

**İNDİYUM KATKILI ZnO İNCE FİLMLERİNİN
BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

Barış DEMİRCİ
Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı
Ağustos- 2006

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Barış Demirci' nin "**İndiyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri**" başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki ,Yüksek Lisans Tezi 26.07.2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı- Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard. Doç. Dr. SALİHA ILICAN
Üye	: Doç Dr. YÜCEL ŞAHİN
Üye	: Yard. Doç. Dr. MÜJDAT ÇAĞLAR

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

**Desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen
Sevgili Annem ve Babam
için**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İNDİYUM KATKILI ZnO İNCE FİLMLERİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Bariş DEMİRCİ

Anadolu Üniversitesi

Fen bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Yard. Doç. Dr. Saliha ILICAN

2006, 62 Sayfa

Katkısız çinko oksit (ZnO) ve indiyum-katkılı çinko oksit (IZO) ince filmleri cam tabanlar üzerine püskürtme yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. In katkılanmasıyla yapısal, elektriksel ve optik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. ZnO ince filmlerinin kristal yapısı ve tercihli yönelimleri x-ışını kırınım spektrumlarında belirlenmiştir. Bu spektrumlarından elde edilen bütün filmlerin polikristal yapıda olduğu görülmektedir. Yapılanma katsayısı ve tanecik boyutu ince filmler için hesaplanmıştır. Filmlerin optik absorpsiyon spektrumları 200-900 nm dalga boylu spektrofotometrik olarak ölçülmüş; yasak enerji aralıkları, Urbach parametreleri ve optik sabitler (kırılma indisi, sönüm katsayısı ve dielektrik sabitleri) hesaplanmıştır. Elektriksel parametreler Van der Pauw methodu kullanılarak elde edilmiştir. Optikelektronik aygıtlara uygulamasında, geçirgenliği yaklaşık %89, ve öz direnci 11,71 Ωcm gibi düşük bir değer olan %3 indiyum katkılı ZnO tercih edilir. Bu filmin öz direncinin, UV lambası ile aydınlatılarak yapılan ölçüm sonucunda 1,66 Ωcm değerine düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak, ZnO filmine indiyum katkılандığında, filmin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelir.

Anahtar Kelimeler: Yarıiletkenler, İndiyum katkılı ZnO, Püskürtme yöntemi, Yasak enerji Aralığı, X-ışınları kırınım spektrumu, Van der Pauw Metodu

ABSTRACT**Master of science Thesis****SOME PHYSICAL PROPERTIES OF
INDIUM DOPED ZnO THIN FILMS****Bariş DEMİRCİ****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program****Supervisor: Assist. Prof. Dr. Saliha ILICAN****2006, 62 pages**

Non-doped zinc oxide (ZnO) and indium-doped zinc oxide (IZO) thin films have been deposited onto glass substrates by the spray pyrolysis method. The variations of the structural, electrical and optical properties with the indium incorporation were investigated. The crystal structure and orientation of the ZnO thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD) patterns. From these patterns, it is seen that all the deposited films are polycrystalline in nature. The texture coefficient and grain size were evaluated for the thin films. The optical absorbance through the films was measured spectrophotometrically in the wavelength range 200–900 nm; the optical energy gap, Urbach parameters, and optical constants (refractive index, extinction coefficient, and dielectric constants) was estimated. The electrical parameters were obtained by the Van der Pauw method. The ZnO thin film doped with 3 % indium, presents the low resistivity $11.71 \Omega\text{cm}$ associated to a high transmittance $\sim 89\%$, characteristics required for application on optoelectronic devices. This film is illuminated by the UV lamp, the its resistivity value decreases to $1.66 \Omega\text{cm}$. Consequently, it was seen that indium incorporation makes a significant change on the structural, optical and the electrical properties.

Key words: Semiconductors, Indium doped ZnO, Spray Pyrolysis method, Optical band gap, X-ray diffraction patterns, Van der Pauw method

TEŞEKKÜRLER

Öncelikle bilimsel üslubundan yararlandığım ve bu çalışmada desteğini esirgemeyen saygı değer hocam Yard. Doç. Dr.Saliha ILICAN' a,

Çalışmamda desteğini esirgemeyen Yard. Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR ve Yard. Doç. Dr. Yasemin ÇAĞLAR' a,

Eğitimim ve çalışmam süresince desteğini esirgemeyen değerli aileme,
Eğitim hayatım boyunca bilgi ve bilimsel kültürümün gelişmesine katkıda bulunan tüm hocalarıma,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Barış DEMİRCİ

Ağustos, 2006

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜRLER.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1.GİRİŞ	1
1.1.Giriş.....	1
1.2.Katıların Bant Oluşumu.....	2
1.3.II-VI Birleşikleri.....	3
2.YARIİLETKENLER	5
2.1 Yarıiletkenler.....	5
2.1.1 Katkılı yarıiletkenler.....	6
2.2.Çinko Oksit (ZnO).....	9
2.2.1.Çinko oksidin tarihsel gelişimi.....	9
2.2.2.Çinko oksit ince filmlerin kullanım alanları.....	9
2.2.3. Çinko oksit bileşiğinin özellikleri.....	10
2.3. İnce Filmler.....	13
2.3.1. Neden ince filmler?	13

3.DENEY	15
3.1. İnce Film Elde Etme Metotları.....	15
3.1.1. Püskürtme metodu.....	15
3.1.2.Püskürtme kabini.....	18
3.1.3.Püskürtme başlığı (Spray-head).....	19
3.1.4. Püskürtme basıncı.....	20
3.1.5.Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü.....	21
3.1.6.Çözelti akış hızı.....	21
3.2 Deneyin Yapılışı.....	21
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması.....	23
3.4.Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları.....	24
4.YAPI ANALİZ ÇALIŞMASI	25
4.1 X-Işınları.....	25
4.2. Bragg Yasası.....	27
4.3. Elde Edilen İnce Filmlerin X-Işını Kırınım Spektrumları.....	29
4.4 Örgü Sabitleri, Tanecik Boyutu ve Yapılanma Katsayısı.....	31
5.OPTİK METOD	34
5.1 Giriş.....	34
5.2. Temel Absorpsiyon Olay.....	34
5.2.1.Direkt bant geçişi.....	35
5.2.2. İndirekt bant geçişi.....	36
5.3. Optik Sabitler.....	38
5.4. Urbach Parametresi.....	41
5.5. Elde Edilen İnce Filmlerin Temel Absorpsiyon, Geçirgenlik ve Yansıma Spektrumları	42
5.6. Elde Edilen İnce Filmlerin Yasak Enerji Aralıkları ve Urbach Enerjileri.....	43
5.7. Elde Edilen İnce Filmlerin Optik Sabitleri.....	45

6 .ELEKTİRKSEL İLETKENLİK	48
6.1. Giriş.....	48
6.2. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik.....	48
6.3. Prob Yöntemleri ile Özdirenç Ölçülmesi.....	49
6.4. Elde Edilen İnce Filmlerin Van der Pauw Metodu ile Özdirenç Ölçümü.....	53
7.TARTIŞMA VE SONUÇ	57
KAYNAKLAR.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Karbon atomunun enerji band oluşumu.....	2
1.2. Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı.....	3
2.1. Bir yarıiletkenin (a) $T' = 0$ K'de (b) $T' > 0$ K'de şematik enerji- bant diyagramı.....	5
2.2. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler.....	6
2.3. Bir yarıiletkende donör enerji seviyesi.....	7
2.4. Bir yarıiletkende akseptör enerji seviyesi.....	8
2.5. Hekzagonal yapıdaki ZnO birleşği.....	11
3.1. Püskürtme Deney Seti.....	16
3.2. Püskürtme yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ile püskürtme konisinin şematikgösterim.....	20
4.1. X-ışını kınımında gelen ve kırınımına uğramış ışınlar.....	27
4.2. Difraksiyon açısı.....	28
4.3. 450 ⁰ C'de elde edilen filmlerin x-ışını kırınım spektrumları.....	30
5.1. Yarıiletkenlerde gelen ışığın dalga boyuna karşı absorpsiyon grafiği..	35
5.2. Bir yarıiletkende direkt bant geçişinin şematik gösterimi.....	37
5.3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişinin şematik gösterimi.....	38
5.4. Işının materyale dik gelmesi durumunda soğurulma, geçirilme ve yansıma süreci.....	40
5.5. Elde edilen ince filmlerin absorpsiyon spektrumları.....	42
5.6. Elde edilen ince filmlerin $(\alpha h' \nu)^2 \sim h' \nu$ grafiği	43
5.7. Elde edilen filmlerin Urbach grafikleri	44
5.8. ZnO ve IZO3 ince filmlerinin (a) %Geçirgenlik ve (b) %Yansıma spektrumları.....	45
5.9. ZnO ve IZO3 ince filmlerinin dalgaboyuna karşı (a) kırılma indisi ve (b) sönüm katsayısı grafikleri.....	46
5.10. ZnO ve IZO3 ince filmlerinin dalgaboyuna karşı (a) ϵ_1 ve (b) ϵ_2 grafikleri	47
6.1. İki-problu yöntemle öz direnç ölçme devresi.....	49

6.2.	Dört-prob yöntemiyle öz direnç ölçme devresi (GK güç kaynağıdır)...	50
6.3.	Van der Pauw yöntemiyle öz direnç ölçümünde kontakların yerleştirilmesi.....	51
6.4.	$f(R_1/R_2)$ düzeltme fonksiyonunun grafiği.....	52
6.5.	Van der Pauw yöntemi ile öz direnç ölçümlerinde kullanılan örneklerin geometrik formları.....	52
6.6.	Katkısız ZnO ince filminin (a) karanlık ortamda, (b) aydınlık ortamda akım-voltaj grafiği.....	54
6.7.	IZO3 ince filminin (a) karanlık ortamda, (b) aydınlık ortamda akım-voltaj grafiği.....	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Çinko oksitin bazı fiziksel özellikleri.....	12
4.1. Elde edilen ince filmlerin 2θ ve d-değerleri.....	31
4.2. Elde edilen ince filmler için hesaplanan a ve c örgü sabitleri.....	32
4.3. Elde edilen ince filmlerin bağıl pik şiddetleri (I' / I'_{\circ}) ve yapılanma katsayı değerleri (TC(hkl)).....	33
5.1. Elde edilen ince filmlerin yasak enerji aralıkları (E_g) ve Urbach parametreleri(E_U).....	45
6.1. Elde edilen ZnO ve IZO3 filmlerinin karanlık ve aydınlık ortamlardaki direnç değerleri.....	53
6.2. ZnO ve IZO3 filmlerinin karanlık ve aydınlık ortamlardaki öz direnç ve elektriksel iletkenlik değerleri.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a	: Örgü sabiti
A	: Absorbans
B	: Yarı pik genişliği
c	: Örgü sabiti
$c_{ışık}$: Işık hızı
d	: Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
e	: Elektronun yükü
eV	: Elektron volt
E	: Elektrik alan
E_a	: Akseptör enerji seviyesi
E_c	: İletim bandının minimum enerji seviyesi
E_d	: Donör enerji seviyesi
E_F	: Yarıiletkenin fermi enerji seviyesi
E_f	: Son durum enerji seviyesi
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_i	: İlk durum enerji seviyesi
E_U	: Urbach parametresi
$f(E)$: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
G	: Tane boyutu
h	: Örgü parametresi
h'	: Planck sabiti
I	: Materyali geçen elektromagnetik dalganın şiddeti
I_0	: Materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddeti
I_k	: Akım şiddeti
J	: Akım yoğunluğu
k	: Sönüm katsayısı
k_B	: Boltzmann sabiti
L	: İletkenin uzunluğu
λ	: Gerilim kontakları arasındaki uzaklık

m_e^*	: Elektronun etkin kütlesi
m_k^*	: Holün etkin kütlesi
n_e	: İletim bandındaki elektron yoğunluğu
n	: Kırılma indisi
n'	: Kırılma indisinin kompleks kısmı
p	: Valans bandındaki hol yoğunluğu
ρ	: Özdirenç
p_f	: Film yoğunluğu
R	: Direnç
R_y	: Yansıma
s	: Cam tabanın yüzey alanını
S	: İletkenin kesit alanı
T'	: Sıcaklık
T	: Geçirgenlik
v_e	: Elektronun sürüklenme hızı
v_h	: Holün sürüklenme hızı
V	: Uygulanan voltaj
x	: İnce filmin kalınlığı
α	: Lineer absorpsiyon katsayısı
α_o	: Absorpsiyonun başladığı andaki absorpsiyon katsayısı
θ	: Bragg açısı
Δm	: Filmin kütlesi
ϵ_0	: Boşluğun permitivitesi
ϵ_r	: Materyalin dielektrik sabiti
ϵ_1	: Dielektrik sabitinin gerçel kısmı
ϵ_2	: Dielektrik sabitinin sanal kısmı
ν	: Frekans
λ	: Dalgaboyu
λ_g	: Gelen fotonun dalga boyu
σ	: Elektriksel iletkenlik
μ	: Mobilite

1.GİRİŞ

1.1. Giriş

Günümüz teknolojik ve bilimsel araştırmalarında önemli bir yer tutan ince katı filmler üzerine çalışmalar, 1950’li yıllardan günümüze kadar çeşitli metotlarla devam ede gelmiştir. Günümüzde modern cihazlar kullanılarak çeşitli metotlarla elde edilen filmler ile onların yapıları, elektriksel ve optik özellikleri ve bunlar arasındaki ilişkinin araştırılması sonucunda birçok yeni kullanım alanı (güneş pilleri, ışık yayan diyotlar (LED), dekoratif kaplamalar da ve gece görüş dürbünleri gibi) geliştirilmiştir.

Başta cam olmak üzere tabanlar üzerine çok iyi yapışan, fiziksel ve kimyasal dış etkenlere karşı son derece dayanıklı olan bu filmler çeşitli metotlarla hazırlanabilir. Uygun cins ve miktarda katkıların ilavesiyle bu filmlerin elektriksel iletkenliği arttırılmaktadır [1].

Önceleri çinko oksit sadece boya maddesi olarak kullanılmaktaydı. Günümüzde gerek endüstride gerekse araştırma çalışmalarında çok geniş kullanım alanları sebebiyle bu alandaki çalışmalar yoğunlaşmıştır. Çinkonun doğada bol miktarda bulunması ve ucuz olması nedeniyle bir tercih sebebidir.

Püskürtme (spray pyrolysis) metodu ince film elde etme metotları arasında en kolay ve en ucuz olan metottur. Püskürtme metodu, oldukça basit yapıda olmasından, gerekli tertibat yönünden daha ekonomik olmasından, üretim işleminde müdahale için elverişli yapıda olmasından, ince film üretimi için vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması ve üretim işleminin adım adım takip edilebilmesinden dolayı diğer metotlara göre çok daha avantajlıdır. Ayrıca bu metot n-tipi ve p-tipi katkılamaya da izin verir.

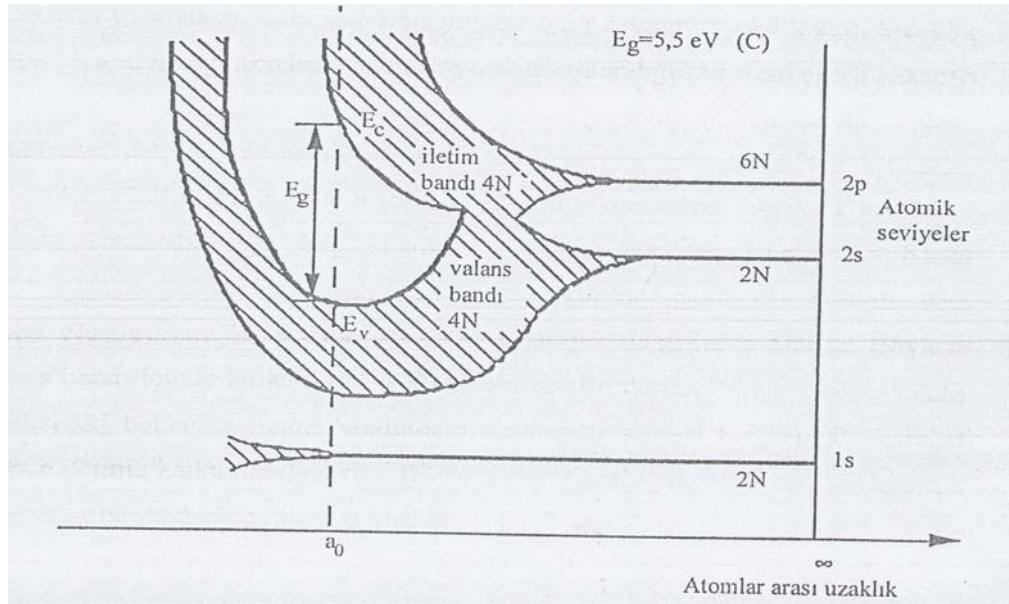
Periyodik cetvelin IIB grup elementlerinden olan Zn, Cd, Hg ile VIA grup elementleri olan O, S, Se ve Te kendi aralarında on iki tane ikili bileşik oluştururlar. Ayrıca bu bileşikler ile üçlü, dörtlü, hatta beşli bileşikler de oluşturulmaktadır. Yasak enerji aralıklarının geniş bir bölgeyi kapsamamasından dolayı teknolojiye ve bilimsel çalışmalarda oldukça fazla kullanılmaktadır. Bunlar, infrared dedektörlerin görüntü sistemleri, yüksek enerjili radyasyon

dedektörleri, televizyon ve kamera tüplerindeki fotoiletken görüntü detektörleri, güneş pilleri, lazerler, elektrolüminesans diyotlar gibidir.

1.2. Katıların Bant Oluşumu

Elektriksel iletim katıyı oluşturan atomlara ve bunların katı içerisindeki dizilişlerine bağlıdır. Eğer katıyı oluşturan atomlar belirli bir düzen içerisinde dizilmişlerse bu yapıya kristal yapı denir. Atomlar katı içerisinde rasgele dizilmişlerse bu yapıya amorf yapı denir.

Bir atomda elektronlar kuantum koşullarına uygun kesikli seviyelerde ve bu seviyelerde Pauli ilkesine uygun olarak dizilirler. Örneğin karbon atomu için elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. En dış yörüngede 2 tanesi s seviyesinde, serbest haldeki atomlar kristal yapıyı oluştururlarken karşılıklı bağlanma kuvvetleri etkili hale gelir. Bu durumda enerji düzeyleri yarılmalara uğrayarak enerji bantlarını oluştururlar. Örnek olarak karbon atomunun enerji-atomlar arası mesafeye göre band yapısı Şekil 1.1' de gösterilmiştir [2].



Şekil 1.1. Karbon atomunun enerji band oluşumu [2]

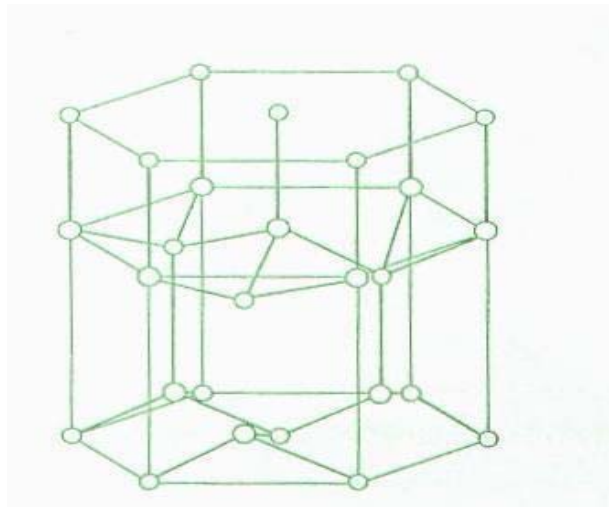
1.3. II-VI Bileşikleri

II-VI bileşiklerinin enerji bant aralığı 1,8-4 eV arasında değişmektedir. II-VI bileşiklerinden olan yarıiletkenler, hem kübik (sphalerite) hem de hekzagonal (wurtzite) kristal yapıda kristallenmektedir. Kübik yapıda ikili bileşiği oluşturan atomlardan biri, diğer türün dört atomu tarafından eşit uzaklıkta olacak şekilde çevrilmiştir ve bu dört atom bir tetrahedronun köşelerini oluşturmaktadır.

Komşu atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki yüzey merkezli kübik yapıdan oluşmuştur. Her kübik örgü aynı tür atomlar tarafından meydana getirilmiştir. İki kübik örgü birbirine paralel olarak diğer küpün gövde merkezinden geçen köşegenin üzerinde ve köşegen uzunluğunun dörtte biri uzaklıkta yerleşmiştir. Kübik kristal yapı, fcc örgü simetrisine sahiptir. Örgü sabiti, kübik örgünün kenar uzunluğu olan (a) kadardır. Kristalin birim hücre başına düşen atom sayısı ise $8/a^3$ tür.

Hekzagonal yapıdaki atomların yerleşim düzeni ise kübik yapıya benzemektedir. Bu yapıda ise bir atom, diğer türün dört atomu tarafından tetrahedral olarak çevrilmiştir. Fakat tetrahedronlar öyle yönelmişlerdir ki, atomların yerleşim düzeni iç içe geçmiş iki sıkı-paketlenmiş hekzagonal örgüden oluşmuştur (Şekil 1.2).

İki örgü aynı eksene sahiptir, fakat bunlardan biri diğerine göre yer değiştirmiştir. Dolayısıyla hekzagonal yapı, iki temel atomlu sıkı paketlenmiş hekzagonal yapı gibi değerlendirilebilir.



