ1 filmlerinin 10 mW/cm^2 ve 20 mW/cm^2' lik aydınlatma şartıları altında sırası ile 400V ve 350V' a kadar ışıktan olumsuz etkilendikleri ve bu belirtilen voltaj değerinden daha yüksek voltajlarda ışığa karşı az da olsa duyarlı oldukları görülmektedir. BZ1 filmlerinin ışığa karşı duyarlılığını incelemek amacı ile her bir aydınlatma şartı için ayrı ayrı ohmik bölgeler için dikkate alınarak hesaplanan fotoiletkenlik ve fotohassasiyet değerleri Çizelge 5.2' de verilmektedir. Bu çizelgeden BZ1 filmlerinin ışıktan olumsuz yönde etkilendikleri görülmektedir.



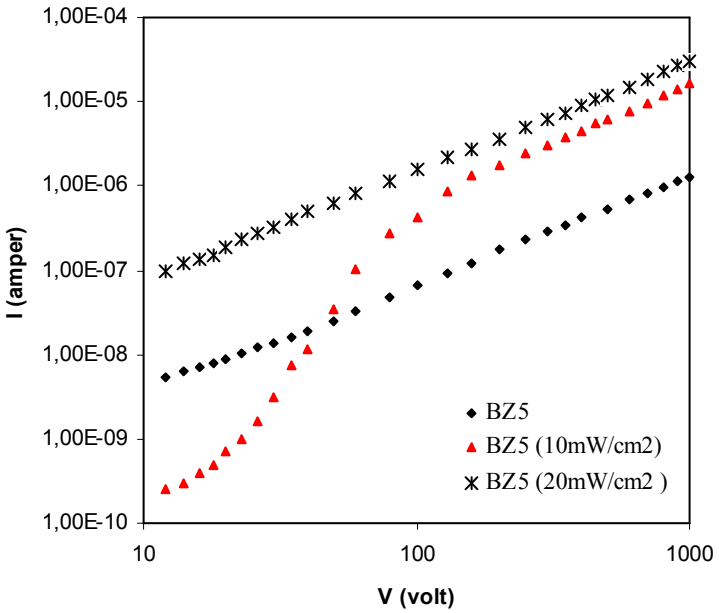
Şekil 5.11. BZ1 filmlerinin karanlık ve aydınlık şartlar altında I-V karakteristiği.

BZ3 filmlerinin karanlık ve aydınlık şartlar altında I-V karakteristikleri Şekil 5.12'de verilmektedir. Bu grafikten BZ3 filmlerinin 20 mW/cm^{2}' lik aydınlatma şartında V=35 volt değerinin altında ışıktan olumsuz yönde etkilendikleri ve bu voltaj değerinin üzerine çıkıldıkça duyarlılık gösterdikleri görülmektedir. Ayrıca bu grafikten 10 mW/cm^{2}' lik aydınlatma şartı altında filmlerin ışığa karşı duyarlı oldukları belirlenmiştir. BZ3 filmlerinin ışığa karşı duyarlılığını incelemek amacı ile her bir aydınlatma şartı için ayrı ayrı ohmik bölgeler dikkate alınarak hesaplanan fotoiletkenlik ve fotohassasiyet değerleri Çizelge 5.2' de verilmektedir. Bu çizelgeden BZ3 filmlerinin ışığa karşı duyarlı oldukları belirlenmiştir.



Şekil 5.12. BZ3 filmlerinin karanlık ve aydınlık şartlar altında I-V karakteristiği.

BZ5 filmlerinin karanlık ve aydınlık şartları altında I-V karakteristikleri Şekil 5.13'de verilmektedir. Bu grafikten BZ5 filmlerinin 10 mW/cm^{2}' lik aydınlatma şartı altında V=50 volt değerinin altında ışıktan olumsuz etkilendikleri ve bu voltaj değerinin üzerine çıkıldıkça duyarlılık gösterdikleri belirlenmiştir. Ayrıca 20 mW/cm^{2}' lik aydınlatma şartı altında filmlerin ışığa karşı duyarlı oldukları açıkça görülmektedir. Çizelge 5.2' den görüldüğü gibi BZ5 filmlerinin I-V karakteristiklerinden deha önceden de belirtildiği gibi ohmik bölgeler gözlenemediği için iletkenlik değerleri hesaplanamamıştır. Bu yüzden bu filmlerin fotoiletkenlik ve fotohassasiyet değerleri hakkında bir fikir edinilememiştir.