Şekil 1.2. Hekzagonal (wurtzite) kristal yapı [3]

Sıkı-paketlenmiş hekzagonal yapı bir atomu $(0,0,0)$ da ve diğeri $\frac{2a_1}{3} + \frac{a_2}{3} + \frac{c}{2}$ vektörünün ucunda yer alan iki temel atomlu hekzagonal bir uzay örgüsüdür. Orjin olarak hekzagonalin yüzey merkezi seçilmiştir. Hekzagonalin kenar uzunluğu a ve a/c ise $(8/3)^{1/3}=1,63'$ tür.

Temel dönüşüm vektörleri tarafından oluşturulan hücrenin köşelerindeki atomlar sekiz komşu hücre tarafından paylaşılır. Dolayısıyla hekzagonal örgüdeki böyle bir hücre bir tek atoma sahiptir. Sıkı-paketlenmiş yapıda bu sayı iki, hekzagonal yapıda ise dördür. Hekzagonal yapının birim hücre hacmi $\sqrt{3}a^2c/2$ ve birim hücre başına düşen atom sayısı $8(\sqrt{3}a^2c)^{-1}$ dir.

Hem kübik hem de hekzagonal yapıdaki atomlar, tetrahedral örgü simetrisine göre dizilmişlerdir. Bu iki yapıda da bir atomun en yakın komşusu olarak diğeri türden dört tane atom, en yakın ikinci komşu olarak aynı tür atomdan vardır. Hekzagonal yapıda c eksenini boyunca atomların yerleşim düzeni, kübik yapıda $\langle 111 \rangle$ doğrultusu boyunca olan atomların yerleşim düzenine benzemektedir. Hekzagonal yapıdaki atomlar c eksenini boyunca kutuplanmışlardır. Fakat hekzagonal yapı uniaxial bir simetriye sahiptir. Dolayısıyla bu yapıdaki kristaller piezoelektrik olmalarının yanında pyroelektriktirler.

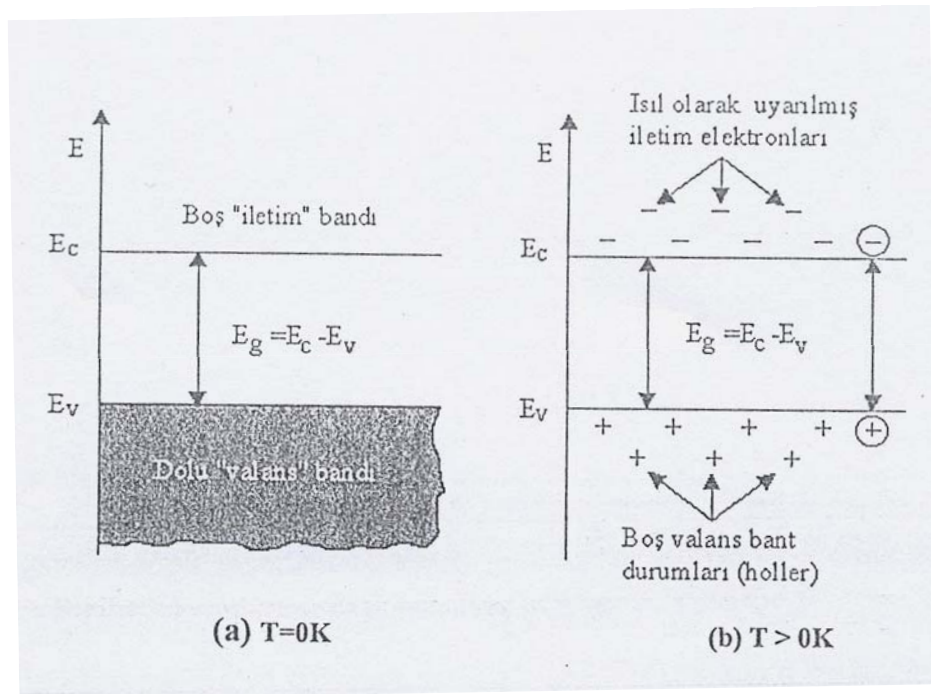
Kübik ve hekzagonal yapının örgü uzayı birbirine benzemektedir. Fakat kübik ve hekzagonal yapılar piezoelektrik ve pyroelektrik özellikleri bakımından birbirinden ayrılırlar. Kübik ve hekzagonal yapı arasındaki benzerlikten dolayı, II-VI bileşiklerinin enerji bant yapıları birbirine benzemektedir [3].

2. YARIİLETKENLER

2.1. Yarıiletkenler

Katılar elektriksel ve optik özelliklerine göre, iletkenler, yarıiletkenler, yalıtkanlar olmak üzere üç grupta toplanır. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği (oda sıcaklığında) yalıtkanlara göre daha iyi, iletkenlere göre daha zayıftır. Yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran en belirgin özellik, sıcaklık arttıkça iletkenliğin artmasıdır. İletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Mutlak sıfırda ($T'=0\text{ K}$ ' de) yarıiletkenler iyi bir yalıtandır. Bir yarıiletkende, mutlak sıcaklıkta, elektronik durumları tamamen dolu olan bir valans bandı ile bu battan yasak enerji aralığı kadar yukarıda tamamen boş olan iletim bandı vardır.

$T'=0\text{ K}$ ' de yarıiletkenin elektronları valans bandında bulunduğu için elektriksel iletim gözlenmez ve bu sıcaklıkta yarıiletken mükemmel bir iletken gibi davranır (Şekil 2.1.a). Sıcaklık $T'=0\text{ K}$ ' den itibaren yükselirse, en az yasak enerji aralığı kadar ısı enerjisi kazanan elektronlar valans bandan iletim banttan geçerler (Şekil 2.1.b).



Şekil 2.1. Bir yarıiletkenin (a) $T'=0\text{ K}$ ' de (b) $T'>0\text{ K}$ ' de şematik enerji-bant diyagramı [4

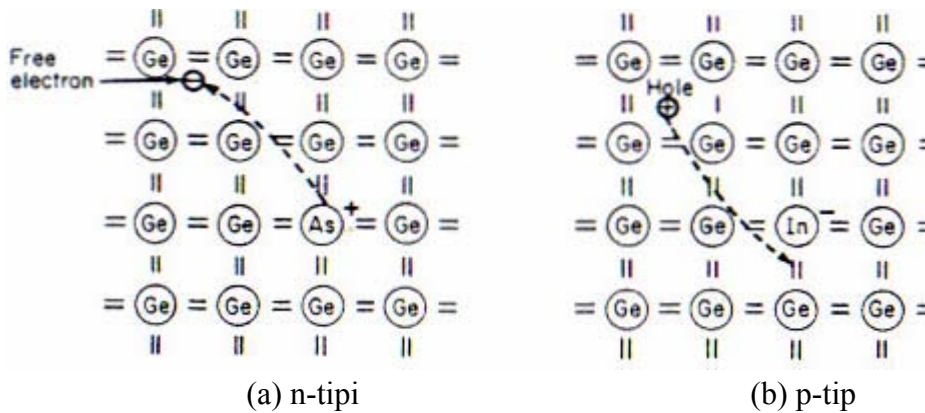
Elektriksel iletimleri üzerine yapılarının etkisi oldukça büyüktür. Kristal yapıda bandlar oluştuğundan sonra bandlar arası elektron geçişleri Pauli ilkesini ve istatistiksel dengeyi sağlayıncaya kadar devam eder. Değerlik bandı ile iletim bandı aralığına yasak enerji aralığı (E_g) denir.

Yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı 4 eV' dan daha küçüktür. Mutlak sıfır sıcaklığında yarıiletkenlerin iletim bandı tamamen boş, değerlik bandı elektronlarla tamamen doludur.

Yarıiletkenlerde elektriksel iletim, iletim bandındaki elektronlar ve değerlik bandındaki hollerle (elektronların boş bıraktığı yerler) sağlanır. Yarıiletkenlerin tipi iletim bandındaki elektronların ve değerlik bandındaki hollerin yoğunluklarına bakılarak belirlenir. İletim bandındaki elektron yoğunluğu değerlik bandındaki hol yoğunluğuna eşit ise bu yarıiletkenlere has, eşit değilse has olmayan yarıiletken denir [4, 5].

2.1.1. Katkılı yarıiletkenler

Yarıiletken içerisine yapılan katkılamadan sonra, elektriksel özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelir. Bu durumda istenilen özellikte yarıiletken elde etmek için, yarıiletken içerisine belirli oranda safsızlık atomları katılır. Yarıiletkenler katkılama işleminden sonra n-tipi yada p-tipi özellik gösterirler. Şekil 2.2' deki gibi n-tipi yarıiletkenlerde yarıiletkenler donör atomlarıyla, p-tipi yarıiletkenlerde yarıiletkenler akseptör atomları ile katılır.

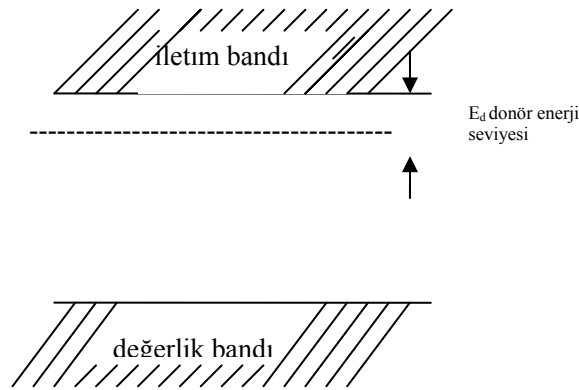


Şekil 2.2. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler [6]

n-tipi yarıiletkenlerin çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlardır. Bu durumda yarıiletken donör atomlarıyla katkılanmıştır. Örneğin IV. grup elementlerinden Si kristalin V. grup elementlerinden biri (P, As, Sb,...) katkılanarak n-tipi Si yarıiletkeni elde edilir.

Katkılama atomu olarak kullanılan V. grup elementlerinin son yörüngelerinde beş değerlik elektronu vardır. Si kristalinin V. grup elementlerinden P ile katkılandığını göz önüne alalım. Silisyumun son yörüngesinde dört değerlik elektronu ve katkı elementi olan fosforun beş değerlik elektronu vardır. Kristal içerisinde fosfor atomunun dört elektronu silisyum atomunun dört elektronu ile kovalent bağ yapar. Fosfor atomunun beşinci elektronu fosfor atomuna zayıf elektriksel kuvvetle bağlıdır. Bu durumda küçük enerjilerle fosfor atomu iyonlaşabilmektedir. Bu elektron kristal içerisinde fosfor atomundan bağımsız hareket edebilmektedir. Fosfor atomu silisyum kristaline bir elektron vermiştir, başka bir deyişle fosfor atomu donör atomudur. Donör atomu ile katkılanan silisyum kristali n-tipi yarıiletken özellik gösterir. Donör atomlarının yarıiletken içerisinde buldukları enerji seviyesi iletim bandının alt sınırına yakındır. Bu durum küçük enerjilerde donör atomlarının iyonlaşmasıyla elektronların iletim bandına geçeceğini gösterir. Şekil 2.3' te donör iyonlarının enerji seviyeleri gösterilmiştir.

n-tipi yarıiletkenin çoğunluk taşıyıcıları (n_n) elektronlar, azınlık taşıyıcıları (p_n) hollerdir. Elektron yoğunluğu donör yoğunluğuna bağlı olarak, elektronların elektriksel iletkenliğe katkısı hollerden daha fazla olacaktır.

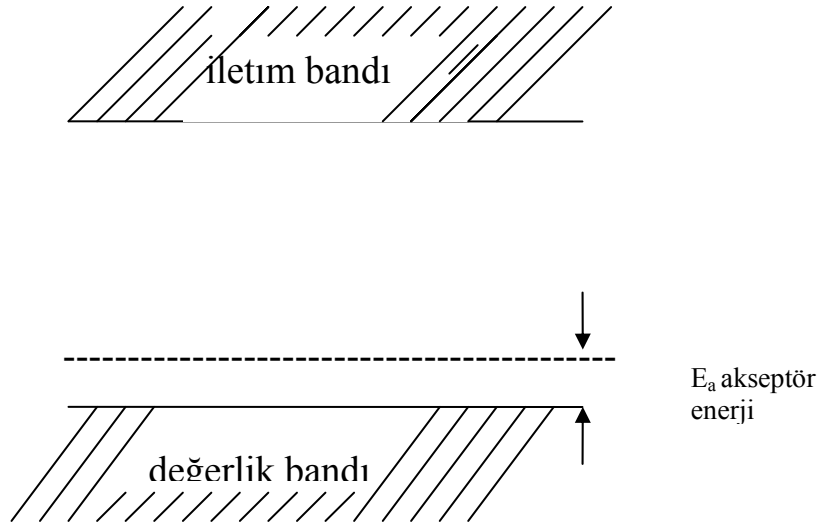


Şekil 2.3. Bir yarıiletkende donör enerji seviyesi [6]

p-tipi yarıiletken için de silisyum kristalini örnek alabiliriz, ancak burada silisyum kristaline akseptör atomları katılacaktır. Akseptör atomları periyodik tablonun III. grup (B, Ga, Al, In,...) elementleridir.

Silisyum kristalini p-tipi yapmak için belirli oranda bor atom ile katıldığını düşünelim. Bor atomu silisyum atomu ile kovalent bağ yapar, ancak bu bağlanma için bir elektron eksikliği vardır, bunu da diğer Si-Si bağlarından bir elektronu yakalayarak yapar. Burada bor atomu akseptördür, başka bir deyişle ortamdaki elektronu yakalamıştır. Elektron yakalanması bir holün oluştuğunu gösterir. Akseptör iyonlarının enerji seviyeleri değerlik bant sınırlarına yakındır. Şekil 2.4' te akseptör iyonlarının enerji seviyeleri gösterilmiştir.

p-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları holler (p_p), azınlık taşıyıcıları ise elektronlardır (n_p). Hol yoğunluğu akseptör yoğunluğuna bağlı olarak, hollerin elektriksel iletkenliğe katkısı elektronlardan daha fazla olacaktır [7].



Şekil 2.4. Bir yarıiletkende akseptör enerji seviyesi [6]

2.2. Çinko Oksit (ZnO)

2.2.1. Çinko oksitin tarihsel gelişimi

Çinko oksit önceleri sadece boya maddesi olarak kullanılır ve beyaz çinko çin beyazı veya çiçek beyazı olarak adlandırılırdı ve çinko oksit bakırın eritilmesinden ortaya çıkan bir yan ürün olarak bilinmekteydi. Romalılar ise cadmia olarak adlandırmışlar ve prinç elde etmekte ve melhem yapımında kullanıyorlardı. Bununla birlikte Roma' daki tüm kimyacılar cadmia'nın altına dönüştürülebileceğini düşünmüşlerdir [8].

18. yüzyılın ortalarında, Alman kimyacı Cramer cadmia'nın metal çinkonun yanmasından (ısı ve ışık veren oksitlenme) elde edildiğini keşfetmiştir. Courtois Fransa' da 1781' de beyaz çinkoyu üretmeye başladı, fakat 1840' a kadar sanayide kullanılmadı, bu tarihten itibaren Reclaire tarafından sanayide kullanılmaya başlanmıştır. Sülfür gazından etkilenmemesi (siyahlaşmaması), toksit madde içermemesi ve iyi saklanabilmesi nedeniyle kurşun oksidin yerini almıştır [9].

1850' li yıllarda New Jersey deki S. Wethrill şirketi tarafından geliştirilen metot ile fırın içinde yüksek ısıda çinkoyu ısıtarak çinko kuru haline getirdiler ve fırın dışına çıkarılan kor halindeki çinkonun havadaki oksijenle temasa geçmesiyle çinko oksit elde etmişlerdir. Bu metot geliştirilmiş fakat günümüzde yaygın olarak kullanılmamaktadır. 19. yüzyılın ikinci yarısı süresince, kauçuğun eboniteleştirme mekanizmasını kısaltmak için kullanılmış, 1906 yılında ilk eboniteleştirme organik hızlandırıcılarının bulunması ile bu malzemelerin içinde aktivatör görevi gören çinko oksidin önemini artırmıştır [10].

2.2.2. Çinko oksit ince filmlerinin kullanım alanları

Saydam ve oldukça iletken ince film çalışmaları gerek endüstride gerekse araştırma çalışmalarında çok geniş kullanım alanları sebebiyle bu alandaki çalışmalar yoğunlaşmıştır. Maliyeti düşürmek ve alternatif malzeme eklemek için yapılan çalışmalar sonunda çinko oksit ve çinko oksit esaslı filmlerin benzer

özelliklere sahip olduğu ve benzer uygulama alanlarında kullanılabileceği görülmüştür.

Kaplamaların elektronik cihazlarda çok yaygın uygulama alanları bulması bu malzemelerin film oluşturma ve yapısal özelliklerine ilişkin araştırmalarda ilgi çekmiştir. Burada örnek olarak, güneş pilleri, güneş ısı kollektörleri, gaz sensörleri vs. gibi elektronik cihazlar sayılabilir. Bu malzemelerin, kızıl ötesinde yüksek yansıtıcılık özelliklerinin yanı sıra güneş spektrumunda yüksek oranda saydam oluşları bunları saydam ısı yansıtan malzemeler olarak oldukça çekici kılmaktadır. Bu türden özel olarak seçilen filmler, cam izolasyonunda ve lambalarda termal izolasyonda çok yaygın olarak kullanım alanlarına sahiptir.

Optik iletişim sistemlerinde son zamanlarda 1,3 μm ' lik ışık kaynaklarından yararlanılması yakın IR fotoelektrik ve ışık yayan cihazlarda yoğun ilgi görmüştür. ZnO esaslı ince filmler (Al, In vb. ile katkılanan filmler) ayrıca bu yakın IR dalga boyu aralığında çalışan cihazlar için bir saydam ve iletken elektrot olarak da kullanılabilir.

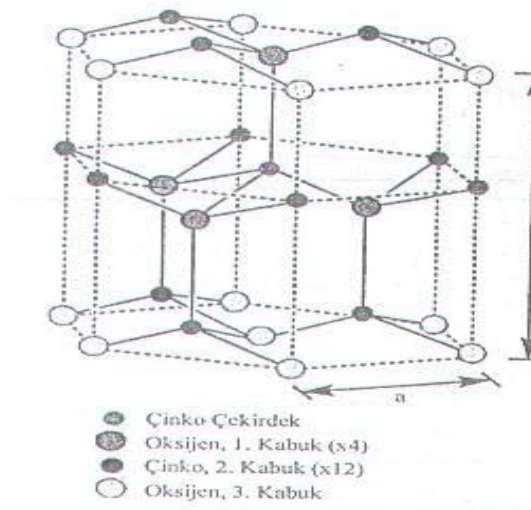
Ana uygulama alanlarının yanı sıra, saydam iletken filmler artık arabaların ön camlarını dondan ve buğulanmaktan korumak için rezistans tabakalarının üretimi, optoelektronik cihazların geliştirilmesinde ışık ileten cihazlar, optik dalga güdümlü elektro optik modülatörler, fotoelektrokimyasal pillerde fotokatot, yörüngeli uydularda sıcaklık kontrol kaplamaları üzerinde antistatik yüzey tabakaları ve elektrolüminans uygulamalarda yüzey tabakaları gibi birçok diğer uygulamalarda da kullanılmaktadır.

2.2.3. Çinko oksit bileşiğinin özellikleri

Optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı metal oksit yarıiletken filmler son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmakta ve oldukça ilgi çekmektedir. Çinko oksit, doğada mineral zinkit olarak bulunur. ZnO bileşiği hekzagonal yapıda kristalleşmektedir ve örgü sabitleri $a=3,24982 \text{ \AA}$, $c=5,20661 \text{ \AA}$ dur. ZnO birim hücresinin hekzagonal yapısında her Zn atomu birinci kabukta dört O atomu ve ikinci kabukta on iki Zn atomu ile çevrilmiştir. Çinko oksitin hekzagonal yapısı Şekil 2.5' de gösterilmiştir.

ZnO yüksek elektriksel iletkenliğe ve oda sıcaklığında yaklaşık 3,3 eV' luk direk bant geçişli yasak enerji aralığına sahip bir yarıiletkenidir. Dolayısıyla ince film formunda tüm görünür bölgede bu materyal saydam yapılabilmektedir.

ZnO ferroelektrik olmayan bir bileşiktir ve oldukça büyük bir elektro mekanik coupling katsayısına sahiptir. Bundan dolayı ZnO delay line cihazları ve yüzey akustik dalga cihazları (SAW) için bir transdüser olarak kullanılan ve iyi bilinen bir piezoelektrik materyaldir.



Şekil 2.5. Hekzagonal yapıdaki ZnO bileşiği [11]

ZnO n-tipi bir yarıiletkenidir ve elektriksel özellikleri ısıl işleme veya uygun katkı ile tamamen değiştirilebilmektedir. Katkı atomu olarak genelde Al^{+3} , In^{+3} ve Ga^{+3} kullanılmaktadır.

Çinkonun doğada bol miktarda bulunması ve ucuz bir malzeme oluşu çinko oksit ince filmlerin maliyetini düşürmektedir. Çinko oksit filmlerin görünür ışık bölgesinde saydam oluşu nedeniyle saydam iletken malzeme olarak çok büyük ilgi görmektedir. ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe ve $10^{-3} - 10^{+2} \Omega\text{cm}$ bölgesinde bir elektriksel dirence sahiptir.

Çinko oksit amfoterik bir bileşik olup, hem organik hem de inorganik asitlerle reaksiyona girer, aynı zamanda, hem alkaliler hem de amonyak çözeltisi içerisinde çözünerek çinko asetat oluşturur. CO_2 , SO_2 , H_2S gibi asidik gazlarla

kolay birleşir (reaksiyon verir). Ayrıca yüksek sıcaklıklarda diğer oksitlerle tepkime vererek çinko ferrites gibi bileşikler oluşturur.

Çinko oksit 300 °C' ye kadar ısıtılınca rengi beyazdan sarıya döner. Tek veya üç değerlikli element parçacıkları kristal örgüsü içine girdiğinde de yarıiletken özelliğini sürdürür. Çinko oksitin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Çinko oksitin bazı fiziksel özellikleri [1]

Yoğunluk (ρ) : 5,61-5,68 g / cm ³
Kırılma indisi (n): 1,95-2,10
Erime sıcaklığı: 1975 °C
Isı sığası (kapasitesi) : 25 °C' de 40,26 j mol ⁻¹ K ⁻¹ , 100 °C' de 44,37 j mol ⁻¹ K ⁻¹ , 1000°C' de 54,95 j mol ⁻¹ K ⁻¹
Isıl iletkenlik: 25,2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Kristal yapısı: Hekzagonal Wurtzite
Mohs sertliği: 4-4,5

Katkılanmamış çinko oksitte n-tipi iletkenlik stokiyoimetriden sapmadan dolayı meydana gelir. Araya sıkışmış oksijen ve çinko eksiklikleri olası akseptör düzeyleri yaratabilmesine karşın, serbest yük taşıyıcılar oksijen boşlukları ve interstitiyal çinko ile bağlantılı olarak donör düzeylerden kaynaklanır. Hazırlama metodu ne olursa olsun, bütün katkılanmamış ZnO iletken filmler uzun vadede kararsız elektrik özelliklere sahiptirler. Bu durum oksijenin kimyasal olarak adsorbsiyon olması ve sonra da desorbsiyon olması nedeniyle ZnO filmlerinin yüzey iletkenliğinde değişiklik meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. ZnO filmlerinin elektrik özellikleri büyük ölçüde kaplama metoduna, ısıl işleme ve oksijenin kimyasal adsorbsiyonuna bağlıdır [1].

2.3. İnce Filmler

İnce filmler, elde ediliş yöntemlerine ve kullanılan materyallere göre genel olarak üç grupta toplanmaktadır. Bu gruplar; homoepitaksiyel filmler, heteroepitaksiyel filmler ve polikristal filmlerdir. Homoepitaksiyel filmler, tek kristal film üzerine aynı materyalden tekrar büyütme ile oluşturulur. Mesela, Si üzerine Si oluşturulacak şekilde. Heteroepitaksiyel filmler, farklı materyallerden yapılmış tek kristal taban üzerine aynı kristalden film büyütmedir. Mesela, GaAs üzerine GaAlAs, GaPAs gibi bileşikler ile oluşturulan filmler. Polikristal filmler, genellikle amorf tabanlar (cam, NaCl gibi) üzerine film oluşturmaz. Mesela, ZnO ve CdS örnek olarak verilebilir. Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel filmler genellikle 1 µm kalınlıktan daha büyüktürler. Polikristal filmler ise genellikle 1 µm den daha az kalınlıkta olup, bunlara ince filmler adı verilir [12, 13].

2.3.1. Neden ince film?

İnce film, kalınlıkları 100 Å ile birkaç µm arasında değişen kaplamalardır. Günümüzde ince film teknolojisinin en büyük uygulama alanı yarıiletken sanayidir. Transistörler, entegre devreleri, ışık yayan diyotlar (LED), ekranlar, lazerler bu teknoloji ile yapılmaktadır. Güneş pilleri, gece görüş dürbünleri gibi optik aygıtlar ve araçlar da bu teknolojinin ürünleridir. Optik ve manyetik kayıt cihazları, fiziksel ve kimyasal aşınmaya dirençli sert ve dekoratif kaplamalar da ince film teknolojisinin en yaygın kullanım alanları arasındadır.

İnce film teknolojisinin üstünlükleri aşağıda sıralanmaktadır:

- i. Hacimli malzemelerde olmayan ölçüde saf malzeme eldesi.
- ii. Atomik büyütme dolayısıyla filme özgü malzeme özelliklerinin eldesi ve bu özelliklerin kontrol edilebilmesi.
- iii. Küçük geometrilerin üç boyutta oluşturulabilmesi, homojenliğin kontrol edilebilmesi.
- iv. Ardışık işlemlere imkan vermesi, böylece çok katlı ve çok değişik özelliklerde film elde edilebilmesi.

- v. Kalınlık, kristal yönlmesi ve çok katlı yapıardan kaynaklanan kuantum boyut etkileri ve diğer boyut etkilerinin kontrol edilebilmesi.
- vi. Kaliteli malzemededen tasarruf sağlanması.
- vii. Hızlı, kolay kullanılabilir, endüstriyel ve ekonomik bir teknoloji olması.

Kalınlık, ince filmlerin elektriksel, optik, manyetik ve mekanik özelliklerini en çok etkileyen parametrelerden biridir. Metal filmlerde direncin sıcaklık katsayısı (TCR), yarıiletkenlerde taşıyıcı mobilitesi, yalıtkanlarda tünel akımı, yüksek frekans çalışmalarında anormal deri etkisi (skin effect), çok ince yarıiletkenler ve yarı metallerde kuantum boyut etkileri (Hall mobilitesi, magnetodirenc), üstün iletkenlerde kritik sıcaklık gibi değerler kalınlığa son derece bağlıdırlar [13].

Taban sıcaklığı, safsızlıkların kaynağı ve enerjileri, tabanın fiziksel ve kimyasal özellikleri, gaz ortamı önemli parametrelerdir. Tabana gelen parçacıkların kinetik enerjileri, birim zamanda gelen parçacık sayısı, yoğunlaşma ve yapışma katsayıları, safsızlık miktarı ve süper doyum oranı (yoğunlaşma için gerekenden daha fazla olan buhar basıncı/sıvı derişimi oranı) yüzeye gelen parçacıkların yüzey hareketliliklerini etkileyen parametreler olarak sayılabilir.

Gelen parçacıkların kinetik enerjilerinin artması belirli bir bölgeye kadar çekirdek boyutunu arttırmaktadır.

Yoğunluk fiziksel yapının önemli bir parametresidir. İnce filmlerde görülen önemli bir özellik de filmin kalınlığının azalmasıyla yoğunluğunun da azalmasıdır.

3. DENEY

3.1. İnce Film Elde Etme Metotları

Filmler araştırma laboratuvarlarında ve endüstriyel çalışmalarda buharla ve çözeltiyle elde etme metotlarıyla hazırlanırlar. Metot seçiminde fiziksel, kimyasal, teknolojik, teknik ve ekonomik özellikler rol oynar. Elde edilmek istenen filmin malzemesi, taban uyumu, taban büyüklüğü ve şekli, sıcaklığa bağımlılık ve daha sonraki çalışma ortamı da film elde etme metodunu belirler.

Saydam iletken ince filmlerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan ve verimli sonuçlar alınan metotlar: kimyasal buharlaştırma metodu (chemical vapour deposition; CVD), püskürtme metodu, vakumlu buharlaştırma metodu (vacuum evaporation) ve saçma metodudur (sputtering) [11].

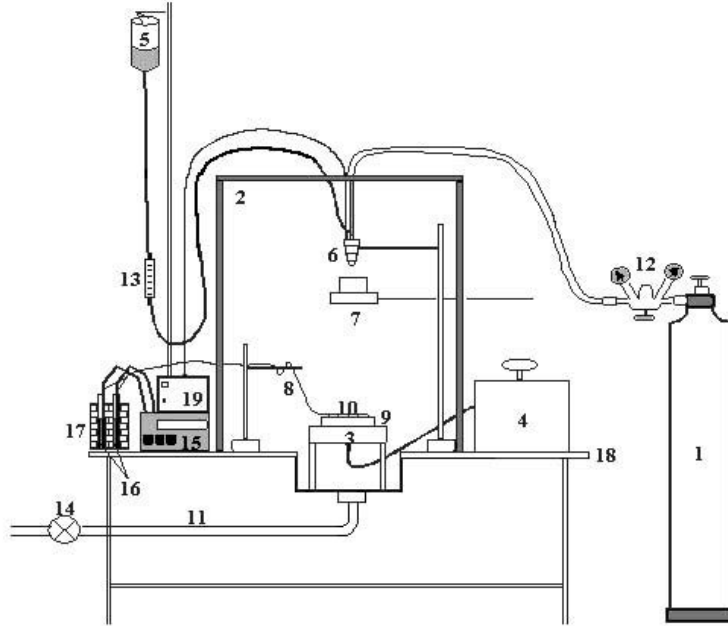
3.1.1. Püskürtme metodu

Püskürtme metodu, elde edilecek materyallerin elementlerini içeren çözeltilerinin ısıtılmış tabanlar üzerine basınçlı azot gazı veya hava yardımı ile atomize edilerek belirli bir sürede püskürtülmelidir. Çözeltilerde çözücü olarak deiyonize su ve bazı durumlarda da etanol ya da metanol kullanılabilir. Kullanılan tabanlar iki ana grupta toplanmaktadır. İlki silisyumlu camdır. Eğer bulk yapı incelenecekse, bu camlar yalıtkan olduklarından dolayı yarıiletken tabakalar çöktürülmeden önce kontağı sağlayacak iletken cam tabakaların üzerine çöktürülmesi gerekmektedir. Bu tabaka hem şeffaf hem de iletken olmalıdır. Örnek olarak indiyum kalay oksit (ITO) verilebilir. İkincisi metalik tabanlardır. Bu tabanların en yaygın olarak kullanılanları çelik, titanyum, tungsten, alüminyum gibi metallere kaplanmış çelik tabakalardır.

Püskürtme metodu film elde etme metotları arasında en kolay ve en ucuz olan metottur.

Püskürtme metodunda düşük taban sıcaklıklarında büyük hızlar aktive edilmiş bazı süreçler tarafından kontrol edilmektedir. Bunlar yüzey difüz kimyasal reaksiyonlar ve adsorpsiyondur.

Püskürtme metodunda atomize edilerek ısıtılmış tabanlara püskürtülen çözeltilerin molekülleri tabana doğru difüzlendikleri zaman aktive edilmiş süreçlerin meydana gelmesi sonucunda bu moleküller taban üzerinde katı bir tortu oluşturmazlar. Yüksek taban sıcaklıklarında taban tarafından absorbe edilmiş moleküllerin difüzyonunun sonucunda düzgün yüzeyli bir film meydana gelir. Şekil 3.1’ de püskürtme metodunda kullanılan deney setinin şematik diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.1. Püskürtme deney seti [11]

Şekil 3.1’ de gösterilen püskürtme deney setinde kullanılan malzemeler :
 (1) azot gazı tüpünü, (2) püskürtme odasını, (3) ısıtıcıyı, (4) ayarlanabilir akım kaynağını (varyağı), (5) çözelti kabını, (6) püskürtme başlığını (spray-head), (7) püskürtme başlarken ve sona erdiğinde damlaları önleyici sürgülü kabı, (8) demir-konstantan termokuplu, (9) bakır bloğu, (10) payreks cam tabanları, (11) püskürtme odasından dışarı atık gaz çıkışını, (12) azot gazı ve püskürtme basıncı

göstergelerini, (13) ayarlanabilir flowmetreyi, (14) vantilatörü, (15) dijital multimetreyi, (16) civalı deney tüplerini, (17) buzlu su kabını, (18) masayı ve (19) püskürtme başlığı kontrol ünitesini göstermektedir.

Püskürtme metodunda çözeltileri atomize etmek için transducer adı verilen ultrasonik atomizer de kullanılmaktadır. Taban ile atomizer arasında uygulanan elektrik alan daha fazla damlacıkların tabana taşınmasını sağlar.

Bu metot ile elde edilen ince filmlerin kalınlığı her yerde homojen değildir. Yüzey durumları da düzgün olmamaktadır. Bu iki dezavantajın etkisini ortadan kaldırmak için sabit taban yerine ileri geri hareket eden ya da döner taban kullanılabilir. Püskürtme metodu ile II-VI ve III-V gibi bileşiklerin başarılı bir biçimde elde edilmektedir.

Püskürtme metodu diğer metotlarla kıyaslanacak olursa, diğer metotlara göre daha avantajlıdır. Püskürtme metodu, oldukça basit yapıda olmasından, gerekli tertibat yönünden daha ekonomik olmasından, üretim işleminde müdahale için elverişli yapıda olmasından, ince film üretimi için vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması ve üretim işleminin adımı adım takip edilebilmesinden dolayı diğer metotlara göre çok daha avantajlıdır. Ayrıca bu metot n-tipi ve p-tipi katkılama da izin verir .

Bu metotta püskürtücü gaz olarak azot veya hava kullanılır. Hazırlanacak çözeltide çözücü olarak deiyonize su, etil alkol (etanol) ya da metil alkol (metanol) kullanılır. Etil alkol ancak 200 °C' ye kadar kullanılabilir .

Püskürtme metodu ile üretilen filmlerin düzgün yapıda olması için genellikle taban sıcaklığı 100-500 °C aralığında değiştirilir. Bu metotla üretilen filmlerin fiziksel özellikleri düzeneği oluşturan elemanlara bağlıdır. Üretilecek materyalin yapısal özelliği daha çok film üretim aşamasındaki sıcaklığa, soğumaya bırakılırken ki sıcaklığa, çözelti oranlarına, çözelti ve gaz akış hızına bağlıdır. Üretilen film kalınlıkları taban sıcaklığına, çözelti oranına, çözelti miktarına ve püskürtme başlığının konumuna bağlıdır. Filmlerin yapısı ve şekillerinde ise, başlangıçta kullanılan bileşik ve çözeltiler anahtar rol oynar.

Püskürtme metodu iki aşamada gerçekleşir. Birincisi sıcak taban üzerine püskürtme işlemi ve daha sonraki sıcak taban üzerindeki film oluşma sürecidir. Püskürtmenin iki aşamada oluşmasının önceden isteğe göre tercihli iş yapılması,

karışımın kontrol edilmesi ve değişik film morfolojisinin elde edilmesi ve kolayca ölçeklendirilmesi gibi çok avantajları vardır.

Birinci aşama çözeltiyi basınçla atomize edip pyrolysisin olduğu tabana gönderilmesiyle başlanmaktadır. Birinci aşamada atomize olmuş çözelti sıcak taban üzerine homojen bir dağılım ve birleştirme etkisi olsun diye yanal yani dairesel hareketle çarptırılır.

Atomize olmuş zerreciklerin sıcaklığı püskürtme başlığı ve taban arasındaki sıcaklık farkından dolayı, hızı aerodinamik yapısından dolayı, büyüklüğü ve bileşimi buharlaşmadan dolayı değişir. Bu değişim miktarı taşıyıcı gazın ve çözeltinin doğasına, akış hızına, püskürtme başlığı ve taban arasındaki sıcaklığa ve son olarak da ekipmanların geometrisine bağlıdır. Uygun deney koşulları altında atomize olmuş zerreler sıcak tabana yaklaştırıldıklarında sıvı evre ve sıcak taban arasındaki direkt teması engelleyecek şekilde zerre etrafında önce buğu oluşur. Daha sonra taban üzerinde termal etkiler sonucu kimyasal bağlar ve filmler meydana gelir.

3.1.2. Püskürtme kabini

Şekil 3.1’ de görülen püskürtme kabini $80 \times 80 \times 80 \text{ cm}^3$ ebatlarında 2cm kalınlığında suntadan yapılmış ve çelik masa üzerine sabitlenmiştir. Ön yüzünde açılıp kapanabilen bir pencere vardır. Kabinin altında bulunan bir lavabo ve buna bağlanan aspiratör ile püskürtme sırasındaki atık gazlar dışarıya atılmaktadır.

Kabinin üstünden çözelti ve azot gazını taşıyan hortumlar ve elektrik lambasının kablosu için giriş yeri, sol tarafında istenmeyen çözelti damlacıklarını almak için hazırlanan metal bir blok üzerine kesilen kurutma kağıtları için giriş yeri ve termoçift giriş yerleri ve sağ yüzeyinde ısıtıcıya giren elektrik kabloları ile sürgülü kap için giriş yeri bulunmaktadır.

Püskürtme odasının içerisinden dışarıya ısı kaybını önlemek için kabinin içi alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

3.1.3. Püskürtme başlığı (Spray-head)

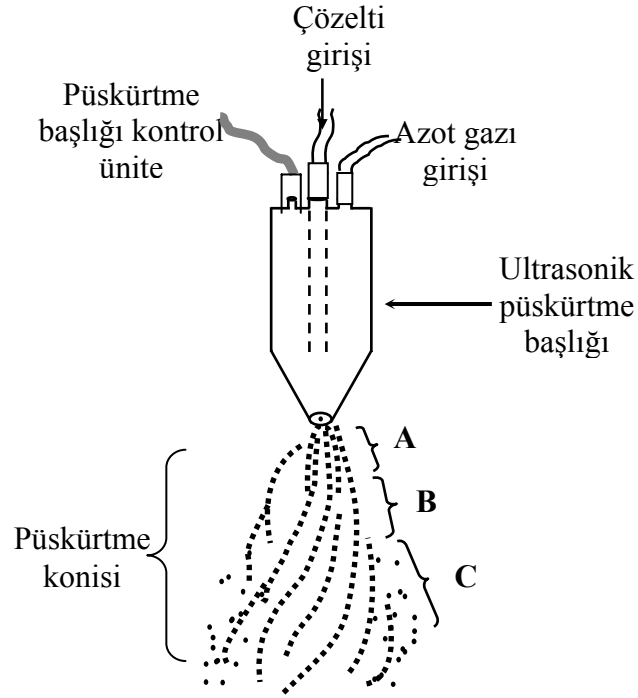
Püskürtme başlığı, püskürtülecek çözeltiyi atomize etmek için kullanılır. Püskürtme işlemi sırasında püskürtme gazının yardımıyla, püskürtme başlığının ucunda oluşan vakumla, çözeltinin atomize edilmesini sağlar. Bu çalışmada paslanmaz çelikten yapılmış Lechler Ultrasonik Atomizer US1 marka püskürtme başlığı kullanılmıştır.

Şekil 3.2.' de paslanmaz çelikten yapılmış püskürtme başlığı ve aerodinamiği gösterilmiştir. Püskürtücüden çıkan damlacıklar tabana ulaşmaya kadar değişik aşamalardan geçer.

A bölgesinde, çözelti azot gazı yardımıyla başlığın ucundan ivmelendirir. Akış girdaplı ve koni şeklindedir. Damlacıklar sıkışık halde bulunurlar.

B bölgesinde, azot gazı girdaplı akış yapan çözeltiyeye kesme kuvvetleri uygulanır ve sonuçta atomize damlacıklar oluşur. Damlacıkların hızı, A bölgesindekiyle göre düşüktür.

C bölgesi tabana daha çok yakındır. Bu yüzden istenmeyen bir durum ortaya çıkarmaktadır. Bu bölgenin oluşumu, püskürtücü ucundaki aşınma veya çözeltilerin bıraktığı tortulardan kaynaklanmaktadır. Böylece, bunların oluşumu neticesinde, bu bölgede akış bozulmaktadır ve düşük hızlı damlacıklar görülmektedir [1]. Bu nedenle çözeltinin akıtıldığı hortumda ve püskürtme başlığında oluşan tortuları önlemek için, her püskürtme sonunda, çözeltinin akıtıldığı hortum ve püskürtme başlığı, saf su geçirilerek temizlenmelidir. Bu bölgedeki damlacıkların hızı A ve B bölgelerindeki damlacıkların hızlarından daha düşüktür. Bu nedenle, çözelti geniş bir yüzeye dağılmaktadır ve daha küçük parçalara ayrılmaktadır.



Şekil 3.2. Püskürtme metodunda kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ile püskürtme konisinin şematik gösterimi [11]

Damlacıklar sıcak tabana ulaştığı anda, kimyasal ayrışmanın olduğu pyrolysis meydana gelir.

3.1.4. Püskürtme basıncı

Çözeltinin atomize edilmesini sağlamak için azot gazı kullanılmıştır (basıncı 0,2 bar). Azot gazı basıncı, azot tüpü üzerinde bağlantılı ve el ile kontrol edilebilen bir manometre yardımı ile istenilen değerde sabit tutulmuştur. Azot gazı miktarı da ayrıca, azot tüpü ile bağlantılı olan diğer bir manometreden kontrol edilmiştir. Basınç değerlerinin arttırılması cam tabanların hızlı soğumasına, azaltılması da bozuk film oluşumuna sebep olur. Püskürtme metodunda püskürtme basıncının bazı koşulları vardır. Basınç belli değerlerin altına düşerse çözelti damlaları atomize olmaz ve tabana damlalar halinde ulaşırlar. Bu durum iyi film üretimi için sakıncalıdır. Damla püskürtme başlığından sıcak tabana gidene kadar bir çok değişime uğrar. Atomize olmuş

damla etraftan ısı alır ve sıcak tabana varmadan önce buhar haline geçer. Basıncın fazla olması sıcaklık kontrolünü güçleştirir ve atomize parçaların yeterli ısıyı almadan tabana varmalarına neden olur.

3.1.5. Isıtıcı ve sıcaklık kontrolü

Isıtıcı olarak direnç teli ve 5 kW'lık ayarlanabilen bir varyak kullanılmıştır. Direnç telini muhafaza etmek için ytong bloklar kullanılmıştır. Cam tabanlara ısı transferini sağlamak için 15x15x1,5 cm ebadında yüzeyi düz bakır bir blok direnç teli üzerine yerleştirilmiştir. Ytonglar arasına ısı kaybını önlemek için ısı kalkanı konulmuştur. Bakır blok üzerine yerleştirilen cam tabanlar üzerindeki sıcaklığı ölçmek için Eskord EDM-1341 model multimetre bağlanmış ve demir-konstantan termoçift kullanılmıştır. Sıcaklık ölçümleri için demir-konstantanın gerilim sıcaklık tablosundan yararlanılmış ve 0 °C referans sıcaklığı buzlu su ve civadan oluşan bir sistemle sağlanmıştır.