Şekil 5.13. BZ5 filmlerinin karanlık ve aydınlık şartları altında I-V karakteristiği.

Çizelge 5.2 Bakır oksit filmlerinin 10 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında fotoiletkenlik ve fotohassasiyet değerleri.

Materyal	**$\sigma_k x10^{-5}$ $(\Omega.cm)^{-1}$**	**σ_{a1} $(\Omega.cm)^{-1}$**	**$\Delta\sigma=\sigma_a-\sigma_k$ $(\Omega.cm)^{-1}$**	**$\Delta\sigma/\sigma_k$**
BZ0	3.23	$5.68x10^{-5}$	$2.45x10^{-5}$	0.758
BZ1	1.54	$1.26x10^{-7}$	$-1.53x10^{-5}$	-0.993
BZ3	2.96	$8.06\ 10^{-5}$	$5.1x10^{-5}$	1.72
BZ5	2.04	——	——	——

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

6.1. Tartışma

Bu çalışmada son yıllarda fotovoltaik güneş pilleri alanında önemi giderek artan SİO malzemelerden olan bakır oksit filmleri üretilmiştir. Bakır oksit filmleri üretimi için uygulaması kolay ve ekonomik olan, vakum gerektirmeyen, geniş yüzeylere film çöktürme imkânı olan ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği kullanılmıştır ve tüm filmler 250±5°C taban sıcaklığında farklı Zn konsantrasyonlarında cam tabanlar üzerine elde edilmiştir. Filmlerin katkılanması için başlangıç püskürtme çözeltisine %1, %3 ve %5 oranlarında $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ çözeltisi eklenmiştir. Bakır oksit filmlerinin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri üzerine başlangıç püskürtme çözeltisindeki artan Zn katkı oranının etkisi incelenmiştir.

Bakır oksit filmlerinin kalınlıklarının 0.53–0.36 μm arasında değiştiği ve püskürtme çözeltisindeki Zn miktarının artmasına bağlı olarak filmlerin kalınlıklarının azaldığı gözlenmiştir.

Filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi için XRD desenleri λ=1.5405Å dalga boylu CuK_α ışını kullanılarak toz metodu ile $20° \leq 2\theta \leq 80°$ aralığın da alınmıştır. XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda tüm filmlerin polikristal ve kübik yapıda oldukları belirlenmiştir. XRD desenlerinden şiddetli pikler için yapılanma katsayısı hesaplanarak BZ0, BZ1, BZ3 ve BZ5 filmlerinin (110) doğrultusunda tercihli yönelime sahip oldukları belirlenmiştir. Tüm filmlerin tercihli yönelimleri için radyan olarak yarı pik genişlikleri belirlenmiştir ve Scherrer formülü kullanılarak tane büyüklüleri hesaplanmıştır. Zn katkısı ile yarı pik genişliklerinin azaldığı, tane boyutunun arttığı ve dislokasyon yoğunluğunun azaldığı görülmüştür. Tane boyutunun artması tane sınırlarının azaldığını ve böylece kristalleşme seviyesinin iyileştiğini gösterir. Küçük dislokasyon değerleri de filmlerin kristalleşme seviyelerinin iyi olduğunu gösterir. Tüm bu sonuçlar ışığında Zn katkısının (%1,%3) bakır oksit filmlerinin yapısal özelliklerini iyileştirdiği söylenebilir.