3.1.6. Çözelti akış hızı

Çözelti akış hızı elde edilecek filmlerin kalitesi açısından oldukça önemlidir. Püskürtülecek çözeltilerin akış hızları deneme yanılma yolu ile belirlenmiştir. Çözelti akış hızlarının artırılması gözenekli filmlerin oluşmasına, azaltılması ise enerji ve zaman kaybına neden olmuştur. Çözelti akış hızını istediğimiz değerde tutmak için bir flowmetre kullanılmıştır. En uygun akış hızı yapılan denemeler sonucunda 4 ml/dak olarak seçilmiştir [11].

3.2. Deneyin Yapılışı

ZnO ve indiyum katkılı ZnO (IZO) filmlerini elde etmek için yaklaşık 10x10 mm ebatlarında düzgün olarak kesilmiş 1 mm kalınlığında Objektträger marka mikroskop camlar taban olarak kullanılmıştır. Bu camlar önce sabunlu saf su ile kaynatılmış ve daha sonra sırasıyla deiyonize su, yıkama çözeltisi, bir kaç

kez daha deiyonie su ve en son alkolden geçirilerek temizlenmiştir. Temizlenen cam tabanlar daha sonra kullanılmak üzere petri kaplarına yerleştirilmiştir.

Her püskürtme işleminden önce cam tabanların konulduğu bakır blok temizlenmiştir. Bakır blok yerine yerleştirildikten sonra bir şakul yardımı ile merkezlenmiş ve püskürtme başlığı ile taban arasındaki mesafe istenilen değere ayarlanmıştır. Püskürtücü ile sıcak taban arasındaki mesafe 30 cm olarak seçilmiştir. Bu ayarlama tamamlanınca bakır blok üzerine temizlenmiş camlar merkezde olacak şekilde yerleştirilmiştir.

Sıcaklık kontrolü için cam tabanlardan birisinin üzerine demir-konstantan termoçift yerleştirilmiştir. Cam taban ile termoçift arasındaki sıcaklık temasını iyi bir şekilde sağlamak için ikisi arasına indiyum konulmuştur. Termoçiftin ucunu püskürtme başlığından sıçrayacak çözelti parçacıklarından korumak için yüzeyi ısıya dayanıklı olan yanmaz teflon bant ile kapatılmıştır. Bu bantın ucuna da mikroskop camı yerleştirilmiştir. Püskürtme öncesinde püskürtme başlığının ucundan çözelti damlacıklarının cam tabanlara düşmesini önlemek için sürgülü kap püskürtme başlığının tam altına gelecek şekilde sürülmüştür. Bu işlemler bittikten sonra püskürtme odasının penceresi kapatılarak sistem üretime hazır hale getirilmiştir. Önceden hazırlanmış olan çözelti ayırma hunisine konulmuştur. Daha sonra ayırma hunisi püskürtme odasından daha yüksek bir konuma yerleştirilmiştir.

Sıcaklık kontrolü için 0 °C referans sıcaklığı buzlu su ile sağlanmıştır. Buzlu suyun bulunduğu kabın içine, içi civa dolu iki deney tüpü, deney tüplerinin içine de termoçiftin referans uçları civa ile temas edecek şekilde yerleştirilmiştir. Bu deney tüplerinden çıkan bir başka kabloda dijital multimetreye bağlanmıştır.

Bütün hazırlıklar tamamlandıktan sonra ısıtıcının anahtarı açılıp, sıcaklık multimetreden kontrol edilmeye başlanmıştır. Cam tabanların sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaşınca kadar ısıtma işlemine devam edilmiştir. Taban sıcaklığı istenilen değerden yaklaşık 30 °C daha yüksek olan bir değere getirilmiştir. Çünkü ilk püskürtme anında, püskürtülen çözeltinin sıcaklığı taban sıcaklığından küçük olduğundan tabanda ani sıcaklık düşmeleri olmaktadır. Püskürtme süresi her deney için 10dk olarak seçilmiştir. Bu süre boyunca sıcaklık, varyak yardımı ile dengede tutulmaya çalışılmıştır.

İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra azot gazının basınç ayarı yapılmış ve çözelti çıkış anahtarı açılıp flowmetreden çözelti akış hızı ayarı yapılmıştır. Püskürtme başlığının altındaki sürgülü kap çekilerek deneye başlanmıştır. Püskürtme boyunca atık gazların dışarı atılabilmesi için aspiratör sürekli çalıştırılmıştır.

Püskürtme işlemi boyunca, çözelti akış hızı, taban sıcaklığı ve 0 °C referans sıcaklığı sürekli kontrol edilmiştir.

Püskürtme işlemi bittikten sonra çözeltinin anahtarı kapatılıp, ısıtıcı yavaş yavaş devre dışı bırakılmıştır. Sonra sürgülü kap püskürtme başlığının altına getirilip azot gazı kapatılmıştır. Bu halde elde edilen filmler soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sırasında da atık gazların dışarı çıkması için aspiratör bir müddet açık bırakılmıştır.

Son olarak püskürtme anında çözeltinin aktığı hortumda ve püskürtme başlığında arta kalan çözelti damlacıkları, sistemden deiyonize su geçirilerek temizlenmiştir. Bu geçirilen saf su, sürgülü kap içindeki bir beherde toplanmıştır.

Soğuma işlemi bittikten sonra elde edilen filmlerden homojen görümlü olanlar seçilip, üzerlerine elektrot kaplanmak üzere petri kaplarına konulmuştur.

Katkısız ZnO filmi 450 °C taban sıcaklığında elde edilmiştir. Daha sonra yine aynı taban sıcaklığında %1, %3 ve %5 oranlarında indiyum katkılı ZnO (IZO) filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmler bundan sonra, ZnO, IZO1, IZO3 ve IZO5 olarak kodlanmıştır.

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

ZnO filmini elde etmek için molekül kütlesi $219,49 \text{ gmol}^{-1}$ olan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (çinko asetat di hidrat) tuzu kullanılmıştır. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisi 0,2 M konsantrasyonunda ve 1000 ml deiyonize su içersinde 43,898 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu çözülerek hazırlanmıştır. Çözücü olarak 1:3 oranında deiyonize su ve metil alkol kullanılmıştır.

IZO filmlerinde indiyum kaynağı olarak %100' lük InCl_3 tuzu kullanılmıştır. InCl_3 tuzunun molekül kütlesi $221,19 \text{ gmol}^{-1}$ olup, sıcak suda kolay

çözünen bir bileşiktir. Çözelti 0,2 M konsantrasyonunda ve 100 ml deiyonize su içersinde 4,4238 g InCl_3 tuzu çözülerek hazırlanmıştır [14].

Hazırlanan çözeltiler ayrı ayrı temizlenmiş şişelere süzgeç kağıdından süzülerek konulmuştur. Hazırlanan çözeltilerde renk değişimi veya çökeltinin olup olmadığına bakmak için, istenen konsantrasyon oranında karıştırılan çözelti bir cam şişede bir gün bekletilmiştir. Çözeltilerin hiçbirinde herhangi bir değişim gözlenmediğinden, çözeltiler püskürtmeye hazır hale getirilmiştir.

IZO filmlerini elde etmek için, püskürtülecek çözelti, hazırlanan çözeltilerden uygun hacimlerde alınarak hazırlanmıştır. Örneğin toplam 100 ml'lik IZO1 çözeltisi hazırlamak için, 99 ml 0,2 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltisine, 1 ml 0,2 M InCl_3 sulu çözeltisi eklenmiştir. Hidroksit oluşumunu önlemek için püskürtmenin hemen öncesinde çözeltilere birkaç damla asetik asit damlatılmıştır. Bunun sonucunda çözelti daha berrak olmaktadır. IZO3 ve IZO5 çözeltisi hazırlamak için de benzer işlemler yapılmıştır.

3.4. Elde Edilen Filmlerin Kalınlıkları

Cam tabanlar üzerinde ekle edilen ZnO ve IZO filmlerinin kalınlıkları tartı metodu ile bulunmuştur. Tartım işlemi yarı-mikro (0,01 mg hassasiyetli) SARTORIUS-CP225D model elektronik terazi ile yapılmıştır. Cam tabanlar temizlendikten sonra tartılmıştır. Püskürtme sonrası film kaplanan tabanlar bir kez daha tartılmıştır. İki tartı arasındaki fark cam taban üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Filmlerin kalınlıkları (x)

$$x = \frac{\Delta m}{s\rho_f} \quad (3.1)$$

formülü ile bulunmuştur. Burada; Δm , filmin kütlesi; ρ_f , filmin yoğunluğu; s , cam tabanın yüzey alanını göstermektedir.

Film kalınlıkları hesaplanırken ZnO filminin yoğunluk değeri $5,61 \text{ gcm}^{-3}$ olarak alınmıştır. IZO filmlerinde ise indiyum katkısının film yoğunluğuna etkisi ihmal edilerek ZnO ile aynı film yoğunluk değeri alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen filmlerin yaklaşık olarak 600 nm kalınlığında olduğu hesaplanmıştır.

4. YAPI ANALİZ ÇALIŞMASI

4.1. X-Işınları

Atomlar veya atom gruplarının üç boyutlu uzayda belirli bir simetri düzeni içerisinde periyodik olarak tekrarlanmasına kristal yapı adı verilir. Kristal katıların yapısı hakkındaki bilgiler, numunenin dış görünüşünün makroskopik veya mikroskopik olarak incelenmesinden elde edilir. Bununla birlikte görünür ışık kullanılarak yapı hakkında bilgiler elde edemeyiz. Çünkü görünür ışığın dalga boyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki boşluklarla kıyaslandığında oldukça büyüktür. Dalga boylarının kristal içindeki boşluklarla aynı boyutta olması kristal hakkında bilgi elde etmeyi kolaylaştırmaktadır.

Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirlemek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım spektrumlarını kullanmak gerekir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği x-ışını kırınımıdır

Kristal yapının varlığı ve kristal yapı içerisindeki atomların dizilişleri, x-ışını kırınım spektrumlarını kullanılarak, ilk defa 1912 yılında Max von Laue tarafından incelenmiştir. X-ışınlarının dalga boyları atomik boyutla kıyaslanabilecek kadar küçüktür. Dalga boyu x-ışının dalga boyu kadar küçük olan nötronlar veya elektronlar kullanılarak da kristalin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Fakat en fazla kullanılan metot x-ışını kırınım spektrumlarıdır [15, 16].

Materyallerin kristal yapıları ile ilgili çalışmalarda x-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. Bir x-ışının enerjisi, dalga boyu ile ters orantılıdır ve enerjisi $E = h' c_{ışık} / \lambda$ dır. Dalga boyu ise 0,1 Å ile 100 Å arasında değişir. Kristal çalışmalarında 0,2 Å ile 2,5 Å arasındaki dalga boylu x-ışınları kullanılır.

X-ışınlarının kristalde kırınımına uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekmektedir. X-ışınları bir kristal üzerine düşürüldükleri zaman kristaldeki atomlara ait elektronları aynı frekansta titreşmeye zorlarlar. Böylece, kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalga boyunda ışın yayınlırlar. Kristaldeki

her atomun bütün elektronları, x-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışınım yaparlar. Aynı frekansta ışınım yapan bu örgü noktalarındaki atomlar birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışınımalar bazı yönlerde birbirlerini kuvvetlendirirken bazı yönlerde ise zayıflatırlar. Yani, bu ışınımalar yapıcı ve yıkıcı girişim yaparlar. Girişim ile kuvvetlenmiş ışınlar, fotoğraf filmi üzerinde spektrum oluştururlar.

X-ışını kırınımı ile filmlerin kalınlık, kimyasal bileşim, amorflik, tek kristal ya da polikristal durum, kristal yapı bozuklukları, kristal içerisinde bulunabilecek katkı atomları, kristalografik yönelim, örgü parametreleri, tane boyutu ve benzeri pek çok özellik incelenebilmektedir

Bir malzeme için yapılan basit kimyasal analiz ancak malzeme içerisinde var olan elementlerin hangileri olduğu hakkında bilgi verebilir. Halbuki x-ışını kırınımı ile malzemenin içinde bulunan kimyasal bileşenlerin cinsi ve bu bileşenlerin malzeme içinde hangi fazda buldukları belirlenerek nitel analiz yapılabilir.

Aynı zamanda nicel analiz de mümkündür. Çünkü malzeme içinde var olan bileşenlerin sahip olduğu piklerin şiddeti, bu bileşenin malzeme içindeki oranına bağlıdır. Bu şekilde bilinmeyen bir malzeme, kırınım spektrum ve JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kartları kullanılarak tayin edilebilir. XRD ile kimyasal analizde kullanılacak bilinmeyen malzeme zarar görmez ve küçük bir parçası bu analiz için yeterlidir. Bir cismin toz deseni o cismin karakteristik bir özelliğidir.

Spektrum üzerindeki piklerin şiddetlerine, yarı pik genişliklerine ve zemin (background) şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir. İyi bir kristalleşme seviyesine sahip malzemenin XRD spektrumu, şiddeti minimum olan bir zemin üzerinde bulunan yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan piklere sahiptir.

Eğer zemin şiddeti yüksek, yarı pik genişlikleri geniş ve pik şiddetleri düşük ise kristalleşme seviyesinin kötü olduğu söylenebilir. Spektrum üzerinde zemin şiddetinin yüksek olması düşük şiddete sahip pikleri görüntülenemeyecek hale getirir [16].

4.2. Bragg Yasası

Kristal yapının incelenmesinde Bragg yasasından yararlanır. Bu yasaya göre, monokromatik x-ışınları kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelsin ve atomların paralel düzlemleri arasındaki uzaklıkta d olsun. Kristale giren x-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, x-ışınları atomların oluşturduğu düzlemlerden θ açısı yaparak yansıyacaktır (Şekil 4.1).

Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini kuvvetlendirici veya zayıflatıcı yönde etkileyebilirler. Girişim kuvvetlendirici ise 1 ve 2 nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalga boylarının tam katlarına eşit olmalıdır. O halde, yol farkı,

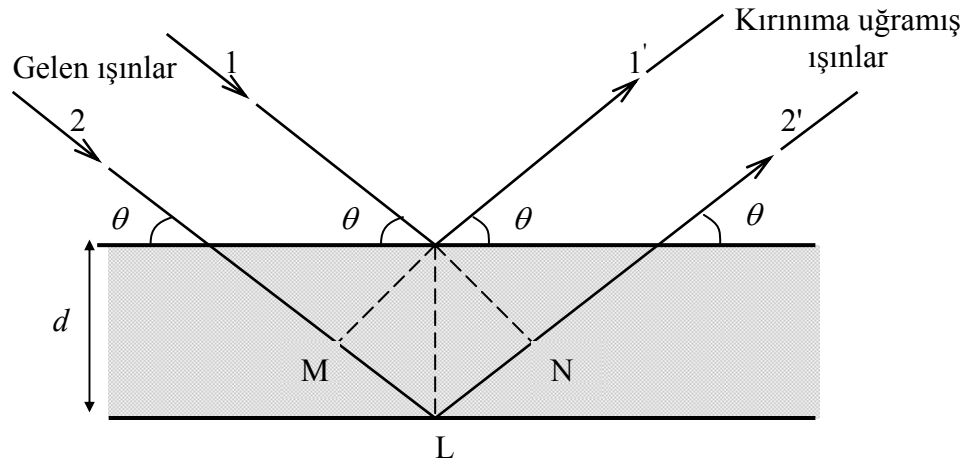
$$Yol\ Farkı = |ML| + |LN| = d\sin\theta + d\sin\theta \quad (4.1.a)$$

ile verilir. Buradan,

$$2d\sin\theta = n'\lambda \quad (4.1.b)$$

yazılır. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Burada; d , kristal düzlemleri arası mesafe; $n' = 1,2,3\dots$ değerlerini alabilen bir tam sayı; λ , ışının dalga boyudur.

X-ışınları kristalografisinde genellikle $n' = 1$ alınır. Çünkü kırınımına uğrayan ışının şiddeti hızla azalır.

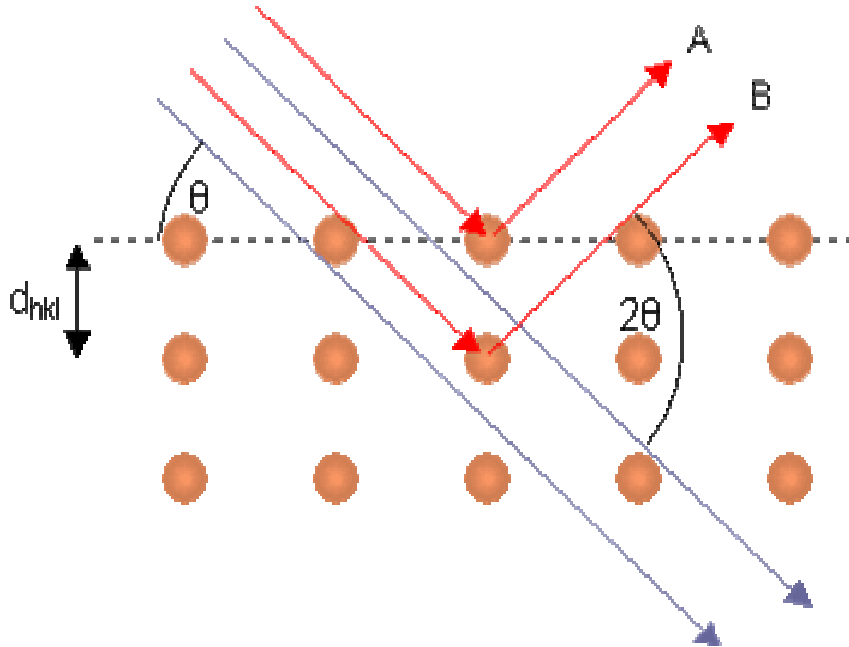


Şekil 4.1. X-ışını kırınımında gelen ve kırınımına uğramış ışınlar [17]

X-ışını kırınım verileri üç değişik metot kullanılarak belirlenebilir ve bu kırınım metotlarının çalışma prensipleri Bragg yasasına dayanmaktadır. Bu metotlar arasındaki farklılıklar kullanılan numune ve ışından kaynaklanır. Bu

metotlar; Laue metodu, döner kristal metodu ve toz metodudur. Laue metodunda, numune olarak tek kristal ve değişen dalgaboylu ışınlar kullanılır. Bu metotta Bragg açısı θ sabit tutulur. Döner kristal metodunda, yine tek kristal ancak sabit dalgaboylu ışınlar kullanılır. Bragg açısı θ için değişen değerler elde edilir. Toz metodunda ise, tek dalgaboylu ışınlar ile polikristal veya toz haline getirilmiş numuneler kullanılır. Bu metotta da Bragg açısı θ değişkendir. Dolayısıyla polikristal yapıdaki materyallerin incelenmesinde kullanılan tek metot toz metodudur. Bu metotta kırınım spektrumları, ışınların şiddetine ve değişen açılara bağlı olarak elde edilir. Elde edilen piklerin açı değerlerine göre, d mesafesi hesaplanır ve kristal yapı belirlenir. Piklerdeki şiddetlerin, dar ve keskin olması, kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelir [17,18].

Bragg yasasında iki nokta gözden kaçırılmamalıdır. Bunlardan birincisi, gelen demet, yansıtan düzlemin normali ve difraksiyon demeti her zaman aynı düzlemdir. İkincisi, difraksiyon demeti ile gelen demet arasındaki açı daima 2θ 'dır (Şekil 4.2). Bu açı difraksiyon açısı olarak adlandırılır [16].



Şekil 4.2 Difraksiyon açısı [19]

4.3. Elde Edilen İnce Filmlerin X-ışını Kırınım Spektrumları

ZnO ve IZO filmlerinin x-ışını kırınım spektrumları Rigaku Rint 2200 serisi X-Ray Diffractometer model x-ışınları kırınım cihazında 1,5405 Å dalga boylu CuK_α ışını kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ sınır değerlerinde incelenmiştir. Bu spektrumların incelenmesinden, filmlerin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir.

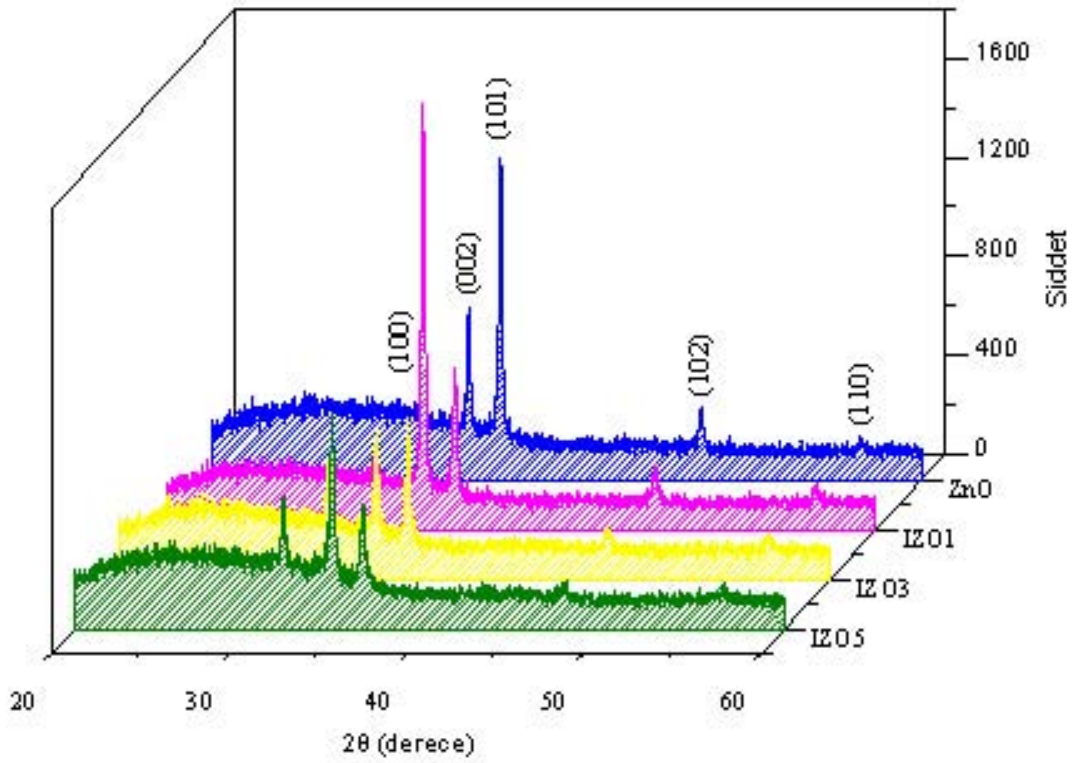
Spektrum üzerindeki piklerin şiddetlerine, yarı pik genişliklerine ve zemin (background) şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir. İyi bir kristalleşme seviyesine sahip malzemenin XRD spektrumu (X-ışını Kırınım Spektrumu), şiddeti minimum olan bir zemin üzerinde bulunan yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan piklere sahiptir. Eğer zemin şiddeti yüksek, yarı pik genişlikleri geniş ve pik şiddetleri düşük ise kristalleşme seviyesinin kötü olduğu söylenebilir. Spektrum üzerinde zemin şiddetinin yüksek olması düşük şiddete sahip pikleri görüntülenemeyecek hale getirir [25].

Filmlerin kırınım spektrumları incelendiğinde pik şiddetleri ve genişlikleri filmler arasında farklılıklar ortaya çıkarmaktadır. Şiddetleri büyük ve genişlikleri dar olan piklerde kristallerime iyi, şiddetleri küçük ve genişlikleri büyük olan piklerde kristallenmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir. Bu çalışmada elde edilen ZnO ve IZO filmlerinin x-ışını kırınım spektrumlarında, piklerin üzerinde parantez içinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri belirtilmiştir.

ZnO ve IZO filmlerinin x-ışını kırınım spektrumlarından elde edilen filmlerin JCPDS kartlarına göre hekzagonal yapıda ZnO [23] oldukları belirlenmiştir.

Genel olarak, taban sıcaklığı, katkı konsantrasyonu ve başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu elde edilen filmlerin yapısında önemli bir etkiye sahiptir. Şekil 4.2' de elde edilen ZnO ve IZO ince filmlerinin x-ışını kırınım spektrumları görülmektedir. Yani, görülen piklerin hekzagonal yapıdaki ZnO filmlerine ait olduğu polikristal yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 4.2' ye baktığımızda (101) doğrultusunda tercihli bir yönelmeye sahiptir. İkincil mevcut pikler (100), (002), (102) ve (110)' dir. Elde edilen kırınım spektrumlarında farklı şiddet ve genişliklere sahip çeşitli piklere ait 2θ ve d -değerleri Çizelge 4.1' de verilmektedir. Buna göre, $2\theta=36,241^\circ$ ile gönderilen pik en şiddetli piktir.

IZO1 ince filmi için, tercihli yönelme (002) olmuştur. Katkısız filmden katkıya geçerken tercihli yönelmedeki değişimin yapıya sonradan katılan indiyum atomundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çizelge 4.1’ de verilen kırınım spektrumlarında farklı şiddet ve genişliklere sahip çeşitli piklerden (002) doğrultusunda $2\theta=34,460^\circ$ ile gönderilen pik en şiddetli piktir.



Şekil 4.3. Elde edilen ince filmlerin x-ışınları kırınım spektrumları

IZO3 ince filmi için yine Şekil 4.2’ ye baktığımızda, en büyük pikin katkısız ZnO daki gibi (101) de ve ikinci büyük pikin katkısız ZnO daki gibi (002) doğrultusunda olduğu görülmektedir. Çizelge 4.1’ de verilen kırınım spektrumunda farklı şiddet ve genişliklere sahip çeşitli piklerden (101) doğrultusunda $2\theta=36,180^\circ$ ile gönderilen pik en şiddetli piktir.

IZO5 ince filminin tercihli yönelmesi (002) düzleminindedir. Çizelge 4.1’ de verilen kırınım spektrumunda farklı şiddet ve genişliklere sahip çeşitli piklerden (002) doğrultusunda $2\theta=34,520^\circ$ ile gönderilen pik en şiddetli piktir.

IZO1 ve IZO5 ince filmleri (002) tercihli yönelmesine sahiptir. Düşük indiyum katkı oranlarında pikler şiddetli ve keskindir. Bu da kristallenmenin daha iyi olduğu anlamına gelmektedir. Fakat yüksek indiyum katkı oranlarında piklerin şiddetleri zayıflamakta ve pikler daha yayvanlaşmaktadır. Yani kristallenmelerinde iyi olmamakta ve yapı gittikçe kendi özelliğini kaybetmeye başlamaktadır. Başka bir deyişle, amorf özellik göstermektedir diyebiliriz. IZO filmleri için elde edilen x-ışını kırınım spektrumlarında indiyum ya da onun oksitlerine ait bir pike rastlanmamıştır.

Çizelge 4.1. Elde edilen ince filmlerin 2θ ve d -değerleri.

	ZnO		IZO1		IZO3		IZO5	
(hkl)	2θ	$d(\text{Å})$	2θ	$d(\text{Å})$	2θ	$d(\text{Å})$	2θ	$d(\text{Å})$
(100)	31,799	2,8118	31,780	2,8135	31,701	2,8203	31,919	2,8015
(002)	34,460	2,6005	34,460	2,6005	34,420	2,6034	34,680	2,5845
(101)	36,241	2,4767	36,280	2,4741	36,180	2,4807	36,399	2,4663
(102)	47,522	1,9118	47,579	1,9096	47,440	1,9149	47,641	1,9073
(110)	56,542	1,6263	56,618	1,6243	56,439	1,6285	-	-

4.4 Örgü Sabitleri, Tanecik Boyutu ve Yapılanma Katsayısı

X-ışınları kırınım desenlerine göre elde edilen ZnO ve IZO ince filmleri hekzagonal yapıya sahip polikristaldir. Örgü sabitleri hekzagonal ZnO filmi için JCPDS standart datalarına [30] göre $a=3,24982\text{Å}$ ve $c=5,20661\text{Å}$ olarak verilir. Hekzagonal yapılar için a ve c örgü sabitleri analitik metot kullanılarak

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

ifadesi ile hesaplanır.

Çizelge 4.2. Elde edilen ince filmler için hesaplanan a ve c örgü sabitleri

	ZnO [37,14]	IZO1 [37]	IZO3 [14]	IZO5
a (Å)	3,24679	3,24875	3,25660	3,23489
c (Å)	5,20100	5,20100	5,20680	5,16900

Pek çok katı malzemenin mikroyapıları, birçok taneden meydana gelir. Tane, içerisinde atom dizilimlerinin özdeş olduğu malzemenin bir kısmıdır. Buna karşın atomların yönelimi veya kristal yapısı, her komşu tane için farklıdır. Tanelerin büyüklüklerinin ve yönelimlerinin; malzemenin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Tane sınırları, aynı kristal yapısı içinde fakat değişik doğrultulardaki kristal bölgeleri birbirinden ayıran ve atomların düzgün yerleşmediği yüzeysel kusurlardır. Tane boyutunun küçülmesi tane sayısının ve tane sınırlarının artmasına sebep olur. Bu durumda, herhangi bir çizgisel kusur, bir tane sınırı ile karşılaşmadan önce kısa bir mesafe hareket eder. Böylece malzemenin sertliği ve dayanımı artar [20].

Polikristal yapılar birden fazla faz içerebilir. Bu durumda polikristal yapının özelliği doğal olarak her fazın tek başına sahip olduğu özelliğe ve bu fazların polikristal yapı içinde bulunuş şekline bağlı olacaktır. Her fazın tanelerinin boyutu, mükemmelliği ve yönü diğer fazlardaki tanelerinkinden farklıdır.

Ticari metallerde ve alaşımlarda karşılaşılan tane büyüklükleri 10^{-1} - 10^{-4} cm aralığındadır. Bu sınırlar oldukça uç değerleri gösterir. Tipik değerler ise 10^{-2} - 10^{-3} cm aralığında kalırlar [21].

Kristal tanelerinden birinin boyutu 10^{-5} cm den daha küçük olursa, genellikle tanecik (grain) terimi kullanılır. Bu büyüklükteki kristaller Debye halkalarının genişlemesine sebep olur. Scherrer formülü ile genişleme miktarı,

$$G = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.3)$$

ile verilir. Burada B maksimum şiddetli pikin radyan olarak yarı pik genişliği, G tanecik boyutu, θ Bragg açısı ve λ kullanılan ışının dalgaboyudur [22].

Elde edilen ZnO, IZO1, IZO3 ve IZO5 filmleri için tanecik boyutları sırasıyla 35,80 nm, 35,62 nm, 31,30 nm ve 30,90 nm olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi indiyum katkısı arttıkça tanecik boyutu da azalmaktadır.

Elde edilen filmlerin tercihli yönelimleri belirlemek amacıyla yapılanma katsayısı ($TC(hkl)$) için aşağıda verilen ifade kullanılmıştır [11]

$$TC(hkl) = \frac{I'(hkl) / I'_o(hkl)}{N^{-1} \sum I'(hkl) / I'_o(hkl)} \quad (4.4)$$

Burada; N ; yansima sayısını, $I'_o(hkl)$, (hkl) düzleminin standart şiddetini ve $I'(hkl)$ ise aynı düzlemin gözlenen şiddetini ifade eder. Tercihli bir yönelme için $TC(hkl)$ değeri birden büyük olmalıdır

Elde edilen filmler için bağıl pik şiddetleri ve yapılanma katsayıları Çizelge 4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Elde edilen ince filmlerin bağıl pik şiddetleri (I' / I'_o) ve yapılanma katsayı değerleri ($TC(hkl)$)

	ZnO [37,14]		IZO1 [37]		IZO3 [14]		IZO5	
(hkl)	I'/I'_o	$TC(hkl)$	I'/I'_o	$TC(hkl)$	I'/I'_o	$TC(hkl)$	I'/I'_o	$TC(hkl)$
(100)	15,2	0,43	10	0,32	45,9	0,87	39,1	0,77
(002)	44,2	1,24	100	3,19	86,3	1,63	100	1,97
(101)	100	2,81	32,8	1,05	100	1,89	54,3	1,07
(102)	14,3	0,40	9,9	0,32	18,1	0,34	9,7	0,19
(110)	4,4	0,12	3,9	0,12	13,8	0,26	-	-

5. OPTİK METOT

5.1. Giriş

Bir materyale gelen elektromagnetik dalganın materyalde bulunan elektriksel yükler ile etkileşmesi sonucunda enerji kaybına uğraması absorpsiyon olarak adlandırılır. Bu enerji kaybı materyalin atomları tarafından kullanılır. Yarıiletkenlerin bant aralıklarını belirlemek için en yaygın şekilde kullanılan metot optik absorpsiyon metodudur. Absorpsiyon işleminde enerjisi belli bir foton, bir elektronu düşük enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır.

Kalınlığı x olan bir materyal üzerine gelen I_0 şiddetindeki bir ışın ile materyali geçen ışın şiddeti I arasında,

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.1)$$

bağıntısı vardır. Burada; I_0 materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddetini; I , x kalınlıklı materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddetini; α , lineer absorpsiyon katsayısını göstermektedir.

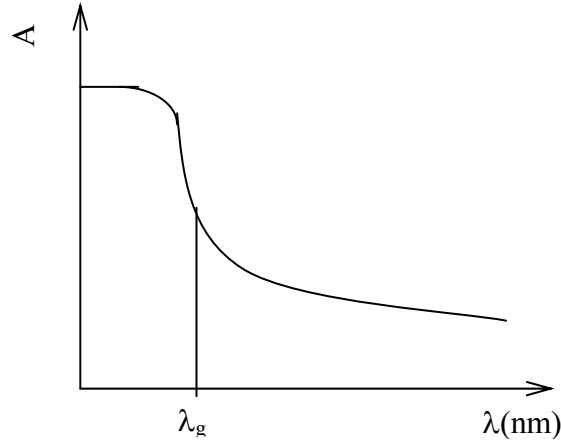
Lineer absorpsiyon katsayısı α , elektromagnetik dalganın dalgaboyuna ve materyale bağlıdır. Denklem (5.1)'den görüldüğü gibi lineer absorpsiyon katsayısı büyüdükçe materyali geçen ışın şiddeti de o derece azalacaktır [26].

5.2. Temel Absorpsiyon Olayı

Yarıiletkenlerde en önemli absorpsiyon olayı, bir elektronun bir foton soğurarak valans bandından iletim bandına geçmesiyle oluşur. Dolayısıyla bu olay, temel absorpsiyon olayı olarak adlandırılır. Temel absorpsiyon, absorpsiyonda hızlı bir artış olarak kendini gösterir ve bu yarıiletkenin enerji aralığının belirlenmesinde kullanılır [27].

Temel absorpsiyon olayında bir elektron, materyale gelen ışın demetinden bir foton absorplayarak valans bandından iletim bandına geçer. Bu geçiş sonucunda valans bandında bir hol oluşur. Bu geçişin gerçekleşmesi için materyal

üzerine düşen foton enerjisinin, en az yarıiletken materyalin yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden daha büyük olması gerekir.



Şekil 5.1. Yarıiletkenlerde gelen ışığın dalga boyuna karşı absorpsiyon grafiği [28]

Bu nedenle gelen fotonun frekansı ν ,

$$\nu \geq E_g / h' \quad \text{veya} \quad \nu \geq \nu_0 \quad (5.2)$$

olmalıdır. $\nu_0 \geq E_g / h$ frekansı absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır. Burada; E_g , yasak enerji aralığı; c , ışık hızıdır.

Bir yarıiletken için temel absorpsiyon spektrumu (Şekil 5.1) λ_g ($\lambda_g = h' c_{ışık} / E_g$) dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren absorpsiyonda sürekli bir artış gözlenir ve λ_g sonra bir denge değerine ulaşır.

Yarıiletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel absorpsiyon sınırı olarak adlandırılır.

Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon sınırında direkt ve indirekt olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

5.2.1 Direkt bant geçişi

Direkt bant geçişinde, yarı iletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde ise geçişler

direkt olmaktadır ($\Delta k = 0$). Yarıiletkende E_i , ilk durum ve E_f , son durum enerji seviyesi ise,

$$E_f = h' \nu - E_i \quad (5.3)$$

ile verilmektedir.

Parabolik bantlarda,

$$E_f - E_g = \frac{(h')^2 k^2}{2m_e^*} \quad (5.4)$$

ve

$$E_i = \frac{(h')^2 k^2}{2m_h^*} \quad (5.5)$$

ile verilir. Burada; m_e^* , elektronun etkin kütlesi; m_h^* , holün etkin kütesini göstermektedir. Denklem (5.4) ve denklem (5.5)'i denklem (5.3)'te yerine yazarsak,

$$h' \nu - E_g = \frac{h'^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5.6)$$

bağıntısı elde edilir. Direkt geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmazsa absorpsiyon katsayısı α , gelen fotonun enerjisine [28].

$$\alpha (h' \nu) = A^* (h' \nu - E_g)^m \quad (5.7)$$

ifadesiyle bağlıdır. Burada A^* sabiti,

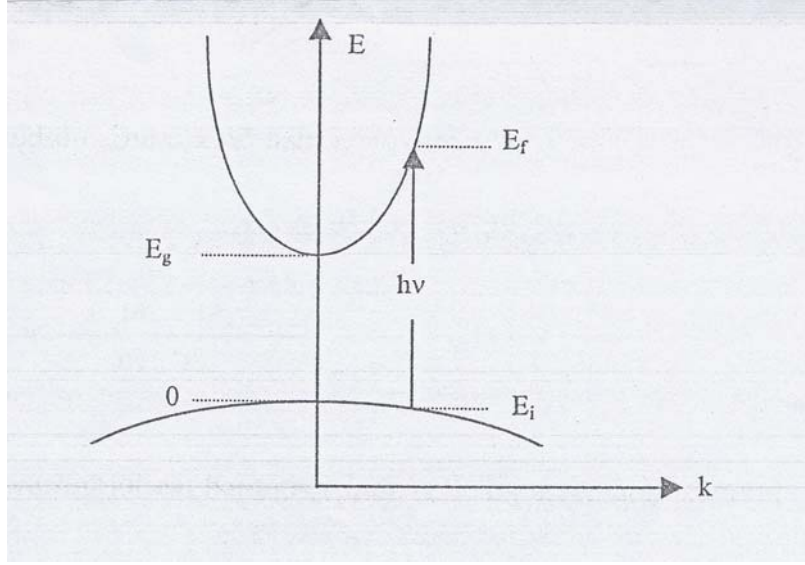
$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{n c h^2 m_e^*} \quad (5.8)$$

bağıntısı ile verilir. Direkt bant geçişinde α ile $h' \nu$ arasındaki bağıntı,

$$\alpha h' \nu \sim (h' \nu - E_g)^m \quad (5.9)$$

ile verilir. Burada; m , 1/2 (izinli geçiş) veya 3/2 (izinsiz geçiş) değerlerini alabilen bir sabittir.

Ayrıca denklem (5.9)'da $\alpha h' \nu$ 'yü sıfır yapan değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerini vermektedir [28 , 29].



Şekil 5.2. Bir yarıiletkenin direkt bant geçişinin şematik gösterimi [30]

5.2.2. İndirekt bant geçişi

İndirekt bant geçişinde, yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerine karşılık gelmiyorlarsa ($\Delta k \neq 0$), geçişler indirekt olarak adlandırılır .

İndirekt geçişlerde enerji korunur fakat momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya absorpsiyonu gereklidir. Bu iki geçiş,

$$h' \nu_e = E_f - E_i - E_p \quad (\text{Fonon emisyonu durumunda}) \quad (5.10)$$

$$h' \nu_a = E_f - E_i + E_p \quad (\text{Fonon absorpsiyonu durumunda}) \quad (5.11)$$

ile verilir. Burada; E_p fonon enerjisidir; fonon emisyonu durumunda); fonon absorpsiyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı $h' \nu > E_g - E_p$ için,

$$\alpha_e(h' \nu) = \frac{A(h' \nu - E_g + E_p)^m}{\exp\left[-\frac{E_p}{k_B T'}\right]} \quad (5.12)$$

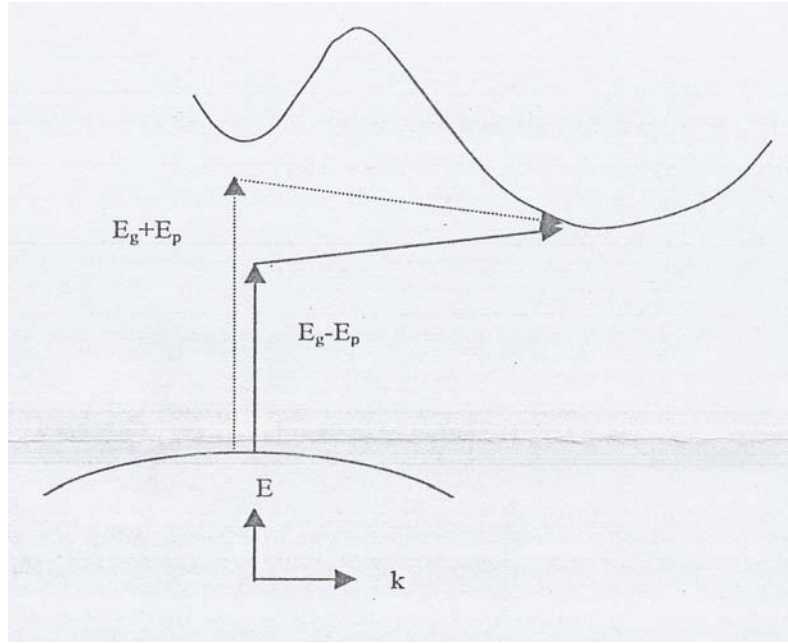
ile verilir. Fonon emisyonlu geçiş için absorpsiyon katsayısı $h' \nu > E_g + E_p$ için,

$$\alpha_e(h' \nu) = \frac{A(h' \nu - E_g - E_p)^m}{1 - \exp\left[-\frac{E_p}{k_B T'}\right]} \quad (5.13)$$

ile verilir. Hem fonon emisyonu hem de fonon absorpsiyonu olduğu zaman α ile ν arasındaki bağıntı,

$$\alpha(h\nu) \approx \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^m}{\exp\left[-\frac{E_p}{k_B T'}\right]} + \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^m}{1 - \exp\left[-\frac{E_p}{k_B T'}\right]} \quad (5.14)$$

ile verilir. Burada; m indirekt bant geçişli bir yarıiletken için 2 (izinli geçiş) veya 3 (izinsiz geçiş) değerlerini alabilen bir sabiti göstermektedir [30, 31].



Şekil 5.3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişinin şematik gösterimi [30]

5.3. Optik Sabitler

Üzerine ışın gönderilen madde bir yarıiletken ise fotonlar malzeme ile etkileşerek absorpsiyon, kırılma, yansıma ve geçirme gibi bir çok optik olaylar meydana gelir.

Malzeme üzerine gönderilen fotonun enerjisi elektronu iletim bandına çıkaramayacak kadar azsa, malzeme fotonu soğuramaz ve malzeme foton için saydam davranır. Bu olaya ışını geçirme yani transmittans (geçirgenlik) denir ve T ile gösterilir. Malzemenin absorpsiyon katsayısı [32]

$$\alpha = 2.303 \frac{\log(1/T)}{x} \quad (5.15)$$

eşitliği ile verilir. Bir fotonun absorplanması veya geçirilmesi fotonun enerjisine, yarıiletkenin yasak enerji aralığına ve atomların veya molekül gruplarının dizilişine bağlıdır.