Tüm filmlerin optik özelliklerini incelemek amacıyla geçirgenlik, soğurma ve yansıma değerlerinin dalga boyuna göre değişim grafikleri çizilmiştir. Bakır oksit filmlerinin yansıma değerlerinin yüksek olduğu saptanmıştır. Yüksek yansıma değerlerinin bakır oksit filmlerinin serbest taşıyıcı yoğunluklarının yüksek olmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Yapıya Zn elementinin katkılanması ile yansıma değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı saptanmıştır. Yansıma spektrumlarından kısa dalga boylarına gidildikçe yansıma değerlerinin belirgin bir şekilde arttığı ve tüm filmlerin benzer davranış sergilediği görülmüştür. Çünkü kısa dalga boylarında gelen ışığın enerjisi artacak ve malzemenin elektronları ile daha fazla etkileşecektir. Bu durumun filmlerin yansıtma özelliğini artırdığını düşünmekteyiz.

Optik incelemelerden tüm filmler kısa dalga boylarında yüksek soğurma özelliklerinden dolayı opak malzemeler olarak davranırken uzun dalga boylarında saydam malzemeler olarak davrandıkları gözlenmiştir. Tüm filmler için soğurma değerlerinde keskin artışın görüldüğü bölgeler temel soğurma bölgeleri olarak belirlenmiştir ve tüm filmlerin soğurma spektrumlarının hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Bu durum filmlerin temel soğurma kenarlarının Zn katkısı ile önemli ölçüde değişmediğinin de bir göstergesidir.

Tüm filmlerin uzun dalga boylarında geçirgenliklerinin yüksek olduğu ve yaklaşık 800–1100 nm dalga boyu aralığında saydam malzemeler olarak davrandıkları görülmüştür. 800 nm'den daha kısa dalga boylarında yani daha yüksek enerjilerde filmlerin geçirgenliklerinin belirgin bir şekilde azaldığı ve 400 nm dalga boyundan daha kısa dalga boylarına gidildiğinde hafif bir dalgalanma olduğu tespit edilmiştir. Bu dalgalanmanın tam olarak sebebi anlaşılamamıştır. Ancak geçirgenlik değerlerinde görülen bu basamaklı değişimin, malzeme içersinde bulunan farklı enerjilere sahip tuzak seviyelerinin artan enerji ile sıralı bir şekilde soğurma olayına katılmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Katkısız bakır oksit filmleri içerisine farklı oranlarda Zn katkılanmasının filmlerin geçirgenlikleri üzerinde önemli bir değişim yaratmadığı saptanmıştır. Bu durumun katkı maddesi olarak seçilen Zn elementinin atom numarasının Cu elementinin atom numarasına yakın olmasından ve katkı miktarının düşük olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Bakır oksit filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri çizilmiştir ve bu grafikler den filmlerin direkt bant aralığına sahip oldukları belirlenmiştir. Filmlerin yasak enerji aralıkları (E_{gd1} ve E_{gd2}) optik metot ile hesaplanmıştır. Tüm filmler için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden farklı iki enerji aralığı değeri bulunmuş ve bunun sebebi olarak bakır oksit filmlerinin farklı iki fazdan meydana gelmesinden kaynaklandığını söyleyebiliriz. 1.923 eV değerini CuO' in yasak enerji aralığını, 2.641 eV'da Cu_2O' in yasak enerji aralığının değerini göstermektedir. Bulunan bu değerler literatür ile uyum içindedir.

Bakır oksit filmlerinin uygulanan voltaja bağlı olarak iletim mekanizmalarını belirlemek amacı ile gerekli I-V ölçümleri oda sıcaklığında karanlık ve aydınlık ($10mW/cm^2$ ve $20mW/cm^2$) şartları altında kontakları arasına 12–1000 V arasında voltaj değerleri uygulanarak alınmıştır ve her bir materyalin logaritmik skalada akım voltaj karakteristikleri çizilmiştir. Bu karakteristiklerin incelenmesi sonucunda bakır oksit filmlerinin ohmik ve SCL iletim mekanizmalarına sahip olduğu görülmüştür.

Karanlık şartlarda BZ0, BZ1 ve BZ5 filmlerinin sığ tuzaklı yapıya sahip oldukları ve ohmik ile SCL iletim mekanizmalarının belirli voltaj aralıklarında etkin olduğu belirlenmiştir. BZ3 filmlerinin ise karanlıkta ohmik iletim mekanizmasına sahip olduğu ve tuzakların varlığını gösteren SCL iletim bölgesinin gözlenmediği tespit edilmiştir.