Geçirgenlik numuneyi geçen ışının şiddetinin numuneye gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanır ve

$$T=I/I_0 \quad (5.16)$$

eşitliği ile verilir. Geçirgenlik ve absorbans arasındaki ilişki ise

$$A=-\log T \quad (5.17)$$

eşitliği ile verilir. Numunenin absorpsiyon spektrumundan

$$T=10^{-A} \quad (5.18)$$

eşitliği ile geçirgenliği bulunabilir ve dalga boyuna karşı grafiği çizilebilir.

Malzeme ile fotonun bir etkileşmesi de yansıma (yani reflektans) dır. Yansıma malzeme yüzeyinden yansıyan ışının şiddetinin malzeme yüzeyine gelen ışının şiddetine oranı olarak tanımlanır ve R_y ile gösterilir. Malzeme yüzeyi düz ve gelen fotonların enerjisi yasak enerji aralığından düşükse gelen fotonların bir kısmı yüzeyden yansıtılır. Malzeme üzerine gönderilen ışının, absorplanma, geçirilme ve yansıtılma süreci Şekil 5.4' te gösterilmiştir [33].

Şekil 5.4'ten de görüldüğü gibi malzemeyi geçen ışının şiddeti $I = (1 - R_y)^2 I_0 e^{-\alpha x}$ ile gösterilmiştir. Geçirgenlik, absorbans ve yansıma katsayısı arasındaki bağıntı ise

$$T=(1-R_y)^2 e^{-A} \quad (5.19)$$

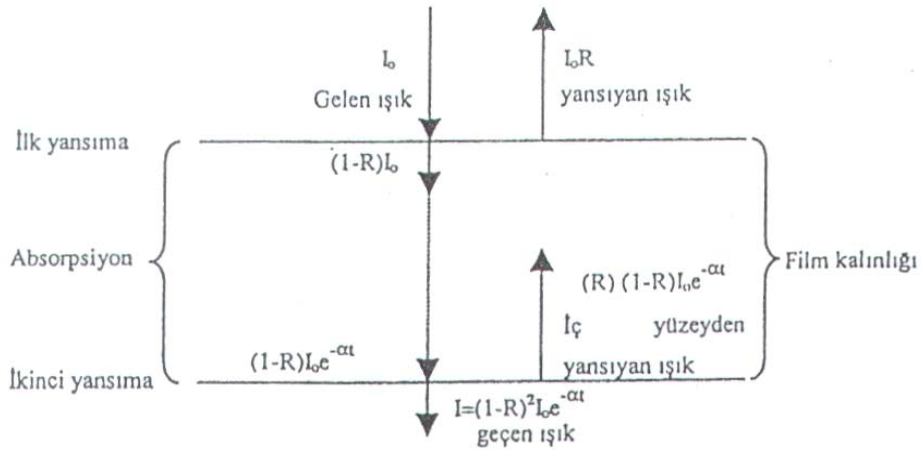
eşitliği ile verilir. Eşitlik (5-19)'dan faydalanılarak,

$$R_y=1-\sqrt{10^{-A} e^A} \quad (5.20)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik bize absorbans ölçümünden faydalanılarak yansıma katsayısının bulunması olanağını verir. Absorpsiyon katsayısının yansıma katsayısı R_y ve geçirgenlik katsayısı T ye bağımlılığı

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{(1-R_y)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R_y)^4}{4T^2} + R_y^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (5.21)$$

eşitliği verilir [34].



Şekil 5.4. Işının materyale dik gelmesi durumunda soğurulma, geçirilme ve yansım süreci [35]

Işının malzeme ile etkileşmesinden birisi de kırılmadır. Kırılma ışının malzemeye dik gelmediği durumlarda malzemenin içine geçerken, veya daha genel anlamda ışının ortam değiştirirken yön değiştirmesidir. Yarıiletken bir malzeme için kompleks kırılma indisi (n')

$$n' = n - i k \quad (5.22)$$

eşitliği ile verilir. Burada n kırılma indisinin gerçel kısmı olup,

$$n = \frac{1 + R_y}{1 - R_y} + \sqrt{\frac{4R_y}{(1 - R)^2} - k^2} \quad (5.23)$$

eşitliği ile verilir. k ise, kırılma indisinin sanal kısmı olup

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (5.24)$$

eşitliği ifade edilir ve sönüm katsayısı denir [36].

Malzemenin kırılma indisi dalga boyunun bir fonksiyonudur. Yüksek kırılma indisine sahip malzemeler daha fazla yansıtma özelliğine sahiptirler. Atom numarası arttığında elektron sayısı da artacağından ve kutuplaşma çoğalacağından fotonlar daha fazla etkilenir ve daha fazla kırılmaya uğrarlar. Bu nedenle malzemenin kırılma indisi ve dielektrik sabiti arasında bir ilişki vardır.

Bir malzeme için kompleks dielektrik sabiti (ϵ)

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (5.25)$$

eşitliği ile verilebilir. Burada; ε_1 dielektrik sabitinin gerçel kısmı, ε_2 ise sanal kısmı olup,

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{ve} \quad (5.26)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (5.27)$$

eşitlikleri ile verilmektedir [37].

Malzemenin dielektrik sabiti doğrudan ölçülemez. Doğrudan ancak optik ölçümlerle yansımaya katsayısı R_y , kırılma indis n ve sönüm katsayısı k ölçülebilir. Dielektrik sabiti ve kırılma indisi arasında ise,

$$n = \sqrt{\varepsilon} \quad (5.28)$$

ilişkisi bulunmaktadır.

5.4. Urbach Parametresi

Yapılan birçok çalışmalar göstermiştir ki bir yarıiletkenin optik absorpsiyonu yasak enerji aralığında düzgün ve çok hızlı şekilde artmamaktadır. Fakat bir çok materyallerde optik absorpsiyon spektrumu normal olması gereken sınırın yakınlığında başlar. Bunun sebebi band sarkmalarıdır. Bant kıyısındaki sarkmalar kristal veya amorf yapıların hepsinde bulunabilir. Bu sarkmaların oluşmasında etkili ve başrol oynayan sebep statik gerilme ve bozukluklardır. Bunun yanı sıra dinamik bir etkisi olan sıcaklık değişiminin de etkisi vardır. Dinamik veya statik etkiler ister kristal ister amorf yapılar olsun, hepsinde oluşur ve bu etkilerin absorpsiyon katsayısına bağımlılığının olduğu bilinmektedir. Urbach kuralı dinamik ve statik etkiler altında

$$\alpha(h\nu, T') = \alpha_o e^{\left(\frac{h\nu + T'}{E_o + T'_o}\right)} \quad (5.29)$$

eşitliği ile verilir. Burada; α_o absorpsiyonun başladığı andaki absorpsiyon katsayısını, T' sıcaklığı, E_U sarkan bant genişliğini (Urbach parametresini) ifade etmektedir.

Etkisi az olan dinamik etkiler ihmal edilirse, statik etki altında Urbach kuralı

$$\alpha(h\nu) = \alpha_o e^{h\nu/E_U} \quad (5.30)$$

eşitliği ile verilir. Urbach parametresi E_U

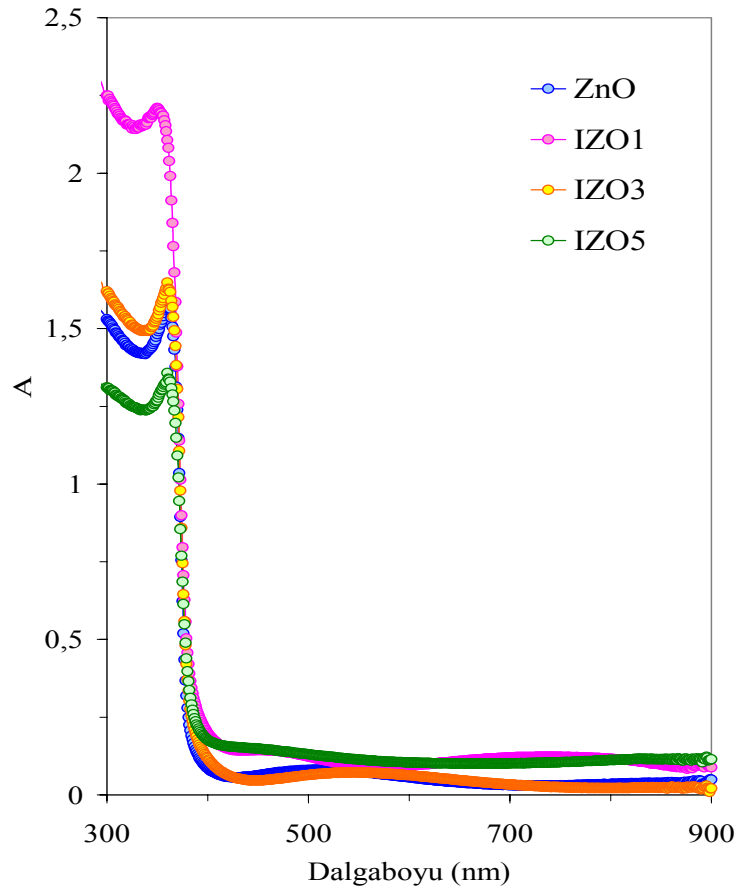
$$E_U = \left(\frac{\partial \ln(\alpha)}{\partial \ln(h\nu)} \right)^{-1} \quad (5.31)$$

eşitliği ile verilir [36] .

Herhangi bir yarıiletkende, kristalde veya amorf yapıda bant sarkmaları enerji bant aralığında daralmalara, bu da absorpsiyon spektrumunda artmalara sebep olur.

5.5. Elde Edilen İnce Filmlerin Temel Absorpsiyon Spektrumları

Elde edilen ince filmlerin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumları 200nm ile 900nm arasında tarama bölgesi olan Shimadzu UV-2450 PC UV-VIS Spektrofotometre cihazından elde edilmiştir.

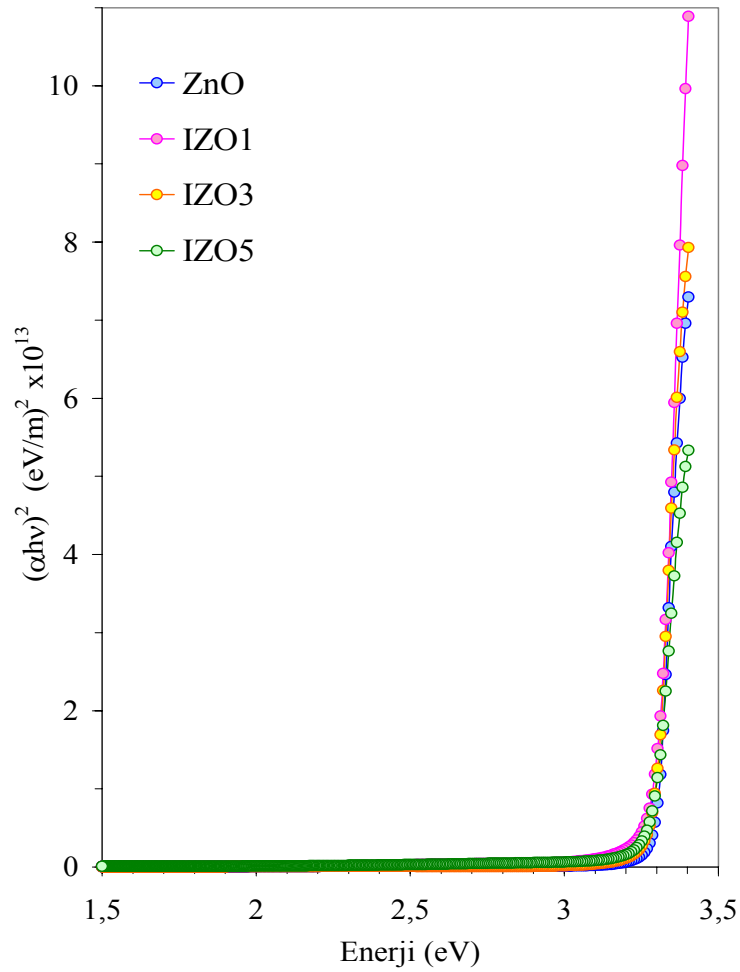


Şekil 5.5. Elde edilen ince filmlerin absorpsiyon spektrumları

Şekil 5.5' te elde edilen ince filmlerin absorpsiyon spektrumları görülmektedir. ZnO ve IZO için absorpsiyon değerlerinde yaklaşık 380 nm' de hızlı bir artış görülmektedir. Grafikten IZO1 filminin absorpsiyonunun en fazla değer aldığını görüyoruz. Ama katkı oranı arttıkça absorpsiyonun azaldığı görülmektedir.

5.6. Elde Edilen İnce Filmlerin Yasak Enerji Aralıkları ve Urbach Enerjileri

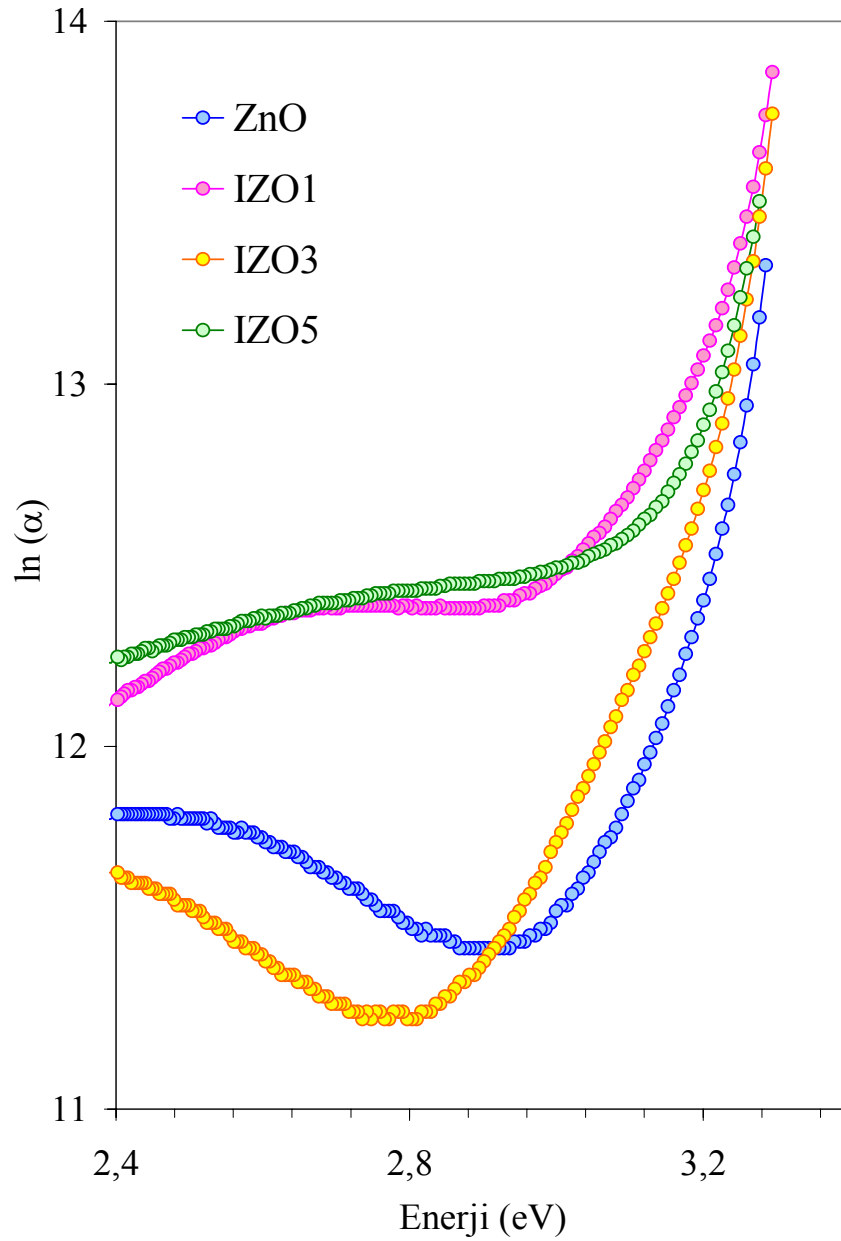
Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının belirlenmesinde kullanılan çeşitli metotlar vardır. Bu band aralığının en iyi değerleri iki yolla, (i) optik absorpsiyon ile (ii) sıcaklığa bağlı iletkenliğin analizinden elde edilir. Optik absorpsiyon metodu, yarıiletkenlerin band aralığının belirlenmesinin yanısıra band yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılır. ZnO ve IZO filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde optik absorpsiyon metodu kullanılmıştır.



Şekil 5.6. Elde edilen ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği

Elde edilen filmler için Şekil 5.6.'daki grafikler extrapole edilerek, yasak enerji aralıkları bulunmuş ve bulunan değerler Çizelge 5.1' de verilmiştir. Buna göre indiyum katkısı ZnO ince filminin optik band aralığında çok küçük bir değişime sebep olmaktadır.

Urbach parametrelerinin hesabı için ise, Şekil 5.7' deki gibi $\ln(\alpha) \sim h' \nu$ grafiği çizilmiştir. Denklem (5.31) den yararlanılarak hesaplanan Urbach parametreleri Çizelge 5.1' de verilmiştir.



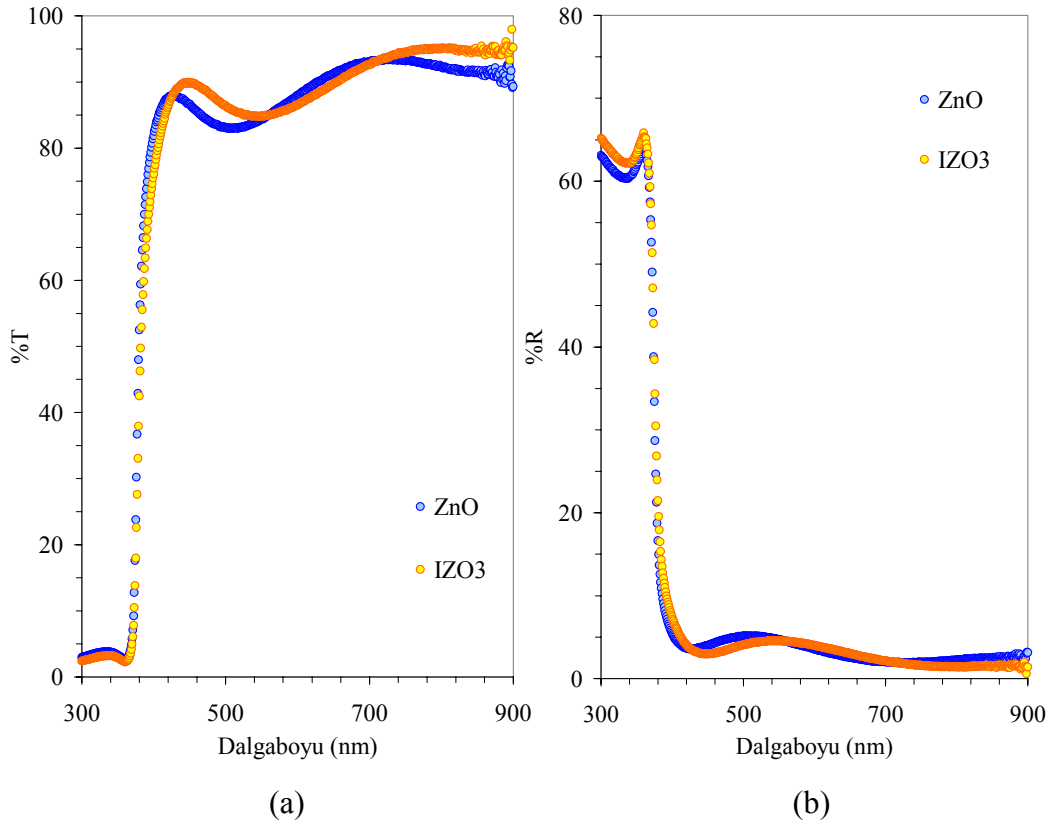
Şekil 5.7. Elde edilen filmlerin Urbach grafikleri

Çizelge 5.1. Elde edilen ince filmlerin yasak enerji aralıkları (E_g) ve Urbach parametreleri (E_U)

	ZnO [37, 38]	IZO1 [37]	IZO3 [38]	IZO5
E_g (eV)	3,29	3,30	3,30	3,28
E_U (meV)	87	82	87	104

5.6. Elde Edilen İnce Filmlerin Optik Sabitleri

Elde edilen filmlerden ZnO ve IZO3 filmlerinin daha saydam olması nedeniyle burada sadece bu iki filmin geçirgenlik ve yansımaya spektrumları verilmiştir (Şekil 5.8a-b).



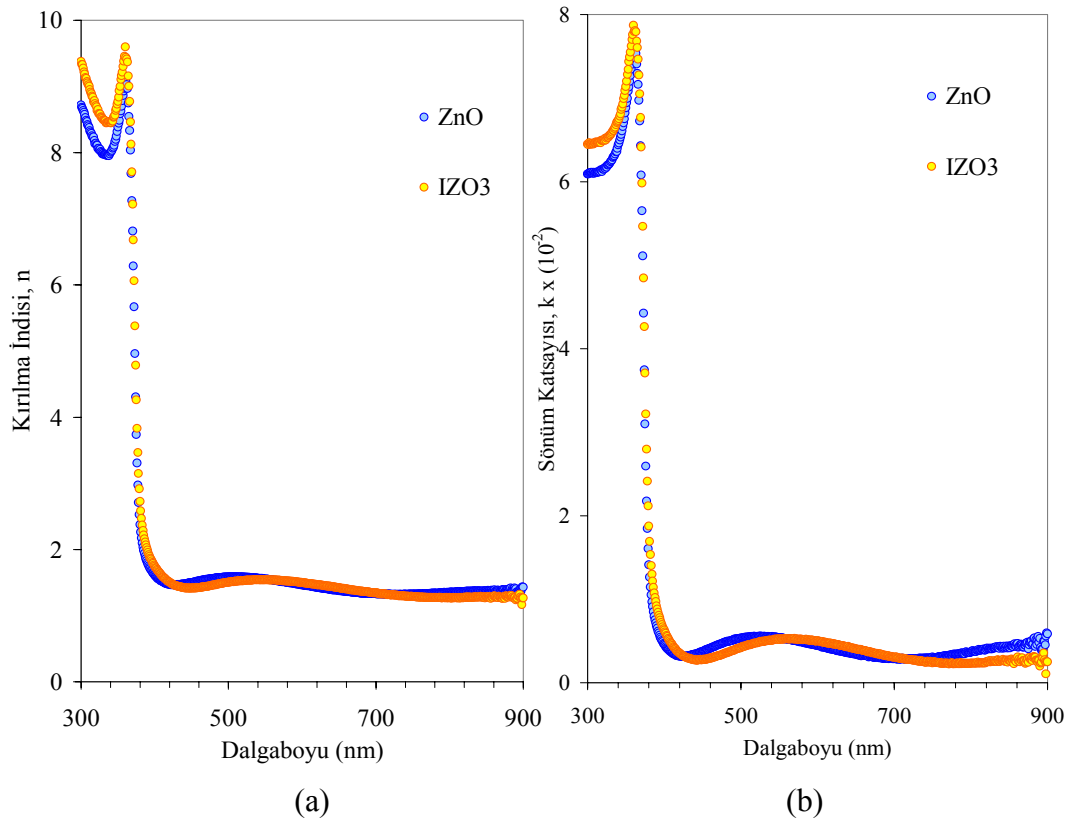
Şekil 5.8. ZnO ve IZO3 ince filmlerinin (a) %Geçirgenlik (T') ve (b) %Yansımaya spektrumları

Yaklaşık 380 nm'den sonra geçirgenlik hızlı bir artış, yansımada ise hızlı bir azalış söz konusudur. 400-800 nm dalgaboyu aralığındaki ortalama geçirgenlik değerleri, ZnO filmi için %88,82 iken, IZO3 filmi için biraz artarak %89,36 değerine yükselmiştir.

Yansıma kısa dalga boyuna doğru kaydıkça artmıştır. Bunun nedeni fotonların enerjisinin artışıdan dolayı, fotonların elektron, atomlar veya kristal molekülleriyle daha fazla etkileşmeleri ve geri yansıtılmalarıdır. Yapıya indiyum katılmasıyla yansıması az da olsa arttığı gözlenmiştir.

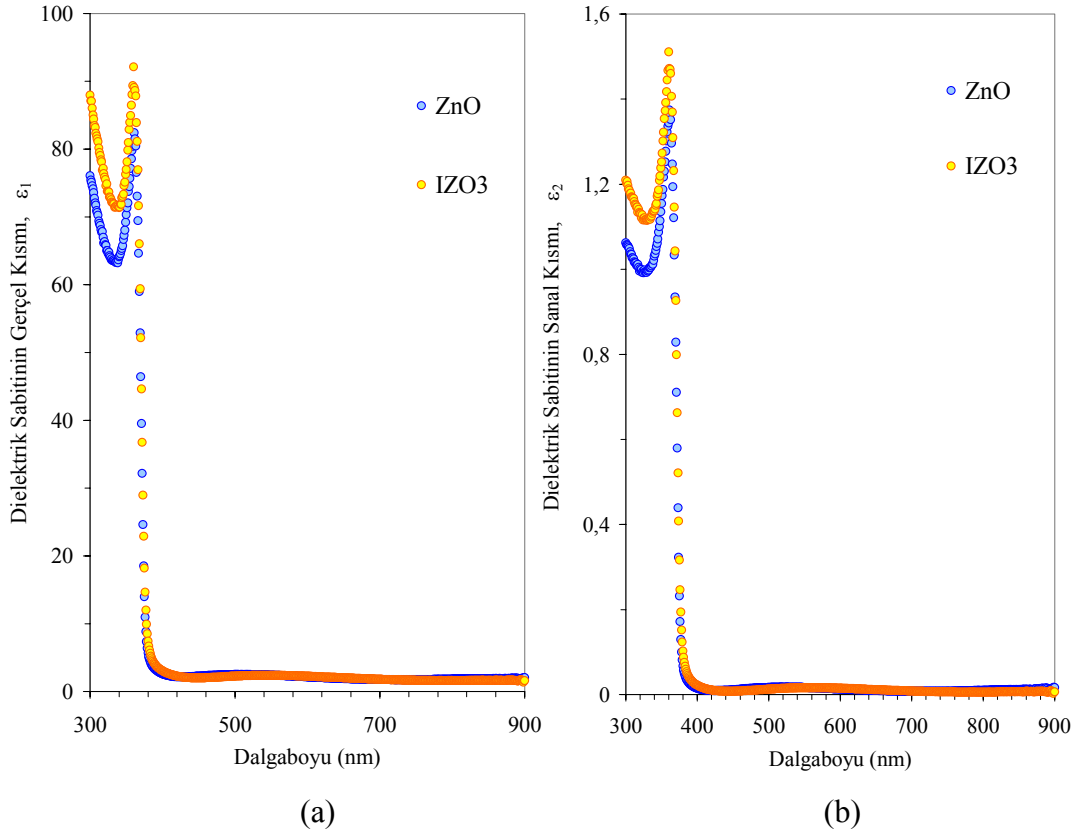
Geçirgenlik ve yansıma spektrumlarından yararlanılarak, optik sabitler hesaplanabilir. (5.23) eşitliğinden yararlanılarak kırılma indisi n , (5.24) eşitliğinden yararlanılarak sönüm katsayısı k , (5.26) eşitliğinden yararlanılarak dielektrik sabitinin gerçel kısmı ϵ_1 ve (5.27) eşitliğinden yararlanılarak da dielektrik sabitinin sanal kısmı ϵ_2 hesaplanabilir.

Hesaplanan bu optik sabitlerin dalgaboyuna karşı grafikleri Şekil 5.9 ve Şekil 5.10' da verilmiştir.



Şekil 5.9. ZnO ve IZO3 ince filmlerinin dalgaboyuna karşı (a) kırılma indisi ve (b) sönüm katsayısı grafikleri

Gelen fotonun dalga boyu azaldıkça (yani fotonun enerjisi arttıkça) sönüm katsayısının ve kırılma indisinin arttığı görülmektedir. Bunun nedeni, gelen fotonun enerjisinin artmasından dolayı elektronlarla daha fazla etkileşmesindedir. Ayrıca indiyum katkılı olduğunda sönümlenmenin ve kırılma indisinin çok az arttığı görülmektedir.



Şekil 5.10. ZnO ve IZO3 ince filmlerinin dalgaboyuna karşı (a) ϵ_1 ve (b) ϵ_2 grafikleri

Dielektrik sabiti kırılma indisine bağlı bir niceliktir ve yalıtkanlığın bir ölçüsüdür. Kırılma indisinin azalan dalgaboyuna göre hızlı artışı, aynı şekilde dielektrik sabitinin de artışına neden olmaktadır. İndiyum katkılanması dielektrik sabitini az miktarda arttırmaktadır.

6. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

6.1. Giriş

Yarıiletkenler için Ohm yasası,

$$V = \left(\frac{L}{\sigma S} \right) I_k = \left(\frac{\rho L}{S} \right) I_k = I_k R \quad (6.1)$$

ile verilir. Burada L iletkenin uzunluğu ve S kesittir. Direnç, yarıiletkenin geometrisinin yanısıra öz direncin veya iletkenliğin bir fonksiyonudur.

Metallerin aksine, yarıiletkenler sıcak bir ortamda, soğukta olduklarından daha iletkenlerdir. Metallerde olduğu gibi, yarıiletkenlerin iletkenlikleri elektronların yer değiştirmeleri nedeniyle; bu hal onları iyonik iletkenlerden ayırır. Bununla beraber yarıiletkenlerin öz dirençleri sıcaklık arttıkça azalır. Şu halde bunların öz dirençlerinin sıcaklık ile değişim katsayısı metallerinkinden on defa daha büyüktür. Sıcaklık yükseldiği zaman öz direncin küçülmesi, yarıiletkenleri metallerden ayıran bir özelliktir.

6.2. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik

Yarıiletkenlerde elektronların ve hollerin oluşturduğu akım yoğunluğu, kendi yükleriyle hızlarının çarpımına eşittir. \vec{E} elektrik alanı uygulanan bir yarıiletkende elektronların ve hollerin oluşturduğu toplam akım yoğunluğu \vec{J} ,

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = -en_e \vec{v}_e + ep \vec{v}_h \quad (6.2)$$

bağıntısı ile verilir. Burada; $-e$, n_e , \vec{v}_e sırasıyla, elektron yükünü, yoğunluğunu ve sürüklenme hızını; $+e$, p , \vec{v}_h sırasıyla hol yükünü, yoğunluğunu ve sürüklenme hızını göstermektedir [13]. Buna göre holler elektrik alanla aynı yönde hareket ederlerken elektronlar elektrik alanın tersi yönünde hareket ederler.

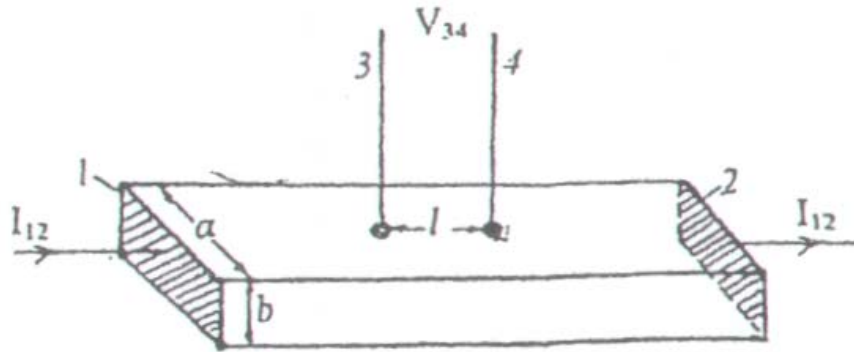
6.3. Prob Metotları ile Özdirenç Ölçülmesi

Yarıiletken malzemelerin özdirenç ölçümleri için en çok iki problu, dört problu ve Wan der Pauw metotları kullanılmaktadır. Örnekten akım geçerken, belirli bir bölgede elektrik potansiyel farkı ölçümleri bu metotların temelidir.

İki problu metot ölçümleri için örneklerin şekli tam belirli olmalıdır. Dört-problu ve Wan der Pauw metotlarında kullanılan örneklerin şekli serbest olabilir.

İki-problu metotta kullanılan örnekler düzgün dikdörtgen geometrik şeklinde ve sabit kesit alana sahip olmalıdırlar. Örneğin iki karşı kenar yüzeylerine akım için kullanılan 1 ve 2 omik kontaklar bulunmaktadır (Şekil 6.1).

Gerilim ölçümleri (V_{34}) için, akım çizgileri üzerine, 3 ve 4 küçük alanlı, birbirinden l uzaklıkta omik kontaklar yapılmaktadır.



Şekil 6.1. İki-problu metotla özdirenç ölçme devresi [40]

Homojen olan örnekte özdirenç değeri şu şekilde verilir.

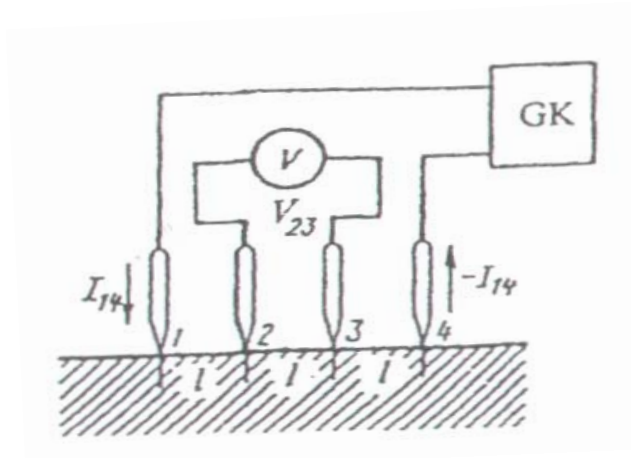
$$\rho = \frac{S V_{34}}{\lambda I_{k12}} \quad (6.3)$$

Burada I_{k12} , 1 ve 2 kontaklarından geçen sabit akım, V_{34} , 3 ve 4 kontakları (probları) arası oluşan gerilim, $S=ab$ akımın yönüne dik olan örneğin kesit alanı, λ ise, 3 ve 4 gerilim probları arası uzaklıktır.

Özdirenç ölçümlerinde, kontakların direncinin etkisini ortadan kaldırmak için, yüksek iç dirençli ($R > 10^8$ Ohm) voltmetreler kullanılmaktadır.

Dört problu metot, yarıiletkenlerin özdirenç ölçümlerinde en çok kullanılan metottur. Örnek şeklinin düzgünlüğüne ve kontakların tam omikliğine bu metotta gerek bulunmamaktadır. Dört-problu metodu kullanmak için, örneğin en az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutları, kontaklar sisteminin boyutlarından daha büyük olmalıdır.

Bu ölçümlerde küçük alanlı dört kontak, örneğin düzlemsel yüzeyinde yerleşmektedir (Şekil 6.2).



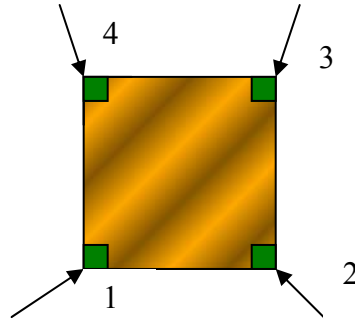
Şekil 6.2. Dört-problu metoduyla özdirenç ölçme devresi (GK güç kaynağıdır) [40]

İki dış (1 ve 4) kontaktan akım (I_{k14}) geçirilir ve iki iç (2 ve 3) kontak arasında gerilim (V_{23}) ölçülür. Birbirinden eşit uzaklıkta (λ) yerleşen dört kontak sistemi kullanıldığında, örneğin özdirenci

$$\rho = 2\pi \lambda \frac{V_{23}}{I_{k14}} \quad (6.4)$$

formülü ile hesaplanabilir. Dört problu metotla özdirenç ölçümleri için kullanılan elektrik devre çok basittir (Şekil 6.2). Elektrik güç kaynağından akım 1 ve 4 kontaklarından geçirilmek 2 ve 3 kontakların arasındaki gerilim yüksek iç dirençli ($R > 10^8$ Ohm) voltmetre ile ölçülmektedir. Ölçümler, örneğin ısınmaması için, düşük akımlarda (μA -mA) gerçekleşmektedir. Dört-problu metodu ile silisyum kristalinin özdirenci (10^{-3} - 10^4 Ohm \cdot cm) \pm %5 hata ile ölçülebilir.

Van der Pauw metodu, serbest formlu düzlemsel plaka şeklindeki örneklerin öz direnç ölçümlerinde geniş olarak kullanılmaktadır. Bu ölçümler için, örnek kenarının dört noktasında omik kontaklar yapılır (Şekil 6.3).



Şekil 6.3. Van der Pauw metoduyla öz direnç ölçümünde kontakların yerleştirilmesi[40]

Önce 1 ve 4 kontaklarından akım (I_{k14}) geçirilir, 2 ve 3 kontakları arası gerilim farkı (V_{23}) ölçülür, ve aşağıdaki formülle direnç (R_1) hesaplanır.

$$R_1 = \frac{V_{23}}{I_{k14}} \quad (6.5)$$

Daha sonra, 1 ve 2 kontaklarından akım (I_{12}) geçirilir, 3 ve 4 kontakları arası gerilim farkı (V_{34}) ölçülür, ve R_2 direnci

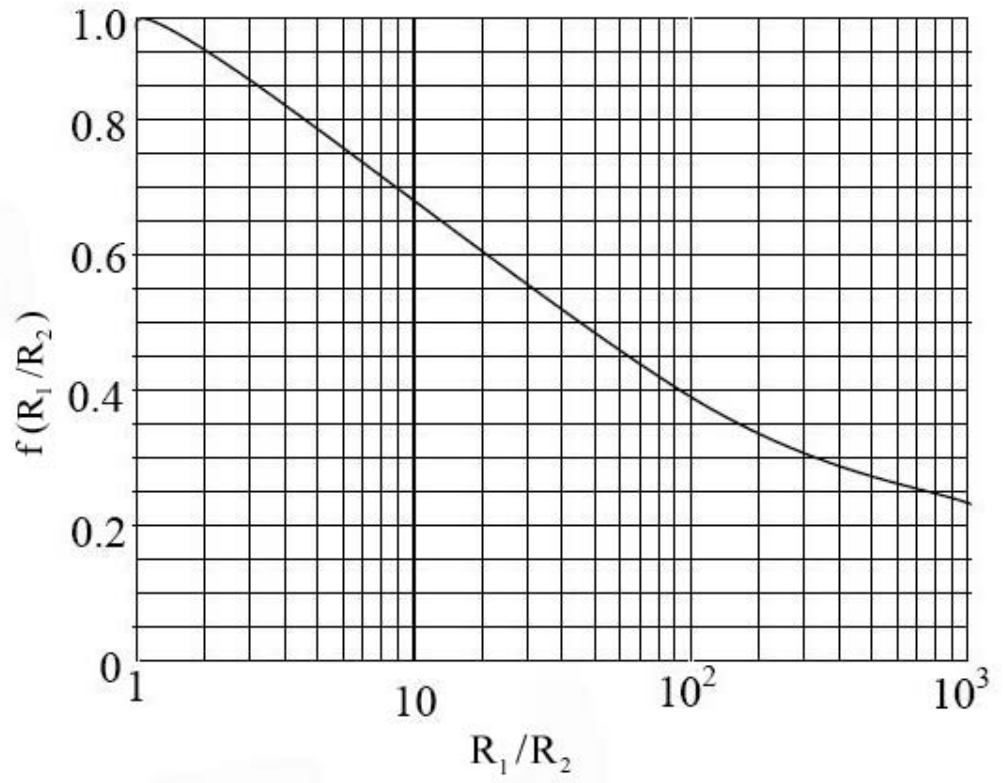
$$R_2 = \frac{V_{34}}{I_{k12}} \quad (6.6)$$

eşitliğinden bulunur.

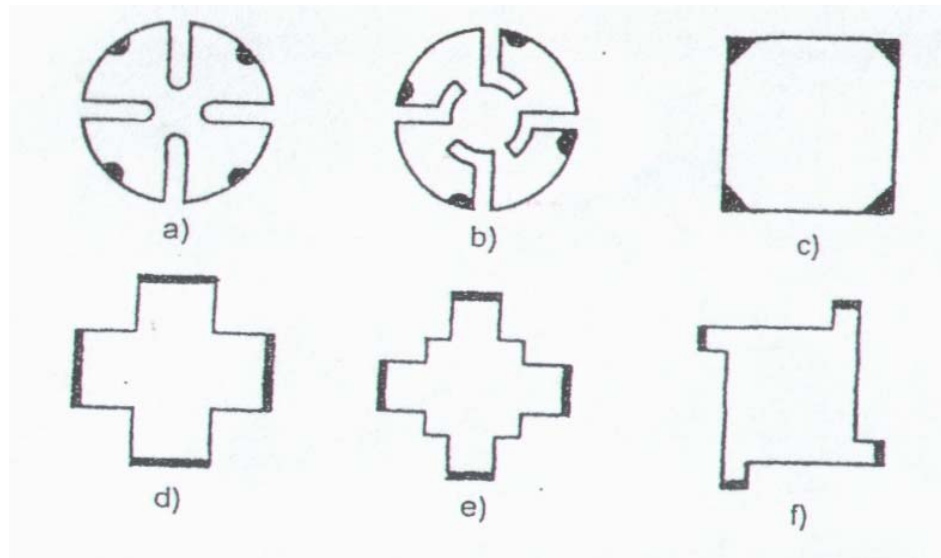
Van der Pauw metodunun teorisine göre, direncin bu iki değeri ve örneğin öz direnci arasındaki ilişki

$$\rho = \frac{\pi t}{\lambda n 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (6.7)$$

ile verilir. Burada t örneğin kalınlığı, $f(R_1/R_2)$ düzeltme fonksiyonudur. R_1 ve R_2 dirençlerin oranı ile bağlı olan düzeltme fonksiyonunun grafiği Şekil 6.4' te gösterilmektedir.



Şekil 6.4. $f(R_1/R_2)$ düzeltme fonksiyonunun grafiği [11]



Şekil 6.5. Van der Pauw metodu ile öz direnç ölçümlerinde kullanılan örneklerin geometrik formları [26]

R_1/R_2 oranının birden çok az ($\pm \%10$) farklı olduğu durumda, bu metotla örneklerin öz direnci yüksek doğrulukla ölçülmektedir. Kontakların alanı büyüktür ve örneğin kenar yüzeyinden düzlem yüzeyine yayıldığı durumda, öz direnç ölçü hataları artmaktadır. Bu hataların sebeplerini ortadan kaldırmak veya azaltmak için, özel geometrik formlu örnekler kullanılmaktadır (Şekil 6.5). Elde edilen filmlerin üzerine Şekil 6.5.c' deki formda kontaklar gümüş boya ile yapılmıştır.