Aydınlık şartlarda filmlerin I-V karakteristikleri incelendiğinde üretilen filmlerin sığ veya derin tuzaklı yapıya sahip oldukları görülmüştür. Karanlık ve farklı aydınlık şartlar altında logaritmik ölçekte çizilen I-V karakteristikleri kullanılarak tüm filmlerin özdirençleri ve iletkenlikleri iki uç tekniği kullanılarak hesaplanmış ve filmlerin ışığa karşı duyarlılıkları incelenmiştir. Karanlıkta tüm filmlerin özdirenç değerlerin 10^4 mertebesinde olduğu ancak değer olarak Zn katkısı ile özdirenç değerlerinde küçük bir artışın olduğu belirlenmiştir. Bu durumun bakır oksit filmleri içerisine katkılana Zn elementinden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Zn elementi yapıda verici atom görevi yaptığı için Zn katkısı ile iletim bandındaki serbest elektron yoğunluğunun arttığını

ancak sistemin yük dengesinin sağlanabilmesi için valans bandındaki serbest hol yoğunluğunun azaldığını söyleyebiliriz.

Bakır oksit filmlerinin ışığa karşı duyarlılıklarını görmek için aydınlık ve karanlıktaki iletkenlik değerleri birbirleriyle kıyaslanmıştır. Filmlerin ışığa karşı ne derece duyarlı olduğu, 20 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında çizilen I-V karakteristiklerinden ohmik bölgeler gözlenmediği için iletkenlik değerleri hesaplanamadığından sadece 10 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı için belirlenmiştir. 10 mW/cm^2' lik aydınlatma şartı altında BZ0 filmlerinin özdirencinin %1 Zn katkısı ile mertebe olarak yüz kat arttığı ve %3 Zn katkısı ile özdirenç değerinin değer olarak azaldığı saptanmıştır. Buradan %1 Zn katkılı BZ1 filmlerinin ışıktan olumsuz etkilendikleri ve %3 Zn katkılı BZ3 filmlerinin ise ışığa karşı duyarlı oldukları tespit edilmiştir.

6.2. Sonuç

Bu çalışmada ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 250±5°C taban sıcaklığında ve farklı Zn konsantrasyonlarında elde edilen BZ0, BZ1, BZ3 ve BZ5 filmlerinin fiziksel özelliklerinin Zn katkı oranına bağlı olarak bir takım değişikler gösterdiği belirlenmiştir.

Bu çalışma filmleri çöktürmek için taban olarak mikroskop camları kullanılmıştır. Mikroskop cam yerine Si, kuartz gibi tabanların kullanılması halinde filmlerin fiziksel özelliklerinin daha iyi olacağını ve böylece daha kaliteli filmler elde edilebileceğini düşünmekteyiz.

Bu çalışmada, filmlerin elektrik ölçümlerinin alınması için, metal kontaklar film yüzeylerine düzlemsel formda oluşturulmuştur. Bunun yerine sandviç formda metal kontaklar yapılıp ölçümlerin alınması halinde, daha farklı, sağlıklı ve faydalı sonuçların elde edilebileceği inancındayız. Çünkü düzlemsel ölçümlerde iki metal kontak arasındaki mesafe mm iken, sandviç yapılarda μm mertebesinde olmaktadır.

Bu çalışmada filmleri üretmek için UKP tekniği kullanılmıştır. UKP tekniği ile elde edilen yarıiletken filmlerin fiziksel özellikleri taban sıcaklığı, püskürtme hızı ve süresi, taşıyıcı gaz, katkı miktarı ve türü gibi deney parametrelerine önemli derecede bağlıdır. Bu deney parametreleri değiştirilerek, sabit taban yerine döner taban kullanılarak, püskürtme başlığını tek boyutta ileri geri hareket ettirerek ve bir püskürtme başlığı yerine birden fazla püskürtme başlığı kullanarak daha kaliteli ve yüzeyleri homojen dağılımlı düzgün kalınlıklı filmlerin elde edilebileceğini düşünmekteyiz.

Katkılı ve katkısız bakır oksit filmlerinin özdirenç değerlerinin katkılama ve tavlama işlemleri ile daha da düşürüldüğü literatürde belirtilmektedir. Bundan dolayı bu çalışmada elde edilen bakır oksit filmlerinin elektriksel iletkenliklerinin azot veya hidrojen atmosferinde ya da termal tavlama ile önemli derecede değiştirilebileceğini düşünmekteyiz.

Bu çalışmada üretilen filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi sonucunda, seçilen katkı oranları içinde en olumlu etkinin %3 oranında Zn elementinin katkılanması halinde elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu filmlerin fotovoltaik güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılabileceğini düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

Afify, H.H., Momtaz, R.S., Badawy. W.A and Nasser, S.A., 1991(b), Some physical properties of flourine-doped SnO_2 films prepared by spray pyrolysis, Journal of Materials in Electronics, 2, 40-45.

Afify, H.H., Nasser, S.A. and Demian, S.E., 1991(a), Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Journal of Materials Sciencse: Materials in Electronics, 2, 152-156.

Akyüz, İ.,2005, CdO Filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 119s. (Yayımlanmamış).

Alkoy, E.M., kelly, J.M., 2005, The structure and properties of copper oxide and copper aliminium oxide coating prepared by pulsed magnetron sputtering of powder targets

Ammar, A.H., 2002, Studies on some structural and optical properties of Zn_xCd_{1-x} Te thin films,Applied surface Science, 201, 9-19.

Askeland, D.R., 1998, Malzeme bilimi ve Mühendislik malzemeleri, (Çev. M.Erdoğan), Nobel Yayın Dağıtım Ltd.şti.,Ankara,712s.

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

KAYNAKLAR (devam)

Aybek, F.,2002,$Cd_xNi_{1-x}S$ filmlerinin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 145s (Yayımlanmamış).

Barrett, C.S. and Massalski, T.B., 1980, Structure of Metals, Oxford: Pergamon, p204.

Beck, M.E. and Cocivera M., 1996, Thin-film copper indium diselenide prepared by selenization of copper indium oxide by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 272, 71-82.

Bilgin, V., 2003, ZnO Filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 165s. (Yayımlanmamış).

Blakemore, J.S.,1969,Solid state physics, W.B. Saunders Campany, USA, 391P.

Borzi, R.A., Stewart, S.J., Punte ,G., Mercader, R.C., Zysler R.D. and Tovar M., 2000, History-dependent magnetic properties in purew and Zn-doped cupric oxide, 77p.

Bouderbala, M., Hamzaoui, S., Stambouli, A.B. and Bouziane, H., 1999, Effects of the position subsratate upon the structural behaviour, electirical and optical properties of zinc-oxide films used in solar cells, Applied Energy, 64, 84-96.

Brushan, S. And Sharma, S.K.,1990,Sensitization effect in photoconductivity of CdS, Journal of Materials Sciencse: Materials in Electronics, 1, 165-168.

Choy, K.L. and Su, B.,2001, Growth behaviour microstructure of CdS thin films deposited by on electrostatic spray assited vapor deposition (ESAVD) process, Thin Solid Films,388, 914.

KAYNAKLAR (devam)

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

C.Ray, S., 2000, Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties

Cutillity, B.D.,1969, X- ışınlat-rı difraksiyonu, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 546s.

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

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

Goldstein, J.I. nad Yakowitz, H.,1975, Practical scanning electron microscopy, Plenum Pres, New York,582p.

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.

Ilıcan, S., 2001,Spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen In katkılı CdZnS filmlerinin özellikleri, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü, Eskişehir, 122s (Yayımlanmamış).

Pierson,J.F., Bilard, A., Wierdekehr, O., 2004; Reactive magnetron sputtering of cupper, siver and gold.

KAYNAKLAR (devam)

Morales,J., Sanchez, L., Martin, F., Romos-Barrado, J.R., Sanchez, M., 2004, Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolaysisi: a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells,151.