6.4. Elde Edilen İnce Filmlerin Van der Pauw Metodu ile Öz direnç Ölçümü

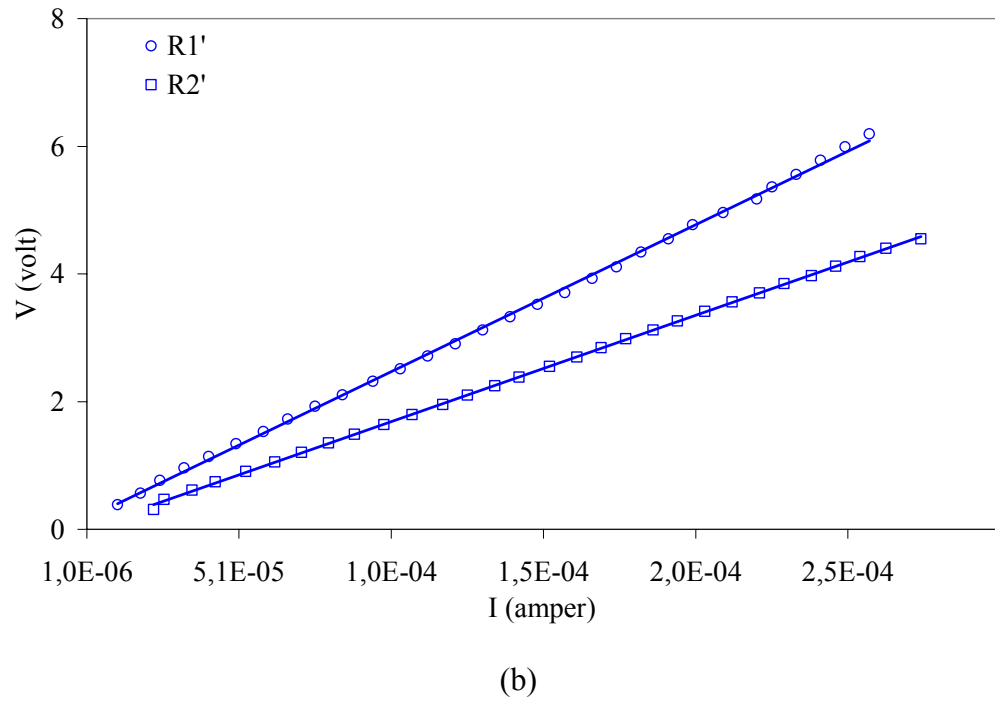
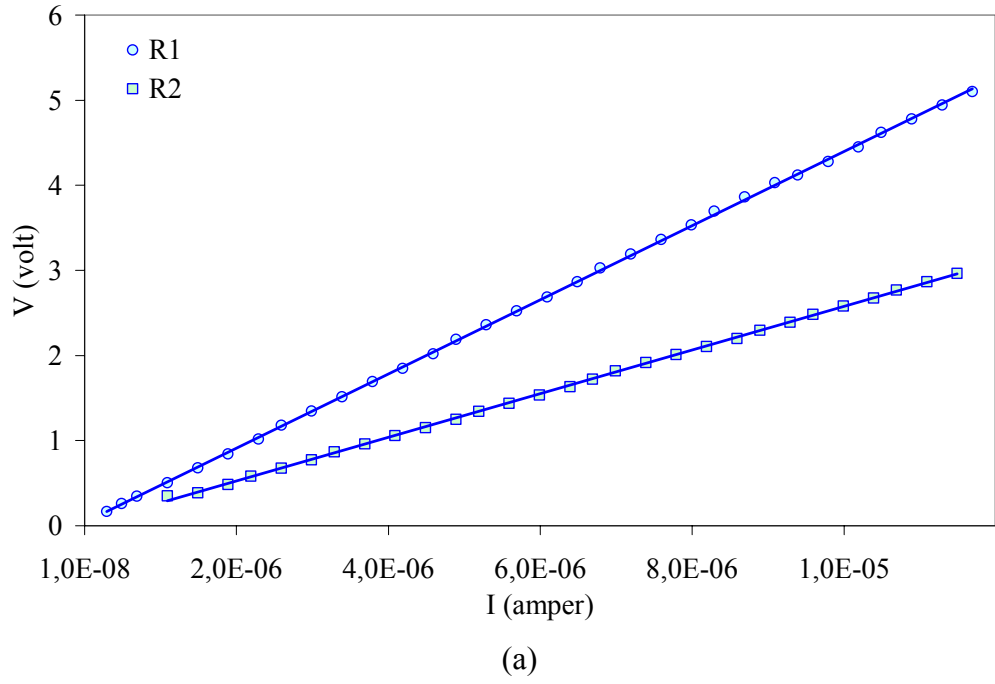
Van der Pauw tekniği, serbest formlu düzlemsel levha şeklindeki malzemelerin öz direnç ölçümlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu ölçümler için numunenin kenarının dört noktasına omik kontaklar yapılır. Bu çalışmada, 1x1cm boyutlarındaki cam taban üzerine hazırlanan filmlerin üzerine kontaklar gümüş boya ile yapılmıştır.

Elektriksel iletkenlik değerleri ZnO ve IZO3 yarıiletken ince filmleri için karanlık ve aydınlık ortamlar için Van der Pauw metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Aydınlık ortam UV lambası (Black-Ray non-UV Semiconductor inspection lamb Model B) ile sağlanmıştır. Kullanılan lambasının şiddeti 100W ve dalgaboyu ise 254 nm' dir.

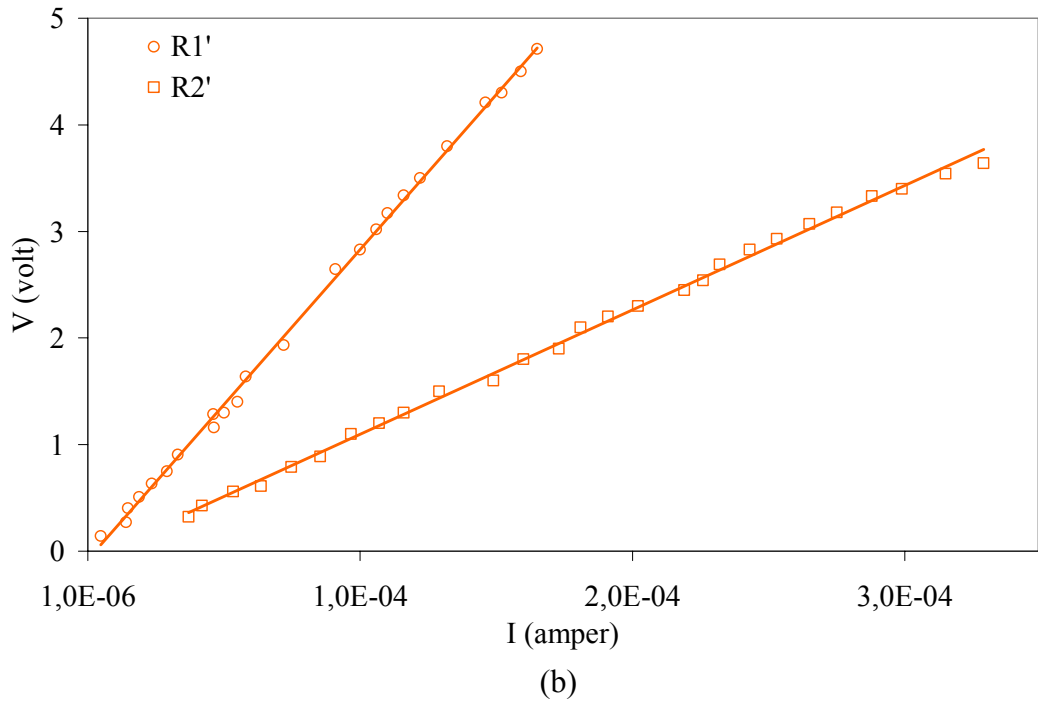
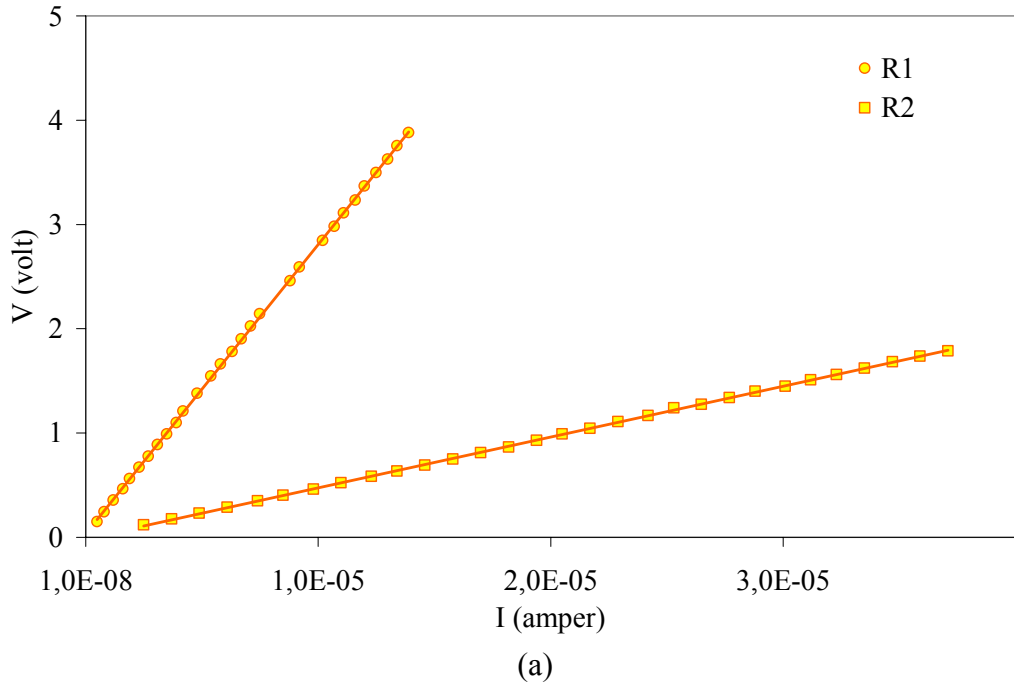
Yapılan dört kontak yardımıyla, iki farklı akım-voltaj grafiği çizilerek, direnç değerleri bu grafikten Ohm Yasası ile hesaplanır. Karanlık ortamdaki R_1 ve R_2 direnç değerleri; aydınlık ortamdaki R_1' ve R_2' değerlerinin hesaplandığı akım-voltaj grafikleri ZnO ince filmi için Şekil 6.6.a-b' de ve IZO ince filmi için de Şekil 6.7.a-b' de verilmiştir. Hesaplanan tüm direnç değerleri ise Çizelge 6.1' de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Elde edilen ZnO ve IZO3 filmlerinin karanlık ve aydınlık ortamlardaki direnç değerleri

	ZnO		IZO3	
Karanlıkta	R_1 (ohm)	R_2 (ohm)	R_1 (ohm)	R_2 (ohm)
	435651	256307	277436	48695
Aydınlıkta	R_1' (ohm)	R_2' (ohm)	R_1' (ohm)	R_2' (ohm)
	23013	16665	29102	11662



Şekil 6.6. Katkısız ZnO ince filminin (a) karanlık ortamda, (b) aydınlık ortamda akım-voltaj grafiği



Şekil 6.7. IZO3 ince filminin (a) karanlık ortamda, (b) aydınlık ortamda akım-voltaj grafiği

Van der Pauw metoduna göre öz direnç hesabı denklem (6.7) ye göre yapılmış ve Çizelge 6.2' de verilmiştir.

Çizelge 6.2. ZnO ve IZO3 filmlerinin karanlık ve aydınlık ortamlardaki özdirenç ve elektriksel iletkenlik değerleri [38]

	Karanlık ortam		Aydınlık ortam	
	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
ZnO	30,72	0,03	1,78	0,56
IZO3	11,71	0,09	1,66	0,60

Oldukça yüksek bir serbest taşıyıcı yoğunluğuna sahip ZnO yarıiletkenine indiyum katkılanması, taşıyıcı konsantrasyonunda ilave bir artışa sebep olacaktır. Çinko atomları, oksijen boşlukları ve indiyum katkısı örgü içersine serbest elektron sağlayacaklardır. Dolayısıyla ZnO'e indiyum katkılanması ile iletkenlikte bir artış beklemek doğaldır. Nitekim Çizelge 6.2' den de görüldüğü üzere, aydınlık ortam ZnO filminin elektriksel iletkenliğini ~17 kat, indiyum katkısı ise ZnO yarıiletken ince filminin karanlık ortamdaki iletkenliğini üç kat arttırmıştır.

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, püskürtme yöntemi kullanılarak 450 °C taban sıcaklığında katkısız ZnO, IZO1, IZO3 ve IZO5 filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Doğada ucuz elde edilmesinden dolayı ve zehirsiz olmasından dolayı ZnO tercih sebebi olmalıdır. Püskürtme metodunun kullanılmasının nedeni düşük maliyette olmasındadır.

ZnO ve In katkılı ZnO filmlerinin kalınlıkları tartı yöntemiyle bulunmuş ve kalınlıklarının yaklaşık 600 nm olduğu hesaplanmıştır.

Katkı konsantrasyonu elde edilen filmlerin yapısında önemli bir etkiye sahiptir. ZnO' e indiyum katkılanması ile birlikte kristal (101) yönünden (002) tercihli yönelimine doğru bir kayma göstermiştir. Bu tercihli yönelimdeki değişim yapıya sonradan katılan indiyum atomundan kaynaklanmaktadır.

ZnO ve IZO filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak, geçirgenlik ve yansıma spektrumları elde edilmiştir. Ayrıca, yasak enerji aralıkları optik metot kullanılarak hesaplanmıştır. Bu spektrumlar yardımıyla da kırılma indisi, sönüm katsayısı ve dielektrik sabiti gibi optik sabitleri tespit edilmiştir.

Elde edilen absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak ZnO ve IZO filmlerinin $(\alpha h' \nu)^2 - h' \nu$ değişim grafiğinden yararlanılarak filmlerin direk bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ZnO ve IZO ince filmlerinin yasak enerji aralıklarının 3,28 eV ile 3,30 eV arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar literatürdeki değerler ile uyum içindedir. ZnO filmlerine indiyum katkılanması bu filmlerin yasak enerji aralıklarında önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır.

Malzemenin kırılma indisi ve dielektrik sabiti arasında bir ilişki vardır. Kırılma indisi, sönümlenme katsayısı ve dielektri sabitleri elde edilen ZnO ve IZO3 filmlerinde kısa dalgaboylarında artış göstermiştir. ZnO filmine indiyum katılmasıyla optik sabitlerin çok az da olsa arttığı gözlenmiştir.

Akımı ZnO' daki serbest yükler oluşturmaktadır. Oldukça yüksek bir serbest taşıyıcı yoğunluğuna sahip ZnO filmine indiyum katkılanması, taşıyıcı

konsantrasyonunda ilave bir artışa sebep olacaktır. Çinko atomları, oksijen boşlukları ve indiyum katkısı örgü içersine serbest elektron sağlayacaklardır. Dolayısıyla ZnO' e indiyum katkılanması ile iletkenlikte bir artış ve buna bağlı olarak da özdirençte bir düşüş beklemek doğaldır. Optimum katkılama ile minimum özdirenç, yani maksimum iletkenlik elde edilir. Optimum katkılamanın aşılması durumunda film yapısı içersinde istenmeyen yapılar oluşabilir. Çinko oksit içine indiyum katkılıandığında taşıyıcı konsantrasyonu artmakta, bu da iletkenliğin artıp direncin azalmasına neden olmaktadır.

Sonuç olarak, IZO3 filminin hem elektriksel hem de optik özellikleri bakımından iletken uygulamalarında katkısız ZnO filmine tercih edilebileceği söylenebilir. Yani, özellikle IZO3 filminin hem daha yüksek geçirgenliğe hem de iletkenliğe sahip olmasından dolayı fotovoltaik güneş pillerinde pencere materyali olarak kullanılabilceğinin uygun olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kamerski, L.L., *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*, Academic press, 1980.
- [2] Tyagi, M.S., *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*, John Wiley and Sons,1991. 4. MOLLER,H.J., *Semiconductor FOR Solar Cells*, Arctech House, Inc., 1993.
- [3] Durak.Z. ve Kabakçioğlu D., *CdS Filmlerin Elektriksel ve Optik Özellikleri* 1999.
- [4] Kittel, C., *Katıhal Fizikine Giriş*, (Çev. B. Karaoğlu), Güven, İstanbul, Türkiye, 1996.
- [5] Mckelvey, D.A., *Semiconductor Physics and Devices*, Harper and Row press., New York 1966.
- [6] Omar, M.A., *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley publishing Company Inc., Menlo Park, California, 1975.
- [7] Nunes, P., Fernandes, B., Fortunato, E., Vilarinho, P. ve Martins, R., *Performances Presented by Zinc Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis*, Thin Solid Films, **337**, 176-179, 1999.
- [8] Catlow, C.R.A., *Defects and Disorder in Crystalline and Amorphous Solids*, Klumer Academic publishers, 1991.
- [9] Feng, Z.C., *Semiconductor Interface, Microstructures and Device*, IOP Publihing Ltd., 1993.
- [10] Deker, M., *Encyclopedia of Chemical Proccessinng and Design*, Inc., 1988.
- [11] Akkoyunlu, O., *Çinko Oksit Yarıiletken Birleşimin Elektriksel ve Optik Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2000.
- [12] Rudden, M. N. ve Wilson, J., *Elements of Solid State Physics*, School of Physics, Newcastle Upon Tyne Polytechnic, 1980.
- [13] Wasa, K. ve Hayakava, S., *Handbook of Sputtering Deposition Technology*, Noyes Publication, 1992.

- [14] Demirci, B. ve Ilıcan, S., *X-ray Diffraction Studies of Non-Doped And Indium-Doped Zinc Thin Films, II. Ulusal Kristalografi Toplantısı*, Kayseri, 2006.
- [15] Snyder, R.L., *Characterisation of Materials*, VCH Publishers, New York, A.B.D., 251-356, 1992.
- [16] Durlu, T.N., *Katıhal Fiziğine Giriş, Bilim yayınları*, Ankara, 1992.
- [17] Messaoudi, C., Sayah, D. ve Lefdil, M.A., *Transparent Conducting Undoped and Indium-Doped Zinc Oxide Films Properties of Fluorine-doped ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis*, *Thin Solid Films*, **333**, 196-202, 1998.
- [18] Major, S., Banerje, A. ve Chopra, K.L., *Highly Transparent and Conducting Indium-Doped Zinc Oxide Films by Spray Pyrolysis*, *Thin Solid Films*, **108**, 333-340, 1983.
- [19] Anonim, "The Bragg Law", University of Cambridge, 2006, <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/x-ray-diffraction/bragg.php>
- [20] Askeland, D.R., *Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri*, (Çev. M. Erdoğan), Cut 2, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti., Ankara, 712 s., 1998.
- [21] Onaran, K., *Malzeme Bilimi*, 4. bs., İstanbul Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul, 368 s., 1993.
- [22] Afify, H.H., Momtaz, R.S., Badawy, W.A. and Nasser, S.A., *Some physical properties of fluorine-doped SnO₂ films prepared by spray pyrolysis*, *Journal of Materials in Electronics*, **2**, 4045, 1991.
- [23] *Joint Committee On Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File Card No: 361451.*
- [24] Nasser, S.A., Afifty, H.H., El-Hakim, S.A., ve Zayed, M.K., "Structural and physical properties of sprayed copper-zinc oxide films, *Thin Solid Films*," **315**, 327-335, 1998.
- [25] Cullity, B.D., *X-ışınlarının difraksiyonu*, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 546 s., 1966.
- [26] Tang, Z., K., G. Wong, K.L. P. YU, P., Kawasaki, M., Ohtomo, A., Koınuma, H., Segawa, Y., *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270, 1998.

- [27] Cho, S., Ma, J., Kim, Y., Sun, Y., Wong, G.K.L., Ketterson, J.B, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 271, 1999.
- [28] Pankove, J.I., *Optical Process in Semicobductors*, Princeton Press., New Jersey, 1971.
- [29] Mott, N.F. ve Davis, E.A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Preess, London, 1971.
- [30] Krunks, M., Bijakina, O., Verema, T., Mikli, V. ve Mellikkok, E., "Structural nad optical properties of sprayed CuInS₂ films, *Thin Solid Films*," **338**, 125-130, 1999.
- [31] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., *Enstrümental Analiz İlkeleri*, (Çev. Kılıç, E., Köşeoğlu, F., Yılmaz, H.), Bilim yayınları, Ankara, 1998.
- [32] Natsume, Y., ve Sakata, H., *Electrical and optical properties of zinc oxide films post-annealing in H₂ after fabrication by sol-gel process*, *Materials Chemistry and Physics*, **78**, 170-176, 2002.
- [33] Bilgin, V., *ZnO Filmlerinin Elektrik Optik Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2003.
- [34] Ermandez, J.G., Gorley, P.M., Horles, P.P., Vartsabyuk, O.M. ve Vorobiev, Y.V., *X-Ray kinetic and optical properties of thin CuInS₂ films*, *Thin Solid Films*, **403-404**, 471-475, 2002.
- [35] Altıokka, B., *Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilen Zn İlaveli CuInS₂ Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2003.
- [36] Weinstein, I.A., Zatsopin, A.F. ve Kortov, V.S., *Effect of structural disorder and Urbach's rule in binary lead silicate glasses*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **279**, 77-87, 2001.
- [37] Demirci, B., Ilıcan, S., "Transparent n-type Conducting Indium-Doped ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis" The 61st Annual Congress of the Canadian Association of Physicists, Brock University, Canada, 2006.
- [38] Demirci, B., Ilıcan, S., *Çinko Oksit Yarıiletken İnce Filmlerinin Güneş Pili Özelliklerine İndiyum Katkısının Etkisi*, I. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2006.

- [39] Neaman, D.A., *Semiconductor Physics and Devices*, Irwin Book Team, 1997.
- [40] Caferov, T., *Yarıiletken Fiziği*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.