Morales,J., Sanchez, L., Martin, F., Romos-Barrado, J.R., Sanchez, M., 2004, Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolaysis in lithium cells,151.

Kao, K.C. and Hwang, W., 1979, Elecrtical transport in solids, International series in the Science of the Solid State, Pergamon Pres, Cilt 14, 663p.

Kim, H.,Pique, A., Harwitz, J.S.,Murata, H., Kafafi, Z.H., Gilmore, C.M. and Chrisey, D.B.,2000, Effect of aliminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emittig devices, Thin Solid Films, 377-378, 798-802.

Kittel, C., 1996, Katıhal fiziğine giriş, (Çev. B. Karaoğlu), Bilgi Tek Yayınları, İstanbul,434s.

Koelmans, H.,1971, Application of semiconducting thin films, Thin Solid Films, 8, 19-33.

Köse, S., 1993, Spray-pyrolysis metodu ile elde edilen $Cd_{1-x}Zn_xS$ filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 112s (Yayımlanmamış).

Krishnakumar, R., Subramonian, V., Ramprakash, Y. And Lakshmanan, A.S.,1987, Thin film preparation by spray pyrolaysis for solar cells, Materials Chem. Phys. , 15, 385-395.

KAYNAKLAR (devam)

Lampert, M.A. and Mark, P., 1970 Current injection in solid, academic Pres, USA,347p.

Liu, Q., Liang, Y., Liu, H., Hong, J., Xu, Z., 2005, Soluiton phase synthesis of CuO nanorods,Chem.Phys.89.

Mamazza.Jr, R., Morel D.L. and Frekides, C.S., 2005, Transparent conducting oxide thin films of Cd_2SnO_4 prepared by RF magnetron co-sputtering of the constituent binary oxides, Thin Solid Films, 484, 26-33.

McKelvey, J.P., 1966, Solid satate and semiconductor physics, Harper & Row Ltd., London, 512p.

Nag, B.R., 1980, Electron tarnsport in compound semiconductors, Spriger-Verlag, Berlin Heildelberg, New York, 461p.

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

Natsume, Y. And Sakata, H., 2000, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, Thin Solid Films, 372, 30-36.

Onaran, K., 2000, Malzeme Bilimi , bilim Teknik Yayınevi, 383s.

Özsan, M.E., Johnson, D.R., Sadeghi, M., Sivapathasudaram, D., Googlet, G., Furlong, M.J., Peter, L.M. and Shingleton, A.A., 1996,Optical and electrical characterization of CdS thin films, Journal of Materials Sciencse: Materials in Electronics, 7,119-125.

KAYNAKLAR (devam)

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

Pankove, J.I., 1971, Optical process in semiconductors, Solid State Physical Electronics Series, Prentice-Hall, N.J., 422p.

Paraguay D, F., Estarda L, W., Acosta N, D.R., Andratde, E. and Yoshida, M.M.,1999, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained spray pyrolysis, Thin Solid Films, 350, 192-202.

Park, S.S and Mackenzie, J.D., 1995, Sol-gel-derived thin oxide thin films, Thin Solid Films, 258, 268-273.

Saravanan, P., Alam Sarfaraz and Mathur G.N., 2005, Aliquid-liquid interface technique to form films of CuO nanowhiskers

S.Chaudhary, Yatendra, Agarwal, a., Shrivastav, R.S atsangi, V., Dass. ,Sahab, 2003, Astudy on the photoelectrochemical properties of copper oxide thin films

Smith, R.A., 1959, Semiconductors, Cabridge Universty Pres, New York,494p.

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

Sing, J., 1995, Semiconductor optoelectronics, McGraw-Hill, Inc., USA, 725p.

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

KAYNAKLAR (devam)

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

Terrier, C., Chatelon, J.P. and Roger, J.A., 1997, Electrical and optical properties of $SbSnO_2$ thin films obtained by sol-gel metod, Thin Solid Films, 295, 95-100.

Thobor, A. and Pierson J.F., 2003, Properties and air annealing of paramelaconite thin films, Thin Solid Films, 121.

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

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

http://www.matter.org.uk

http://www.colorado.edu/~bart